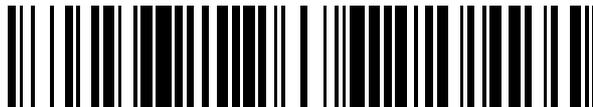


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 755**

51 Int. Cl.:
G01N 27/333 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04733772 .0**
- 96 Fecha de presentación: **19.05.2004**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1639325**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.03.2006**

54 Título: **Procedimiento para marcar un producto y procedimiento para identificarlo**

30 Prioridad:
02.07.2003 EP 03015010

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2012

73 Titular/es:
**SICPA HOLDING SA
AVENUE DE FLORISSANT 41
1008 PRILLY, CH**

72 Inventor/es:
**TILLER, Thomas;
MARGUERETTAZ, Xavier y
JAQUIER, Sylvain**

74 Agente/Representante:
Fàbrega Sabaté, Xavier

ES 2 376 755 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para marcar un producto y procedimiento para identificarlo

5 Campo de invención

10 La presente invención se refiere al marcado de productos comerciales a granel, para permitir la verificación de su naturaleza genuina y la ausencia de dilución de dichos productos. Describe un procedimiento para el marcado invisible en el producto, así como un medio y unos procedimientos de autenticación correspondientes que son especialmente adecuados para las auditorías *in situ*. Además, también se proporciona un procedimiento para la verificación de laboratorio precisa de los niveles de adulteración de dichos productos a granel marcados.

Antecedentes de la invención

15 En una economía global, que facilita la circulación transfronteriza de bienes comerciales, existe una necesidad cada vez mayor, desde la perspectiva de las autoridades fiscales y los propietarios de marcas, de procedimientos que permitan controlar la naturaleza genuina de la mercancía.

20 En el caso concreto de los productos a granel, como las bebidas alcohólicas destiladas, los perfumes, los preparados farmacéuticos, y similares, la mayor parte de la falsificación se lleva a cabo en realidad por sustitución o adulteración del contenido original, al tiempo que se reciclan los envases originales. Los productos a granel o materiales a granel, en general, se dividen en materiales sólidos o líquidos que son manejados en volumen o en peso.

25 Las soluciones de seguridad basadas en materiales (abiertas y encubiertas), incorporados en tintas y aplicados a través de diversos procesos de impresión, permiten distinguir de manera eficaz los envases auténticos de los falsificados. Sin embargo, un solo envase original no garantiza por sí mismo que el contenido del producto sea también auténtico.

30 La adulteración de productos, es decir, la "dilución" de un producto auténtico con un bajo grado de falsificación es de esta manera de especial preocupación. Por ejemplo, una bebida alcohólica destilada, por la que se han pagado impuestos, podría ser diluida posteriormente hasta cierto punto con un producto alcohólico "casero", fabricado sin pagar impuestos. Esa adulteración genera importantes pérdidas al Estado y también puede tener consecuencias para la salud pública, en caso de que el alcohol "casero" de mala calidad contenga grandes cantidades de metanol y/u otros contaminantes tóxicos.

35

Estado de la técnica

40 El marcado en el producto y la autenticación de los productos a granel es objeto de numerosas descripciones de la técnica anterior: US 5156653 describe el marcado de productos derivados del petróleo con tintes latentes (añadidos a nivel de partes por millón), que pueden ser revelados posteriormente a través de una reacción de coloración. US 5980593 describe el uso de marcadores fluorescentes latentes, US 5498808 el uso de ésteres de fluoresceína, todos para el mismo fin. También se ha descrito el uso de tintes incoloros que absorben o emiten en NIR como marcadores en US 5525516, US 5998211, US 5804447, US 5723338 y US 5843783.

45

Los procedimientos y colorantes propuestos en la citada técnica anterior, aunque adecuados para el marcado de productos derivados del petróleo, no son apropiados para su incorporación en productos para aplicaciones humanas, como bebidas alcohólicas, perfumes y preparados farmacéuticos, por varias razones:

- 50
- i) los productos no son solubles o no resisten químicamente en un ambiente en gran medida acuoso, como el proporcionado por los productos para aplicaciones humanas;
 - ii) los recipientes transparentes (botellas de vidrio, etc.) en los que suelen comercializarse tales productos no protegen el marcador orgánico lo suficiente de la fotodegradación; y
 - iii) la adición de marcadores a un alimento, fármaco o producto de perfume debe ser compatible con la salud pública y las prescripciones de los organismos reguladores como la FDA y/o la Oficina de la ATF, que no es el caso para la mayoría de las sustancias marcadoras citadas de la técnica anterior.
- 55

Los documentos US 5942444 y US 5776713 describen agentes biológicos marcadores, para ser detectados con un anticuerpo monoclonal específico. La tecnología también sufre, sin embargo, de determinadas limitaciones:

60

- a) el preparado de anticuerpos monoclonales como moléculas marcadoras específicas es costoso y lento, impidiendo un "cambio de código" rápido a un nuevo marcador y sistema de detección;
 - b) la cantidad de marcador que debe estar presente (p. ej., 20 ppm en el "agua de colonia" o el whisky) puede observarse con la ayuda de herramientas analíticas modernas como GC-MS y HPLC, y esto es lo más fácil ya que ambos procedimientos recomiendan que no deben estar presentes productos químicos similares en el producto aparte del marcador, es decir, que no debe haber ningún "bosque que oculte el
- 65

árbol";

c) el sistema de detección propuesto es sólo de naturaleza cualitativa, capaz de detectar la presencia de una falsificación o adulteración, sin la capacidad, no obstante, de cuantificar el grado de adulteración.

5 El documento US 20020048822 describe el marcado de un producto con una molécula marcadora que puede ser reducida u oxidada electroquímicamente. La presencia y la cantidad del marcador se determinan electroquímicamente con la ayuda de unos electrodos coulombimétricos o amperométricos. El procedimiento de autenticación preferente propuesto es la separación por cromatografía líquida (HPLC) acoplada a un detector electroquímico, que sin embargo no es adecuado como instrumento portátil de auditoría. El procedimiento también
10 recomienda que el producto debe estar libre de otros compuestos electroactivos, es decir, que no puede haber ningún "bosque que oculte el árbol".

Los documentos US 5981283 y US 5474937 describen el marcado de líquidos mediante compuestos isotópicos no radiactivos. El marcador es de naturaleza similar al producto a marcar y puede por tanto quedar perfectamente oculto. Además son necesarias sólo cantidades sub-ppm de marcadores, es decir, por lo general partes por billón (ppb). La autenticación se lleva a cabo mediante herramientas analíticas modernas, que comprenden una etapa de separación por cromatografía de gases (GC) o por espectroscopía de masas por electrospray (MS), seguida de una etapa de análisis clásico de fragmentación por espectroscopía de masas (MS). Sin embargo, incluso este enfoque adolece de limitaciones:

20 a) la adición deliberada de compuestos marcados isotópicamente en productos alimentarios o bebidas es cada vez menos tolerada por las autoridades reguladoras;
b) el costo de los compuestos isotópicos marcadores es bastante alto, aunque la elección de tales compuestos es casi ilimitada;
25 c) la autenticación, mediante GC-MS o MS-MS, de cantidades ppb de marcadores es lenta y requiere equipos de laboratorio costosos y personal de operaciones altamente cualificado, lo que la hace inadecuada para las auditorías *in situ* rápidas.

30 US 5849 590 describe un procedimiento de marcado de explosivos mediante compuestos iónicos de tierras raras.

Es un objeto de la presente invención superar las limitaciones de la técnica anterior, proporcionando un medio y unos procedimientos de marcado en el producto para productos a granel de marca o gravados que sean adecuados para aplicaciones humanas.

35 En particular, es un objeto de la presente invención proporcionar un medio y un procedimiento de marcado invisible para identificar la autenticidad y la naturaleza genuina de bebidas alcohólicas, perfumes, y preparados farmacéuticos, en el que los medios de marcado pueden ser fácilmente incorporados (por mezcla o por disolución) en dichos productos a granel, son resistentes al medio ambiente acuoso y a la luz, no modifican las propiedades (es decir, el gusto y el olfato) de los productos marcados, no tienen ningún impacto negativo sobre la salud del
40 consumidor y permiten una determinación cualitativa y cuantitativa del nivel de adulteración.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un procedimiento para identificar y evaluar de manera aproximada un producto correspondientemente marcado, que es especialmente adecuado para la inspección *in situ*, y que puede ser respaldado por análisis de laboratorio más precisos.

45 Estos objetos se resuelven según la característica de las reivindicaciones independientes.

Resumen de la invención

50 El medio y el procedimiento de marcado para identificar la autenticidad y la naturaleza genuina de la presente invención se aplica a los materiales a granel, lo que significa líquidos o sólidos divididos que se manejan por unidad de volumen o de peso. El procedimiento es especialmente adecuado para materiales a granel destinados a aplicaciones humanas, como alimentos y bebidas, preparados farmacéuticos, o productos cosméticos.

55 El procedimiento consiste en la incorporación de por lo menos un ion como marcador en el producto a marcar. El ion marcador o los iones marcadores para dichas aplicaciones tienen que ser: económicos, resistentes, de uso alimentario, naturales para no plantear problemas regulatorios, ocultados por iones naturales similares, y declinable en muchas claves o combinaciones de claves distintas.

60 El producto (material a granel) a marcar puede ser un líquido como una bebida alcohólica destilada o un agua de colonia, o un sólido, como un preparado farmacéutico o un producto cosmético. Los iones marcadores (o traza) se incorporan preferentemente a dicho material a granel por medio de una composición marcadora que los contiene en forma de sales apropiadas.

65 La invención se basa en la idea de que los compuestos, especialmente los compuestos iónicos que se utilizan para el marcado del producto se seleccionan preferentemente según una composición de un material que ya existe en la

naturaleza, es decir, agua de mar, dicho anión seleccionado del grupo que comprende fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, borato, carbonato, nitrato, fosfato, sulfato, selenato, dicho catión seleccionado del grupo de amonio(+), litio(+), sodio(+), potasio(+), rubidio(+), cesio(+), magnesio(2+), calcio(2+), estroncio(2+), bario(2+), hierro(2+/3+), cobalto(2+), níquel(2+), cobre(2+), y cinc(2+). Esto garantiza que no haya problemas regulatorios respecto al marcado, ya que el agua de mar es un entorno compatible con la salud humana y animal desde hace ya millones de años. Sin embargo, la adición o incorporación de tales compuestos y la concentración resultante tienen que cumplir con los diversos y numerosos requisitos legales en vigor para los alimentos, los fármacos, los cosméticos, etc. como por ejemplo las leyes y los reglamentos sobre el agua potable. La cantidad de composición marcadora y especialmente las concentraciones individuales de los iones incorporados en el producto o material marcado pueden mantenerse fácilmente a niveles no tóxicos en caso de que el producto o material marcado sea destinado al uso humano o animal.

[0020] En el contexto de la presente invención, el agua de mar estándar se define por tener los valores medios de composición enumerados en la Tabla 1 a continuación. La Tabla 1 se refiere a muestras de agua de mar tomadas del Pacífico Norte y con una salinidad del 3,5% y se toma del artículo de Yoshiyuki Nozaki en la Encyclopedia of Ocean Science, Vol. 6 (Eds.: S. A. Thorpe; J.H. Steele; K.K. Turekian, Academic Press, 2001).

Tabla 1: Concentraciones medias oceánicas estimadas de los elementos

Número Atómico	Elemento	Especie	Tipo de distribución ^a	Concentración media oceánica (ng.kg ⁻¹)
1	Hidrógeno	H ₂ O		
2	Helio	Gas disuelto	C	7,6
3	Litio	Li⁺	C	180 x 10³
4	Berilio	BeOH ⁺	S + n	0,21
5	Boro	B(OH)₃	c	4,5 x 10⁶
6	Carbono	Inorgánico & CO ₂	n	27,0 x 10 ⁶
7	Nitrógeno	N ₂ disuelto NO ₃ ⁻	C n	8,3 x 10 ⁶ 0,42 x 10 ⁶
8	Oxígeno	O ₂ disuelto	n inversa	2,8 x 10 ⁶
9	Flúor	F⁻	C	1,3 x 10⁶
10	Neón	Gas disuelto	C	160
11	Sodio	Na⁺	C	10,78 x 10⁹
12	Magnesio	Mg²⁺	C	1,28 x 10⁹
13	Aluminio	Al(OH) ₃	S	30
14	Silicio	H₄SiO₄	n	2,8 x 10⁶
15	Fósforo	NaHPO₄⁻	n	62 x 10³
16	Azufre	SO₄²⁻	C	898 x 10⁶
17	Cloro	Cl⁻	c	19,35 x 10⁹
18	Argón	Gas disuelto	C	0,62 x 10 ⁶
19	Potasio	K⁺	C	399 x 10⁶
20	Calcio	Ca²⁺	Casi c	412 x 10⁶
21	Escandio	Sc(OH) ₃	(s#n)	0,7
22	Titanio	Ti(OH) ₄	s#n	6,5
23	Vanadio	NaHVO₄⁻	Casi c	2,0 x 10³
24	Cromo	CrO₄²⁻ (VI) Cr(OH) ₃ (III)	r#s	210 2
25	Manganeso	Mn ²⁺	S	20
26	Hierro	Fe(OH) ₃	s#n	30
27	Cobalto	Co(OH) ₂ ?	S	1,2
28	Níquel	Ni²⁺	n	480
29	Cobre	CuCO₃	s#n	150
30	Cinc	Zn²⁺	n	350
31	Galio	Ga(OH) ₄ ⁻	s#n	1,2
32	Germanio	H ₄ GeO ₄	n	5,5
33	Arsénico	HAsO₄²⁻ (V) As(OH) ₃ (III)	r#n r#s	1,2 x 10 ³ 5,2
34	Selenio	SeO₄²⁻ (VI) SeO ₃ ²⁻ (IV)	r#n r#n	100 55
35	Bromo	Br⁻	c	67 x 10⁶
36	Criptón	Gas disuelto	c	310
37	Rubidio	Rb⁺	c	0,12 x 10⁶
38	Estroncio	Sr²⁺	Casi c	7,8 x 10⁶
39	Itrio	YCO ₃ ⁺	n	17

ES 2 376 755 T3

40	Circonio	Zr(OH) ₅ ⁻	s#n	15
41	Niobio	Nb(OH) ₆ ⁻	?	< 5
42	Molibdeno	MoO₄²⁻	c	10 x 10³
43	Tecnecio	TcO ₄ ⁻	*	*
44	Rutenio	RuO ₄ ⁻	?	< 0,005
45	Rodio	Rh(OH) ₃ ?	n	0,08
46	Paladio	PdCl ₄ ²⁻ ?	n	0,06
47	Plata	AgCl ₂ ⁻	n	2
48	Cadmio	CdCl ₂	n	70
49	Inidio	In(OH) ₃	s	0,01
50	Estaño	SnO(OH) ₃ ⁻	s	0,5
51	Antimonio	Sb(OH) ₆ ⁻	s?	200
52	Telurio	Te(OH) ₆ TeO(OH) ₃ ⁻	r#s r#s	0,05 0,02
53	Yodo	IO₃⁻ I⁻	Casi c (r#s)	58 x 10³ 4,4
54	Xenón	Gas disuelto	c	66
55	Cesio	Cs⁺	c	306
56	Bario	Ba²⁺	n	15 x 10³
57	Lantano	LaCO ₃ ⁺	n	5,6
58	Cerio	Ce(OH) ₄	s	0,7
59	Praseodimio	PrCO ₃ ⁺	n	0,7
60	Neodimio	NdCO ₃ ⁺	n	3,3
61	Prometio	*	*	*
62	Samario	SmCO ₃	n	0,57
63	Europio	EuCO ₃ ⁺	n	0,17
64	Gadolinio	GdCO ₃ ⁺	n	0,9
65	Terbio	TbCO ₃ ⁺	n	0,17
66	Disproσιο	DyCO ₃ ⁺	n	1,1
67	Holmio	HoCO ₃ ⁺	n	0,36
68	Erbio	ErCO ₃ ⁺	n	1,2
69	Tulio	TmCO ₃ ⁺	n	0,2
70	Iterbio	YbCO ₃ ⁺	n	1,2
71	Lutecio	LuCO ₃ ⁺	n	0,23
72	Hafnio	Hf(OH) ₅ ⁻	s#n	0,07
73	Tantalio	Ta(OH) ₅	s#n	0,03
74	Tungsteno	WO ₄ ²⁻	C	10
75	Renio	ReO ₄ ⁻	c	7,8
76	Osmio	OsO ₄	Casi c	0,009
77	Iridio	Ir(OH) ₃	s?	0,00013
78	Platino	PtCl ₄ ²⁻	c	0,05
79	Oro	AuOH(H ₂ O)	c	0,02
80	Mercurio	HgCl ₄ ⁻	(s#n)	0,14
81	Talio	Tl ⁺	n	13
82	Plomo	PbCO ₃	ant.#s	2,7
83	Bismuto	Bi(OH) ₃	s	0,03
84	Polonio	PoO(OH) ₃ ⁻	s	*
85	Astato	*	*	*
86	Radón	Gas disuelto	c	*
87	Francio	Fr ⁺		
88	Radio	Ra ²⁺	n	0,00013
89	Actinio	AcCO ₃ ⁺	n	*
90	Torio	Th(OH) ₄	s	0,02
91	Protactinio	PaO ₂ (OH)	s	*
92	Uranio	UO₂(CO₃)₂²⁻	c	3,2 x 10³
93	Neptunio	NpO ₂ ⁺	*	*
94	Plutonio	PuO ₂ (CO ₃)(OH) ⁻	(r#s)	*
95	Americio	AmCO ₃ ⁺	(s#n)	*

^a c, conservativo; n, similar a un nutriente; s, secuestrante; r, sensible a redox; ant., antropogénico.

El procedimiento de marcado de un material, preferentemente un líquido comprende las etapas según la reivindicación 1.

La cantidad respectiva de composición marcadora o iones, que se añade al material sin marcar define un nivel de concentración alterado del por lo menos un ion en el producto marcado. Este nivel de concentración se mide o se calcula y así se define un valor de referencia del marcado y permite la autenticación posterior del producto o material marcado.

El procedimiento para marcar e identificar la autenticidad del material, preferentemente un líquido acuoso o no acuoso, comprende además de las etapas de marcado ya descritas las etapas de:

- d) medir en el material marcado la concentración individual de dicho por lo menos un ion por medio de un sensor; y
- e) comparar el valor medido con por lo menos un valor de referencia e indicar el resultado de la comparación.

La identificación de iones adecuados para el marcado puede basarse en información proporcionada por ejemplo por el proveedor del material como una especie de lista de ingredientes o contenido iónico o un análisis de laboratorio llevado a cabo por un tercero a solicitud del cliente.

También puede llevarse a cabo la evaluación de los iones específicos y su concentración en el producto a granel sin marcar mediante procedimientos analíticos adecuados, preferentemente por cromatografía iónica, absorción atómica, electrodo selectivo de iones o espectroscopia de masas. En base a estos resultados se lleva a cabo después la selección de los iones o los compuestos iónicos.

Resulta ventajosa una definición de un límite superior para los niveles de concentración de los iones que son adecuados para su uso como compuesto marcador en la composición marcadora ya que esto permite una mayor variabilidad de la cantidad de composición marcadora añadida al producto o material sin marcar. Además, no existe un gran riesgo de que alguien viole una ley o reglamento en caso de ser necesario añadir grandes cantidades de composición marcadora debido a un nivel de concentración originalmente alto del ion utilizado para el marcado. Se ha encontrado que resulta en general adecuado un límite de concentración de iones superior de 50 ppm. Dependiendo del material o producto a marcar este límite superior puede ser desplazado a valores más altos, como 150 ppm ó 100 ppm o a valores más bajos, como 20 ppm ó 10 ppm. Dado que el límite de detección de los sensores electroquímicos es de aproximadamente 1 parte por billón (ppb; microgramos/kg), el límite de concentración superior de un ion adecuado para su uso en una composición marcadora es lo suficientemente alto como para garantizar una determinación segura de la concentración de un ion en un material no modificado.

Preferentemente, todos los iones que tienen una concentración de aproximadamente 1 ppb o superior en el agua de mar estándar resultan adecuados como marcadores potenciales en el contexto de la presente invención. Los electrodos comercialmente disponibles suelen ser capaces de determinar tales bajas concentraciones sin la necesidad de una preconcentración de las muestras (que, por supuesto, también es una opción factible en casos difíciles, utilizando uno de los procedimientos de evaporación o acumulación/absorción conocidos por los expertos en la materia).

La composición marcadora puede incluir por lo menos una sal del grupo que comprende una sal orgánica o inorgánica. El ion seleccionado puede ser anión o un catión orgánico o inorgánico. En el caso de un producto líquido, la composición marcadora se elige preferentemente para ser completamente soluble en el producto.

En concreto dicho ion puede ser un anión seleccionado del grupo que comprende fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, borato, carbonato, nitrato, fosfato, sulfato, y selenato, o un anión seleccionado del grupo de aniones que comprende los aniones de la fórmula $[M_xO_y(OH)_z]^{n-}$, donde M es un elemento químico arbitrario del sistema periódico, y x, y, z, y n son números enteros positivos, y x es mayor o igual a 1. Iones adecuados son también los aniones ácidos RCO_2- carboxílico y RSO_3- sulfónico, en los que R es un residuo orgánico o hidrógeno. El ion también puede ser un catión seleccionado del grupo que comprende amonio(+), litio(+), sodio(+), potasio(+), rubidio(+), cesio(+), magnesio(2+), calcio(2+), estroncio(2+), bario(2+), hierro(2+/3+), cobalto(2+), níquel(2+), cobre(2+), y cinc(2+), o un catión seleccionado del grupo que comprende los cationes de la fórmula $[M_xO_y(OH)_z]^{n+}$, en la que M es un elemento químico arbitrario del sistema periódico, y x, y, z, y n son números enteros positivos, y x es mayor o igual a 1. Otros cationes adecuados son cationes complejos, como el amonio(+) y los derivados orgánicos del amonio NR_4^+ en los que R es un residuo orgánico o hidrógeno.

Una composición marcadora típica puede incluir tres o cuatro iones en una proporción bien definida. Utilizando la proporción de diversos iones, el número de combinaciones existentes es lo suficientemente grande como para ofrecer muchas claves de marcado.

La concentración mínima 3 veces mayor del ion añadido en el producto marcado en comparación con la concentración en el material o producto sin marcar garantiza que la diferencia sea lo suficientemente alta como para superar el valor de las desviaciones estándar de los procedimientos de medición utilizados. El exceso de la

concentración de ion puede ser preferentemente por lo menos cinco veces mayor - o mejor por lo menos ocho veces mayor - que la concentración del ion en el material o producto sin marcar.

5 La concentración de la composición marcadora o de los iones contenidos en la composición marcadora, que respectivamente se añaden al producto sin marcar, se determina bien por medición o por cálculo en base a la cantidad añadida y se almacena en lugares adecuados como una base de datos, informes de producción, etc. Los valores de referencia también pueden añadirse directamente a la etiqueta del producto como un código que será legible para fines de autenticación.

10 El procedimiento de marcado según la presente invención es especialmente adecuado para marcar productos a granel destinados a usos o aplicaciones humanas o animales, en particular productos seleccionados del grupo de productos que comprenden las bebidas alcohólicas, los perfumes, los productos cosméticos, y los preparados farmacéuticos.

15 Un procedimiento para identificar la autenticidad de un material, especialmente un material que fue marcado según el procedimiento descrito anteriormente, comprende las etapas de:

- a) proporcionar valores de referencia de por lo menos un ion contenido en una composición marcadora que ha sido añadido al material;
- 20 b) medir por medio de un sensor una concentración individual de por lo menos un ion en un material a identificar, siendo el sensor capaz de medir valores de concentración individuales del compuesto iónico; y
- c) comparar el valor medido con por lo menos un valor de referencia e indicar el resultado de la comparación.

25 Los valores de referencia son proporcionados al personal autorizado por el fabricante del producto que ha marcado el producto o los valores de referencia ya están disponibles en forma de un código aplicado por ejemplo en el recipiente del material marcado. Además de estas formas existen todavía otras formas conocidas por la persona experta para proporcionar datos de referencia.

30 Dicha medición en dicho material a granel marcado se lleva a cabo *in situ*, como una auditoría *in situ*, utilizando un sensor electroquímico, preferentemente un electrodo selectivo de iones, o un electrodo multiselectivo de iones, o un transistor de efecto de campo selectivo de iones. Dicha auditoría *in situ* permite una comprobación rápida de la mercancía líquida, utilizando un instrumento pequeño, portátil, alimentado por baterías, que puede llevarse a cualquier sitio. El sensor utilizado es capaz de medir valores de concentración individuales de los componentes iónicos contenidos en la composición, y de dar una primera in. La identificación de la autenticidad y la naturaleza genuina de los productos marcados se llevan a cabo preferentemente con la ayuda de procedimientos electroquímicos, como los conocidos por los expertos en la materia. El equipo correspondiente es pequeño, portátil, y capaz de proporcionar casi inmediatamente una lectura de la concentración para un ion seleccionado con la ayuda de un sensor correspondiente. Sensores útiles comprenden los electrodos selectivos de iones, los electrodos multiselectivos de iones, los transistores de efecto de campo selectivo de iones, etc. y están disponibles comercialmente.

35 La invención se basa, como ya se ha indicado, en la capacidad para medir la concentración [M] de un ion marcador *in situ* con la ayuda de un electrodo selectivo. Tales electrodos selectivos son conocidos en la técnica y están disponibles en diversos proveedores para un gran número de iones y moléculas. Durante la medición, el electrodo es parte de un elemento electroquímico, que comprende un electrodo de referencia (que da un potencial de referencia estándar), un electrodo de trabajo (que es el electrodo selectivo) y un electrolito (que es el líquido a analizar).

45 El elemento electroquímico obedece la ecuación de Nernst, que relaciona la diferencia de potencial eléctrico medido ΔE con la concentración buscada [M] en el electrolito:

$$\Delta E = \Delta E_{\text{ref}} - 0.059 * \log [M]$$

50 como saben los expertos en la materia.

55 Los electrodos selectivos de iones son ampliamente utilizados para la evaluación de soluciones acuosas en los análisis ambientales (tanto *in situ* como de laboratorio), en la industria de alimentos y bebidas, así como en las industrias farmacéutica y biomédica. Tales electrodos están fácilmente disponibles para los aniones F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, y los cationes H⁺, Na⁺, K⁺. Existen también electrodos selectivos para determinados iones divalentes, como Ca⁺⁺ y Cu⁺⁺.

60 Puesto que se conocen y comprenden sus principios de funcionamiento, los electrodos selectivos de iones también pueden hacerse a propósito para un ion determinado. Existen básicamente tres tipos de electrodos selectivos: a) los basados en una membrana de vidrio (para H⁺, electrodo de pH); b) los basados en una membrana de sales inorgánicas insolubles (p. ej., ZnS es sensible de manera selectiva a los iones Zn²⁺ y S²⁻); y c) los basados en

resinas que forman complejos o de intercambio iónico. Conociendo una sal insoluble de, o un formador de complejo selectivo para un determinado ion, siempre es posible por tanto obtener un electrodo selectivo. El principio de funcionamiento de un electrodo selectivo está muy bien descrito y explicado en "Electrochemical Methods" (Eds.: A. Bard y L.R. Faulkner, Wiley & Sons, 1980).

A pesar de la recomendación para un uso exclusivo de estos electrodos selectivos de iones en soluciones acuosas, descubrimos sorprendentemente que los electrodos selectivos de iones pueden funcionar de manera fiable en bebidas alcohólicas que contienen hasta un 50% de etanol, así como en perfumes que contienen hasta un 63% de etanol, siempre que se tenga cierto cuidado durante y después de las mediciones.

Otro sensor electroquímico adecuado para determinar la autenticidad y la auténtica naturaleza de los productos marcados *in situ* según la invención es el transistor de efecto de campo sensible a iones (ISFET). Este tipo de tecnología ofrece la ventaja de un sensor fabricado mediante la tecnología de semiconductores convencional, lo que permite un alto nivel de integración y miniaturización de los sensores.

El principio de funcionamiento de un ISFET, descrito en US4816118 y en las referencias en el mismo, se basa en una acumulación de carga en la puerta de un transistor MOSFET. Con este fin, el transistor MOSFET, fabricado en un proceso CMOS estándar, tiene una puerta eléctricamente 'flotante libre', que se recubre con una resina o un compuesto inorgánico, capaz de interactuar selectivamente con las moléculas o los iones objetivo, absorbiéndolos hasta cierto punto. Los iones absorbidos de la solución producen un campo eléctrico en la puerta del MOSFET, resultando en un cambio del flujo de la corriente a través del canal del MOSFET, que es una medida para las concentraciones de la molécula o del ion objetivo en la solución. La medición se toma contra un electrodo de referencia estándar, como en el caso de un ISE. Los fabricantes de ISE como SENTEK Ltd. (Reino Unido) ofrecen sensores ISE de combinación, con un electrodo de referencia ya incluido en el sensor. Este tipo de dispositivo ofrece las siguientes ventajas para su integración en una auditoría *in situ* portátil:

- No se necesita ningún electrodo de referencia adicional → sistema compacto
- Ideal para personal no cualificado
- No se necesita ninguna solución de relleno para los electrodos
- Prácticamente irrompible
- Puede dejarse seco durante largos períodos
- Larga vida útil
- Relativamente económico

Los electrodos de combinación también pueden obtenerse de otros proveedores, que incluyen Metrohm, Analytical Sensors Inc. o Jenway.

Por los motivos mencionados, se prefiere dicho tipo de sensor iónico. Sin embargo pueden utilizarse sensores ISE estándares para implementar la presente invención, siempre que también exista un electrodo de referencia.

Además de la etapa de la auditoría *in situ*, el procedimiento puede comprender además una confirmación de laboratorio de una muestra sospechosa que haya sido recogida durante la auditoría *in situ*. El análisis de laboratorio se lleva a cabo utilizando un procedimiento analítico de alta precisión seleccionado del grupo de procedimientos que incluye espectroscopía de absorción atómica (AAS), cromatografía iónica (IC), y espectrometría de masas (MS) y combinaciones de los mismos. Todos estos procedimientos son conocidos por los expertos en la materia de la química analítica y no necesitan ser descritos adicionalmente en este documento.

El límite de sensibilidad de cromatografía iónica (IC) en muestras acuosas para iones comunes como el fluoruro, cloruro, nitrito, nitrato, sulfato, litio, sodio, amonio, y potasio está en el rango de partes por millón (ppm), utilizando detectores de conductividad en la salida de la columna. En determinados tipos de columnas, pueden utilizarse además técnicas de pre-concentración, es decir, la muestra se acumula en la parte superior de la columna bajo un primer conjunto de condiciones (generalmente la elección del disolvente y la temperatura), y se hace migrar (se separa) bajo un segundo conjunto de condiciones, llevando la sensibilidad al nivel de partes por billón (ppb). Los equipos correspondientes están disponibles en Metrohm, Dionex, y otros. Se espera que los futuros equipos de cromatografía iónica portátiles mejoren aún más la capacidad del procedimiento de marcado y autenticación descrito en este documento.

En una primera forma de realización de la presente invención una bebida alcohólica destilada, que tiene una concentración de alcohol etílico del 20 al 60% en volumen, se marca con una composición marcadora que incluye marcadores iónicos. El componente principal de la bebida es agua. La composición marcadora preferida en este caso es una sal inorgánica o una combinación de sales inorgánicas que contiene diferentes iones.

De esta manera, los iones preferentes se eligen entre el grupo que comprende fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros, nitratos, sulfatos, fosfatos, sodio, potasio, magnesio, calcio, y estroncio, o una mezcla de los mismos. Estos iones están presentes de manera natural en los minerales y en el agua de mar. En cuanto a la cantidad de marcador añadido, debe tenerse cuidado para cumplir con la legislación local y no debe exceder el nivel máximo admitido para

dichos iones en el agua potable.

5 Durante su proceso de fabricación, las bebidas alcohólicas destiladas normalmente se diluyen, después de la destilación o después de la fase de maduración. Esto se hace añadiendo agua potable (de manantial) para alcanzar el porcentaje deseado de alcohol etílico (p. ej., el 40%). Por lo tanto se espera que el producto final de bebida alcohólica a marcar contenga ya algunos iones comunes, presentes en el agua de dilución. Por esta razón es importante analizar el contenido iónico natural del producto alcohólico antes del marcado, para elegir el ion marcador o la combinación de iones marcadores más apropiada. La presencia natural de iones en el producto a marcar podría verse, en primera instancia, como una dificultad para implementar un marcado según la presente invención. Sin embargo, todo lo contrario, permite, en combinación con un ion marcador o conjunto de iones marcadores cuidadosamente escogido, mejorar la solidez del sistema de marcado, ya que puede suponerse que los iones ya presentes forman parte integral del marcado, o como un camuflaje del mismo.

10 La composición marcadora iónica se añade en una proporción pequeña, que va desde cientos de partes por millón (ppm) hasta 0,1 partes por millón. La(s) sal(es) iónica(s) puede(n) prepararse en primer lugar, pero no obligatoriamente, en una solución acuosa, es decir, una solución madre o "concentrada" que puede contener hasta un 10% de contenido sólido. Dicha solución madre se introduce posteriormente en el líquido a marcar, para alcanzar los niveles apropiados de concentración de iones. La cantidad de marcador(es) presente en la bebida alcohólica se encuentra preferentemente entre 50 y 0,01 ppm. Más preferentemente, la cantidad de marcador está entre 5 y 0,5 ppm.

15 El producto marcado puede ahora ser auditado por inspectores *in situ*, para comprobar la autenticidad y origen genuino del producto o su posible adulteración. Esto se lleva a cabo mejor utilizando sensores portátiles potenciométricos electroquímicos de electrodos selectivos de iones (ISE), que permiten la detección rápida y selectiva de cantidades traza de iones presentes en un electrolito.

20 Con respecto a la primera forma de realización de la presente invención, el procedimiento de marcado y/o identificación de la autenticidad del material a granel incluye las siguientes etapas:

- 25
- 30 – Determinación del contenido iónico natural en la bebida alcohólica para el marcador propuesto.
 - Realización del marcado en el producto de la bebida alcohólica con por lo menos un compuesto iónico a nivel de ppm.
 - Inspección *in situ* para determinar la auténtica naturaleza del producto comercializado, o, de ser el caso, su nivel de adulteración utilizando una unidad sensora portátil, como un sensor electroquímico, o equipos portátiles de cromatografía, como la cromatografía iónica.
 - 35 – Inspección de laboratorio para confirmar los resultados de muestras sospechosas y cuantificar con precisión su nivel de adulteración.

40 Una segunda forma de realización de la presente invención se refiere a un marcado iónico de perfumes. La composición marcadora preferente en esta forma de realización es una sal o una combinación de sales que contiene muchos iones diferentes. Como los perfumes son productos que no están destinados a ser ingeridos, la cantidad y naturaleza de los iones útiles en el marcado es mayor que en la primera forma de realización. Sin embargo hay que tener cuidado de respetar la legislación correspondiente.

45 El marcador iónico se añade en una proporción pequeña, que oscila entre cientos de partes por millón (ppm) y 0,1 partes por millón, preferentemente entre 500 y 0,1 ppm, e incluso más preferentemente entre 100 y 0,5 ppm. Dicha adición del marcador puede llevarse a cabo utilizando una solución madre más concentrada formada previamente.

50 La auditoría de la auténtica naturaleza de los productos marcados puede hacerse en la misma línea que la dada para la primera forma de realización.

55 En una tercera forma de realización de la presente invención el producto a granel a marcar son fármacos o ingredientes farmacéuticos, especialmente en forma de comprimidos o polvos. La composición marcadora preferente en esta forma de realización es una sal o una combinación de sales que contiene muchos iones diferentes. De manera similar a las formas de realización anteriores un marcado típico incluye tres o cuatro iones en una relación bien definida. Utilizando la relación de diversos iones, el número de combinaciones existentes es lo suficientemente grande como para crear muchas claves de marcado.

60 Como los productos farmacéuticos están destinados a ser ingeridos, se debe tener cuidado al elegir la naturaleza y la cantidad de iones para que sea compatible con la salud y no perturbe o inhiba el efecto terapéutico del ingrediente principal activo del fármaco.

65 La composición marcadora iónica se añade en una pequeña proporción, que oscila entre miles de partes por millón (ppm) y 0,1 partes por millón, preferentemente entre 1.000 y 0,1 ppm, e incluso más preferentemente entre 600 y 1,0 ppm. Dicha adición de composición marcadora puede llevarse a cabo utilizando una formulación madre

5 debidamente concentrada formada previamente, en la que la composición marcadora iónica se mezclada previamente con el producto farmacéutico a una concentración de un pequeño porcentaje. A continuación, esta formulación madre se añade a la formulación farmacéutica final al porcentaje requerido, durante su fabricación, o después, durante el proceso de acondicionamiento. De manera alternativa, puede suministrarse una solución diluida de la composición marcadora al producto farmacéutico, p. ej., los comprimidos durante la etapa de envasado (formación de ampollas).

10 La auditoría puede llevarse a cabo de manera similar a la forma descrita en la primera forma de realización. Sin embargo, dado que el producto marcado es un sólido, debe ser disuelto o dispersado de manera apropiada, antes de poder hacerse cualquier medición electroquímica. Los diversos elementos que componen el equipo de medición *in situ* y las diversas etapas de marcado e identificación son similares a las descritas en las formas de realización anteriores.

15 A continuación se describe la invención en mayor detalle con la ayuda de los ejemplos y las figuras.

Figuras

Figura 1: muestra una representación esquemática del procedimiento de marcado e identificación; y
 Figura 2: muestra un ejemplo de un equipo portátil de auditoría *in situ*.

Formas de realización de ejemplo

20 En la Figura 1 se muestra una visión esquemática acerca del procedimiento para marcar y determinar la autenticidad y la naturaleza genuina de un producto a granel.

25 Los niveles de concentración de los iones contenidos en el producto a marcar se determinan mediante procedimientos adecuados. A partir de la lista así obtenida se realiza una selección de iones que se producen en el producto sin marcar a un nivel de concentración inferior a 50 ppm. Las sales adecuadas de estos iones se mezclan y se prepara así un polvo o una solución madre prefabricada 10.

30 Un polvo o una solución madre prefabricada 10 se mezcla con el producto a granel 11, dando como resultado un producto a granel marcado 12. El producto a granel 12 se procesa y distribuye adicionalmente (no mostrado).

35 En un momento posterior se comprueba si los lotes distribuidos están aún en su estado original o han sido falsificados o adulterados. Se selecciona un lote distribuido 20 y se realiza un análisis de auditoría *in situ* 21 utilizando el equipo apropiado. El resultado 22 indica la identidad, falsificación o adulteración del lote distribuido.

Si el resultado 22 indica cualquier tipo de manipulación del lote distribuido 20, se toma una muestra para un análisis de laboratorio 30 para confirmar el resultado 22 de la prueba de auditoría *in situ*.

40 El equipo portátil de auditoría *in situ* según la Figura 2 comprende los componentes:

- (1) una cubeta estándar de solución de referencia marcada; (2) una cubeta de agua desionizada para el acondicionamiento inicial del electrodo;
- (3) una cubeta para la muestra a auditar;
- (4) un soporte para el sensor o los sensores;
- (5) un sensor ISE de combinación;
- (6) un sensor de temperatura;
- (7) un milivoltímetro con convertidor ADC; y
- (8) un ordenador portátil con el software de análisis dedicado.

50 La solución de referencia marcada 1 es una muestra de referencia del alcohol marcado auténtico. Está contenida en una cubeta de 30 ml y permite una correcta calibración del sensor. La cubeta de agua desionizada 2 contiene agua desionizada con el marcador iónico en una cubeta de 30 ml que sirve para acondicionar el sensor antes a una medición inicial. La cubeta para la muestra 3 es una cubeta de 30 ml que contiene la muestra a auditar. Es preferible que las cubetas 1, 2 y 3 sean idénticas y que contengan volúmenes idénticos de líquido, para aumentar la precisión de la medición.

60 El soporte para los sensores 4 tiene el propósito de permitir una inmersión reproducible idéntica de los sensores en las cubetas. El sensor electroquímico 5 es un sensor electroquímico ISE de combinación por ejemplo del tipo Fluoride directION, fabricado por SENTEK, Braintree, Essex, Reino Unido. Sus especificaciones técnicas son las siguientes:

Ion: fluoruro (F-)
 Pendiente: concentración de -57mV/década de concentración
 Rango: 0,2 a 1.900 ppm

Existen electrodos analógicos del mismo proveedor para yoduro (Iodide directION), bromuro, cloruro, sodio(+), potasio(+), calcio(2+), estroncio(2+), cobre(2+), etc.

5 El sensor de temperatura 6, como un termopar, proporciona información al software de análisis para la compensación de la influencia de la temperatura en el cálculo del valor de la concentración del potencial electroquímico medido. El milivoltímetro 7, que mide el potencial electroquímico, incluye preferentemente un convertidor de analógico a digital, como la interfaz informática Meter-Less ELIT™, que permite al usuario unir el(los) electrodo(s) específico(s) de ion directamente a cualquier tipo de ordenador portátil sin necesidad de utilizar un
10 medidor de pH o potenciómetro convencional. El ordenador portátil 8 contiene el software de análisis específico apropiado, para calcular la concentración del marcador o de los marcadores en el producto auditado a partir del valor o de los valores potenciales medidos, utilizando las correspondientes fórmulas físico-químicas como la ley de Nernst. El resultado puede presentarse al auditor en valores absolutos o como una presentación resumen "Auténtico/Falsificación/Adulteración".

15 De manera alternativa, también pueden utilizarse equipos portátiles de cromatografía iónica *in situ* para la auditoría *in situ* en entornos apropiados.

20 Ejemplo 1: Marcado de un brandy comercial con iones de fluoruro.

El contenido iónico natural de fluoruro en el brandy a marcar se midió utilizando un electrodo selectivo de iones de fluoruro y se determinó que estaba por debajo del límite de detección (0,2 ppm) del sensor ISE. Por consiguiente, se determinó que el fluoruro era adecuado para el marcado del brandy comercial.

25 Se preparó una solución madre acuosa concentrada de la composición marcadora disolviendo 0,1% p/p de fluoruro de sodio en agua destilada de alta pureza. A continuación se añadieron 0,5 g de la solución madre anterior a 999,5 g de un brandy comercial para preparar un brandy marcado de referencia con una concentración de fluoruro de 0,5 ppm.

30 Para simular la adulteración criminal, el brandy marcado de referencia fue posteriormente "diluido" con brandy no marcado en diversa medida, creando los brandys A a E como puede verse en la Tabla 2.

35 Antes de iniciar las mediciones de autenticación, el detector de campo fue activado sumergiendo el electrodo ISE de fluoruro (SENTEK) durante 30 minutos en una solución acuosa de fluoruro de sodio de 1 ppm. El electrodo de combinación se conecta también al ordenador portátil a través del convertidor AD ELIT. Esta activación sólo es necesaria si el electrodo de combinación se deja seco durante unas horas. A continuación se calibraron los detectores de fluoruro ISE con 20 ml del brandy marcado de referencia. La salida de tensión en el electrodo de fluoruro ISE de combinación se midió a través de la interfaz ELIT después de sumergir el electrodo de combinación
40 durante 120 s en la muestra de referencia. Este procedimiento se repitió tres veces con un cuidadoso lavado con agua desionizada y secado entre medio. Siempre que las tres mediciones de calibración estén dentro del 1% de diferencia, a continuación se valida la calibración y se toma el potencial medio como valor de calibración para el alcohol marcado.

45 A continuación se midió la concentración de marcador en la muestra A a E. El electrodo de combinación se sumerge en las muestras de 20 ml y la tensión de salida se toma después de 120 s. También se requiere un cuidadoso lavado con agua desionizada y secado del electrodo entre las muestras. El valor potencial medido se presenta en la Tabla 2 con el correspondiente nivel de concentración extrapolado y calculado (a partir de la ley de Nernst y la medición de calibración). A continuación se comparan los resultados obtenidos con los valores teóricos.

50 A partir de los resultados se concluye que la muestra A es alcohol marcado auténtico, la muestra B es alcohol falsificado y la muestra C, D, E son productos marcados auténticos que han sido adulterados en diversa medida. El sistema de auditoría *in situ* es lo suficientemente preciso como para detectar un nivel de adulteración del 10% (muestra E).

Tabla 2

Brandy	A	B	C	D	E
Concentración de fluoruro teórica (ppm)	0,5	0,0	0,2	0,3	0,45
Tensión medida (mV) (Campo)	341,25	227,29	317,82	327,66	338,34
Concentración calculada (ppm) (Auditoría <i>In Situ</i>)	0,50	0,01	0,20	0,30	0,45
Informe de estado (Auditoría <i>In Situ</i>)	*	**	***	***	***
*: Auténtico; **: Falsificado; ***: Adulterado					

55 Ejemplo 2: Marcado de un whisky comercial con iones de yoduro.

El contenido iónico natural en yoduro en el whisky a marcar fue medido utilizando un electrodo selectivo de iones de

yoduro y se determinó que estaba por debajo del límite de detección (0,06 ppm) del sensor ISE. Por consiguiente se determinó que el yoduro era adecuado para el marcado del whisky comercial.

5 Una solución madre acuosa concentrada de la composición marcadora se preparó disolviendo 0,1% p/p de yoduro de potasio en agua destilada de alta pureza. A continuación se añadieron 1,0 g de esa solución madre a 999,0 g de un whisky comercial para preparar un whisky marcado de referencia con una concentración de yoduro de 1,0 ppm.

10 Para simular la adulteración criminal, el whisky marcado de referencia fue posteriormente "diluido" con whisky no marcada en diversa medida, creando los whiskys A a D, como puede verse en la Tabla 3.

15 Antes de iniciar las mediciones de autenticación, el sensor de combinación electrodo ISE de yoduro (directION de yoduro de SENTEK) fue activado por inmersión durante 30 minutos en una solución acuosa de yoduro de potasio de 10 ppm. El electrodo de combinación también se conecta al ordenador portátil a través del convertidor AD ELIT. Esta etapa de activación sólo es necesaria si el electrodo de combinación se deja seco durante unas horas.

20 Los detectores de yoduro ISE se calibraron utilizando 20 ml del whisky marcado de referencia. La salida de tensión en el electrodo de yoduro ISE de combinación se midió a través de la interfaz ELIT después de sumergir el electrodo de combinación en la muestra de referencia, removiéndola durante unos segundos y dejándola reposar durante 60 s. Este procedimiento se repitió 5 veces con un cuidadoso y rápido lavado (4 segundos) con agua desionizada y con secado entre las mediciones. Siempre que las tres últimas mediciones de potencial estén dentro del 2% de diferencia, a continuación se valida la calibración y se toma el potencial medio de las tres últimas mediciones como valor de calibración para el alcohol marcado.

25 A continuación se midió la concentración de marcador en la muestra A a D. El procedimiento de medición se llevó a cabo como se ha descrito anteriormente para el Ejemplo 1, salvo porque la salida de tensión se tomó después de 60 s. La Tabla 3 enumera los valores de potencial medidos junto con el correspondiente nivel de concentración extrapolado y calculado (a partir de la ley de Nernst y la medición de calibración) y los valores de comparación con los valores teóricos.

30

Tabla 3

Whisky	A	B	C	D
Concentración de yoduro (ppm)	1,0	0,0	0,5	0,9
Tensión medida (mV; Campo)	-126,54	-35,02	-94,69	-121,36
Concentración extrapolada (ppm) (Auditoría <i>In Situ</i>)	1,02	0,03	0,30	0,83
Informe de estado (Auditoría <i>In Situ</i>)	*	**	***	***
*: Auténtico; **: Falsificado; ***: Adulterado				

A partir de los resultados de auditoría *in situ* anteriores se concluye que la muestra A es alcohol marcado auténtico, la muestra B es alcohol falsificado y la muestra C y D son productos marcados auténticos que han sido adulterados en diversa medida.

35

Ejemplo 3: Marcado de un perfume comercial (agua de colonia) con iones de yoduro.

40 Se midió el contenido iónico natural de yoduro en el perfume a marcar utilizando un electrodo selectivo de iones de yoduro y se determinó que estaba por debajo del límite de detección (0,06 ppm) del sensor ISE. Por consiguiente se determinó que el yoduro era adecuado para el marcado del perfume comercial.

45 Se preparó una solución madre acuosa concentrada de la composición marcadora disolviendo 0,1% p/p de yoduro de potasio en agua destilada de alta pureza. A continuación se añadieron 5,0 g de esa solución madre a 995,0 g de un perfume comercial para preparar un agua de colonia marcada de referencia con una concentración de yoduro de 5 ppm.

Para simular la adulteración criminal, el perfume marcado de referencia fue posteriormente "diluido" con producto no marcado en diversa medida, creando los perfumes A a D como puede verse en la Tabla 4.

50 Antes de iniciar las mediciones de autenticación, el electrodo ISE de yoduro de combinación (SENTEK) fue activado por inmersión durante 30 minutos en una solución acuosa de yoduro de potasio de 10 ppm y conectado al ordenador portátil a través del convertidor AD ELIT.

55 El detector de yoduro ISE se calibró según el procedimiento de calibración descrito anteriormente para el ejemplo 2 salvo porque se utilizaron 20 ml del agua de colonia marcada de referencia.

A continuación se midió la concentración de marcador en la muestra A a D. El procedimiento de medición fue idéntico al descrito para el ejemplo 2. La Tabla 4 enumera los valores de potencial medidos junto con el

correspondiente nivel de concentración extrapolado y calculado (a partir de la ley de Nernst y la medición de calibración) y los valores de comparación con los valores teóricos.

Tabla 4

Agua de colonia	A	B	C	D
Concentración de yoduro (ppm)	5,0	4,0	2,0	0,0
Tensión medida (mV; Campo)	167,09	-160,25	-140,69	-38,63
Concentración extrapolada (ppm) (Auditoría <i>In Situ</i>)	4,97	3,81	1,77	0,03
Informe de estado (Auditoría <i>In Situ</i>)	*	***	***	**

*: Auténtico; **: Falsificado; ***: Adulterado

5

A partir de los resultados de auditoría *in situ* anteriores se concluye que la muestra A es alcohol marcado auténtico, la muestra D es alcohol falsificado y la muestra B y C son productos marcados auténticos que han sido adulterados en diversa medida.

10

Ejemplo 4: Marcado de un comprimido de fármaco comercial (paracetamol, acetaminofeno) con iones de yoduro y de potasio.

15

Se midió el contenido iónico natural de yoduro y potasio en el comprimido de fármaco a marcar utilizando un electrodo selectivo de iones de yoduro y potasio ("disolviendo" un 10% del fármaco en agua). Se determinó que ambos contenidos iónicos estaban por debajo del límite de detección de los dos sensores ISE, es decir 0,06 ppm para el sensor de yoduro y 0,04 ppm para el sensor de potasio. Por consiguiente se determinó que el yoduro y el potasio eran adecuados para el marcado del comprimido de fármaco comercial.

20

Se preparó una solución madre de producto en polvo concentrada que contenía la composición marcadora mezclando un 1% p/p de yoduro de potasio con comprimidos de fármaco comercial que habían sido finamente triturados previamente con un pilón en un mortero. A continuación se añadieron 0,60 g de ese polvo madre a 9,40 g de un comprimido de paracetamol comercial para preparar un polvo de paracetamol marcado de referencia con unas concentraciones de 600 ppm de K⁺ y I⁻.

25

Para simular la adulteración criminal, el fármaco marcado de referencia fue posteriormente adulterado con producto de polvo de paracetamol no marcada en diversa medida, creando los fármacos A a C como puede verse en la Tabla 5.

30

Antes de iniciar las mediciones de autenticación, los electrodos ISE de yoduro y potasio en combinación (SENTEK) fueron activados sumergiéndolos durante 30 minutos en una solución acuosa de yoduro de potasio de 100 ppm y se conectaron al ordenador portátil a través del convertidor AD ELIT.

35

A continuación se calibraron los detectores de yoduro y de potasio ISE utilizando 2,0 g del polvo de fármaco marcado de referencia parcialmente "disuelto" en 18,0 g de agua desionizada. Se llevó a cabo un procedimiento de calibración adicional según lo descrito anteriormente para el ejemplo 2 excepto por el uso de una solución del fármaco marcado.

40

A continuación se midió la concentración de marcador en la muestra A a C. El electrodo de combinación está sumergido en una solución hecha de 2,0 g de polvo de paracetamol de un comprimido triturado y 18,0 g de agua desionizada. Las mediciones se llevaron a cabo como se ha descrito anteriormente. La Tabla 5 enumera los valores de potencial medidos junto con el correspondiente nivel de concentración extrapolado y calculado (a partir de la ley de Nernst y la medición de calibración) y los valores de comparación con los valores teóricos.

Tabla 5

Polvo del fármaco	A	B	C
Concentración de yoduro en solución (ppm)	60,0	30,0	00,0
Tensión medida en el sensor de yoduro (mV) (Campo)	-234,16	-213,45	-69,01
Concentración extrapolada (I ⁻ ppm) (Auditoría <i>In Situ</i>)	59,0	26,3	0,09
Concentración de potasio (ppm)	60,0	30,0	0,0
Tensión medida (mV) (Campo)	78,54	50,53	-38,20
Concentración extrapolada (K ⁺ ppm) (Auditoría <i>In Situ</i>)	60,1	20,10	0,63
Informe de estado (Auditoría <i>In Situ</i>)	G*	A***	C**

*: Auténtico; **: Falsificado; ***: Adulterado

45

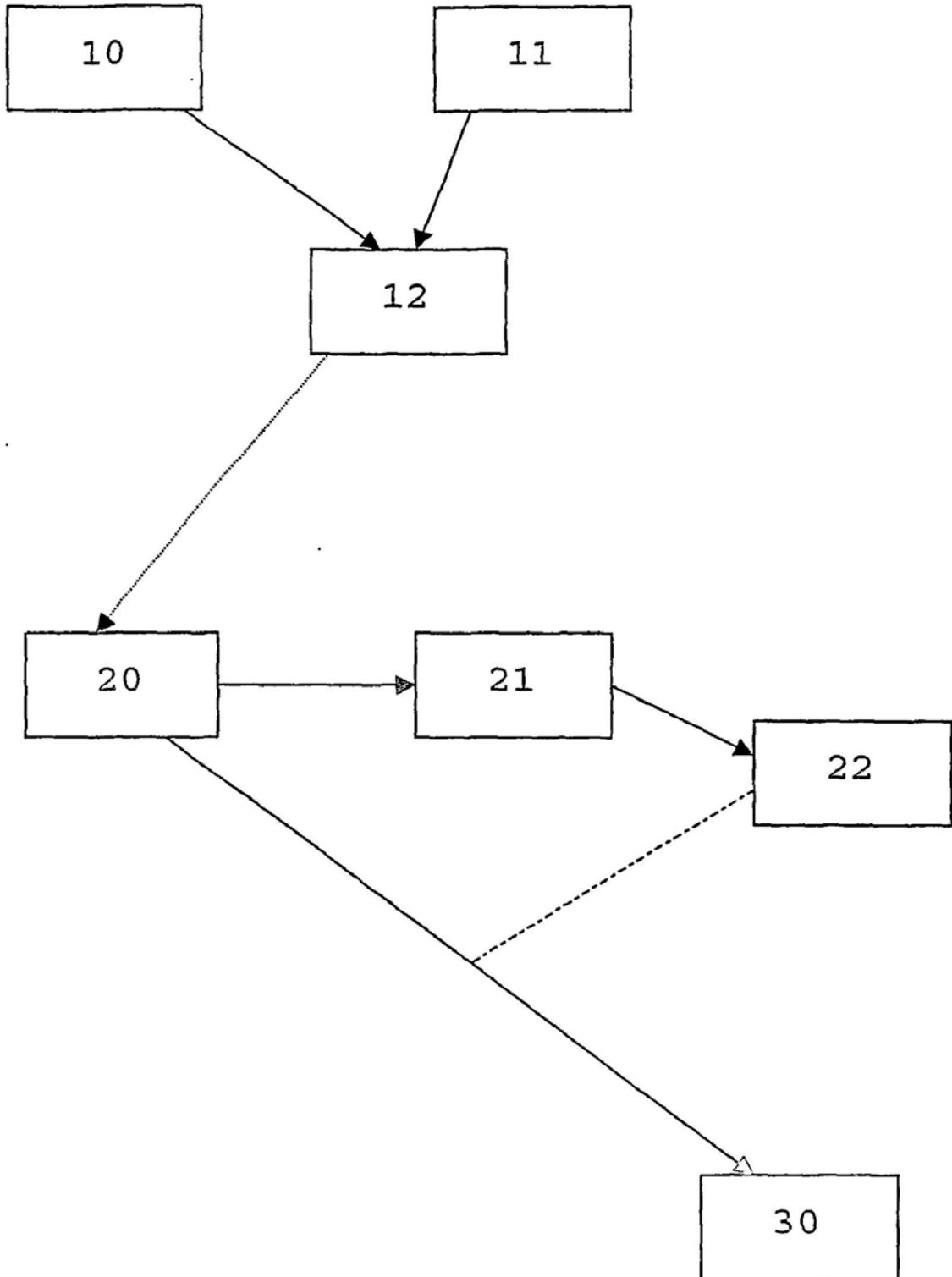
A partir de los resultados de la auditoría *in situ* anterior se concluye que la muestra A es un comprimido de fármaco marcado auténtico, la muestra C es un fármaco falsificado y la muestra B es un producto marcado auténtico que ha sido adulterado en un 50% con un producto no marcado.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para marcar un material seleccionado del grupo que consiste en bebidas alcohólicas y perfumes, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
- 10 a) identificar por lo menos un ion contenido en dicho material a un nivel de concentración inferior a 50 ppm en el estado sin marcar;
- b) seleccionar una composición marcadora que comprende por lo menos un ion como el identificado en la etapa a) de los grupos de iones en la que dicho ion es un anión seleccionado del grupo que comprende fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, borato, carbonato, nitrato, fosfato, sulfato, selenato, o dicho ion es un catión seleccionado del grupo que comprende amonio(+), litio(+), sodio(+), potasio(+), rubidio(+), cesio(+), magnesio(2+), calcio(2+), estroncio(2+), bario(2+), hierro (2+/3+), cobalto(2+), níquel(2+), cobre(2+), y cinc(2+)
- 15 c) incorporar la composición marcadora de la etapa b) a dicho material sin marcar;
- en el que el nivel de concentración de dicho por lo menos un ion en el material marcado se incrementa en la etapa c) por lo menos en un factor de 3, preferentemente de 5 e incluso más preferente de 8 en comparación con el nivel de concentración del ion presente en el material sin marcar.
- 20 2. Un procedimiento para marcar e identificar la autenticidad del material seleccionado del grupo que consiste en bebidas alcohólicas y perfumes, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
- 25 a) marcar un material según el procedimiento de la reivindicación 1, siendo definido el nivel de concentración modificado del por lo menos un ion como un valor de referencia;
- b) medir en el material marcado la concentración individual de dicho por lo menos un ion por medio de un sensor; y
- c) comparar el valor medido con por lo menos un valor de referencia e indicar el resultado de la comparación.
- 30 3. Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que, antes de la etapa a), se determina el nivel de concentración de por lo menos un ion en el material sin marcar.
- 35 4. Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha composición marcadora comprende por lo menos una sal del grupo que comprende sales inorgánicas y sales orgánicas.
5. Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 2, en el que dicho ion es un anión inorgánico.
6. Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho ion es un catión inorgánico.
- 40 7. Un procedimiento para identificar la autenticidad de un material seleccionado del grupo que consiste en bebidas alcohólicas y perfumes, estando marcado el material según un procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 ó 3 a 6, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
- 45 a) proporcionar unos valores de referencia de por lo menos un ion contenido en una composición marcadora que ha sido añadida al material;
- b) medir por medio de un sensor una concentración individual de por lo menos un ion en un material a identificar, siendo capaz el sensor de medir valores de concentración individuales del compuesto iónico; y
- c) comparar el valor medido con por lo menos un valor de referencia e indicar el resultado de la comparación.
- 50 8. El procedimiento de una o más de las reivindicaciones 2 a 7, **caracterizado por que** el sensor es un sensor electroquímico, preferentemente un electrodo selectivo de iones.
- 55 9. El procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado por que** el electrodo selectivo de iones es un electrodo multiselectivo de iones.
10. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 2 a 7, **caracterizado por que** el sensor es un transistor de efecto de campo selectivo de iones.
- 60 11. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 2 a 10, **caracterizado por que** la etapa de medición se lleva a cabo como un análisis de auditoría *in situ*.
- 65 12. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 2 a 11, **caracterizado por que** el procedimiento comprende adicionalmente la etapa de un análisis de laboratorio para la confirmación de un análisis de auditoría *in situ*.

13. El procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado por que** el análisis de laboratorio se lleva a cabo mediante procedimientos analíticos que comprenden la espectroscopía de absorción atómica (AAS), la cromatografía iónica (IC), la espectrometría de masas (MS), o combinaciones de los mismos.

Figura 1



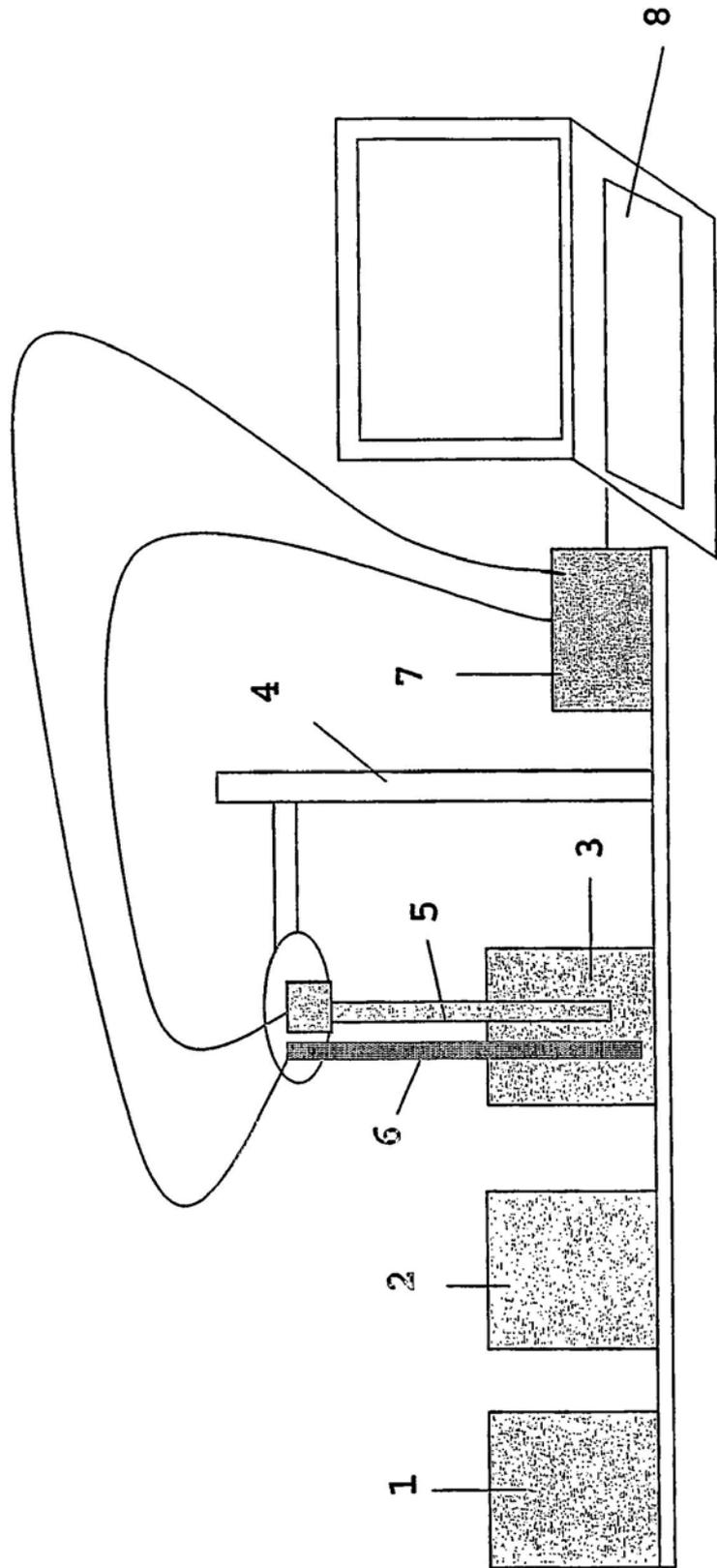


Figura 2