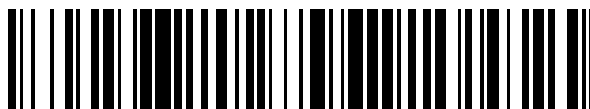


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 848**

51 Int. Cl.:

C04B 24/40 (2006.01)

C04B 28/14 (2006.01)

G09F 3/02 (2006.01)

C04B 111/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.09.2007 PCT/EP2007/059946**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2008 WO08034865**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.09.2007 E 07803559 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2017 EP 2064161**

54 Título: **Procedimiento de marcado de un material que comprende al menos una matriz mineral y material correspondiente**

30 Prioridad:

21.09.2006 FR 0608294

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.10.2017

73 Titular/es:

**INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES
APPLIQUEES DE RENNES (100.0%)
20, AVENUE DES BUTTES DE COESMES CS
14315
35043 RENNES CEDEX, FR**

72 Inventor/es:

**GUILLOU, OLIVIER;
DAIGUEBONNE, CAROLE y
KERBELLEC, NICOLAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 639 848 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 de marcado de un material que comprende al menos una matriz mineral y material correspondiente

El campo de la invención es el del diseño y la realización de materiales.

- 5 Más concretamente, la invención se refiere a materiales que comprenden una matriz mineral y, especialmente, pero no de forma exclusiva, materiales de construcción resistentes al fuego utilizados en el ámbito de la protección contra incendios.

Algunas catástrofes recientes, especialmente las de las torres gemelas de Nueva York y del túnel del Mont Blanc en Francia, han concienciado acerca de la importancia de utilizar este tipo de materiales ignífugos.

- 10 Los materiales que, además de una matriz mineral, contienen diferentes compuestos, entre los que se incluyen compuestos piretardantes, son cada vez más eficaces.

Las empresas que fabrican y/o comercializan este tipo de materiales ignífugos a los constructores comprometen su responsabilidad en cuanto a los daños que pudieran derivarse de la aplicación de estos. En este marco, deben poder demostrar, en caso de necesidad, que el material efectivamente utilizado por el constructor en una construcción dada es realmente el suyo o, por el contrario, no lo es.

- 15 Este problema también puede plantearse para otros tipos de materiales de matriz mineral además de los materiales ignífugos, tales como, especialmente, los cementos utilizados en el ámbito de construcciones de alta tecnología tales como obras de arte.

Por tanto, existe una fuerte necesidad de poder organizar la trazabilidad de este tipo de materiales de matriz mineral.

- 20 La invención se inscribe en este contexto, y tiene por objeto proponer una técnica de marcado de los materiales basados en al menos una matriz mineral para su posible identificación posterior.

La invención también tiene por objeto proporcionar una técnica de ese tipo que preserve intactas, o casi intactas, las propiedades de dicho material.

Otro objeto de la invención es proporcionar una técnica de ese tipo que permita poner de manifiesto el marcado mediante técnicas sencillas.

- 25 La invención también tiene como objeto proporcionar una técnica de ese tipo que tenga un diseño sencillo, fácil y asequible de implementar.

Estos objetos, así como otros que aparecerán posteriormente, se consiguen gracias a la invención, que tiene por objeto un procedimiento de marcado de al menos un mineral que comprende una matriz mineral de acuerdo con la reivindicación 1.

- 30 El documento WO2005/020194A desvela una composición polimérica luminiscente que comprende al menos un polímero complejoado con al menos un ion lantánido luminiscente utilizado para marcar materiales plásticos. Este polímero no se presenta en forma de cristalita y no se ha propuesto para marcar una matriz mineral.

- 35 Por tanto, los compuestos de acuerdo con la invención constituyen trazadores que permiten marcar cualquier material basado en una matriz mineral y permiten la identificación posterior de dicho material incluso después de un tiempo de uso prolongado.

Dichos trazadores suponen un interés real para los materiales porque el uso de iones de tierras raras es original en el ámbito de la construcción y porque su presencia se detecta con facilidad, por ejemplo, gracias a una lámpara sencilla que emita radiación ultravioleta.

- 40 Además, estos compuestos son suficientemente luminiscentes con UV como para poder utilizarse a concentraciones muy bajas para poderse detectarse mediante espectrofotometría o incluso, en su caso, a simple vista. Esto permite limitar el coste del procedimiento, pero también permite no alterar las propiedades, especialmente las propiedades reológicas, mecánicas o térmicas del material.

Además, son resistentes a temperaturas elevadas, lo que les convierte en útiles para el marcado de productos de protección contra incendios.

- 45 También son lo suficientemente inertes desde el punto de vista químico para que su introducción en la matriz no suponga ningún problema de compatibilidad con el resto de compuestos presentes en los materiales que tengan una matriz mineral.

Por otra parte, estos compuestos son fáciles de poner de manifiesto en el ámbito de un control rutinario, ya que son luminiscentes con irradiación UV.

Por último, tienen la ventaja de ser invisible en ausencia de luz UV, una vez incluidos en el material.

Se recuerda que los lantánidos comprenden lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Ub) y lutecio (Lu) y que las tierras raras comprenden estos elementos y, además, escandio (Sc) e itrio (Y).

- 5 Estas tierras raras están, a diferencia de su denominación, bastante diseminadas en la corteza terrestre, análogamente a los metales normales. La mayoría de las veces, están presentes simultáneamente en minerales tales como bastnasita, monazita, loparita (titanato de niobio), apatito, xenotima (ortofosfato) y las arcillas lateríticas.

En su forma elemental, las tierras raras tienen un aspecto metálico y son bastante blandas, maleables y dúctiles.

- 10 Las transiciones electrónicas de las tierras raras se realizan entre niveles discretos, y esto se traduce en absorciones y emisiones de luz de tipo fuertemente monocromático.

En el campo de la absorción, algunas tierras raras trivalentes permiten la obtención de coloraciones muy específicas, que se aprovechan en la industria del vidrio y cerámica, donde las tierras raras entran en la composición de los pigmentos.

- 15 Respecto a la emisión, se han desarrollado aplicaciones vinculadas con la disponibilidad industrial de las tierras raras de pureza suficiente: televisión en color, iluminación fluorescente y radiografía médica. Se puede conseguir una amplia variedad de emisiones dependiendo de la naturaleza de la tierra rara aplicada, y de las posiciones respectivas de los niveles de energía excitados o fundamentales. Según el elemento lantánido seleccionado, la emisión luminosa se encuentra en el ultravioleta cercano (para el gadolinio, cerio), el visible (rojo para el europio, naranja para el samario, verde para el terbio, amarillo para el disprosio, azul para el tulio), o el infrarrojo cercano (para el neodimio).

Así, en una televisión en color, la imagen se reproduce mediante la excitación catódica selectiva de tres luminóforos (azul, verde y rojo) basados en lantánidos depositados sobre la cara interna de la pantalla.

- 25 Preferentemente, el compuesto a base de tierra rara luminiscente utilizado en el ámbito del procedimiento de acuerdo con la invención se aplicará al material en concentraciones seleccionadas para permitir la identificación del mismo sin aumentar excesivamente el coste de retorno del material. En la práctica, esta concentración estará ventajosamente comprendida entre 1 gramo por tonelada y 10 gramos por tonelada de matriz mineral.

Puesto que estas concentraciones son muy bajas, dicho compuesto a base de tierra rara luminiscente se podrá incorporar ventajosamente a dicha matriz mineral mediante diluciones sucesivas.

Otra solución, que se podría utilizar cuando el material comprendiera al menos un aditivo tal como, por ejemplo:

- 30 - retardador del fraguado;
- acelerador del fraguado;
- fluidificante;
- colorante,

- 35 consistirá en incorporar dicho compuesto a base de al menos una tierra rara luminiscente a al menos uno de dichos aditivos, después de incorporar esta mezcla a dicha matriz mineral.

- 40 De acuerdo con una variante muy interesante de la invención, el procedimiento se utiliza para marcar al menos dos ejemplares de un mismo material que comprende una matriz mineral, caracterizado porque comprende una etapa que consiste en incorporar a cada uno de dichos ejemplares de dicho material durante su fabricación o durante su implementación, un compuesto a base de al menos dos tierras raras diferentes, de las que al menos una es luminiscente a una concentración que la convierte en detectable con irradiación UV, siendo los porcentajes de tierras raras del compuesto diferentes dependiendo de dichos ejemplares.

Se observará que, en un procedimiento de este tipo, bastará con que uno de los iones de tierra rara sea luminiscente.

- 45 En un procedimiento de ese tipo, el compuesto que muestra, de acuerdo con los ejemplares del material, porcentajes de tierras raras diferentes, mostrará también una firma espectrofotométrica diferente dependiendo de estos ejemplares, lo que permitirá identificarlos fácilmente.

Una variante de este tipo permitirá distinguir los lotes de un material que tenga la misma composición pero estén fabricados en plantas de producción diferentes, o en fechas diferentes, o para clientes diferentes.

- 50 La invención también se refiere a cualquier material que comprenda al menos una matriz mineral, caracterizado porque integra en dicho material al menos un trazador luminiscente constituido por un compuesto a base de al menos una tierra rara a una concentración que convierte a dicho compuesto en detectable con irradiación UV, siendo dicho compuesto un polímero de coordinación presentado en forma de una cristalita obtenida mediante la

reacción de al menos un ion de tierra rara luminiscente y al menos un ligando orgánico insaturado.

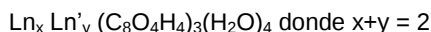
Igualmente preferentemente, dicha tierra rara se selecciona entre el grupo constituido por europio, terbio, holmio, disprosio, tulio, praseodimio, neodimio o erbio.

- 5 De acuerdo con una variante interesante de la invención, dicho compuesto está basado en al menos una primera tierra rara luminiscente y basado en al menos una segunda tierra rara luminiscente o no. De una forma preferida entre todas, dicho compuesto es a base de europio y/o terbio. Estas dos tierras raras son las que presentan el mejor rendimiento cuántico. El europio emite una luz roja y el terbio una luz verde.

Ventajosamente, dicho ligando insaturado se selecciona entre el grupo de los iones ftalato, isoftalato, tereftalato, trimesato, trimelitato, piromelitato, melitato,

- 10 De una forma preferida, dicho ligando insaturado es el ion tereftalato.

De una forma preferida entre todas, el compuesto responde a fórmula:



en la que, Ln y Ln', iguales o diferentes, representan dos iones de tierra rara luminiscentes y $\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_4$ un radical tereftalato.

- 15 Preferentemente, dicho compuesto a base de al menos una tierra rara luminiscente está incluido en el mismo en una proporción de 1 gramo a 10 gramos por tonelada.

Igualmente preferentemente, dicha matriz mineral contiene sulfato de calcio.

Otras características y ventajas de la invención aparecerán más claramente gracias a la descripción de las realizaciones de la misma, que se proporcionan en referencia a los dibujos en los que:

- 20 - la figura 1 muestra los espectros de luminiscencia de diferentes cristalitas monometálicas obtenidas con un ligando tereftalato de utilidad en el ámbito del procedimiento y de los materiales de acuerdo con la presente invención;
 - la figura 2 muestra los espectros de luminiscencia de diferentes cristalitas monometálicas obtenidas con ligandos tereftalato, piromelitato y trimesato;
 25 - la figura 3 muestra los espectros de luminiscencia de diferentes cristalitas bimetalicas de utilidad en el ámbito del procedimiento y de los materiales de acuerdo con la presente invención;
 - la figura 4 muestra los espectros de luminiscencia de una cristalita a base de terbio diluida a diferentes concentraciones en una matriz mineral (KBr).

1°) Realización de cristalitas a base de tierras raras

- 30 Para llevar a cabo los ensayos, se fabricaron compuestos con la fórmula química general $\text{Ln}_2[\text{TER}]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, fórmula en la que:

- Ln es bien europio, bien terbio, bien disprosio, bien erbio y
- "TER" representa un radical tereftalato (benceno-1,4-dicarboxilato).

Estos compuestos son polímeros de coordinación que se presentan en forma de cristalitas.

- 35 Se obtienen mediante la puesta en contacto directa de una solución acuosa de una sal de tierra rara y de una solución acuosa de una sal de ácido tereftálico (H_2TER) de acuerdo con el modo de operación siguiente:

- 1 mmol de cloruro de lantánido hexahidratado ($\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se disuelven en 20 ml de agua;
- 1,5 mmol de tereftalato de sodio (Na_2TER) se disuelven en 20 ml de agua;
- las dos soluciones transparentes se mezclan y se mantienen en agitación, a temperatura ambiente, durante 10 minutos; la precipitación de un sólido microcristalino comienza inmediatamente después de la puesta en contacto de ambas solución, y continúa durante los 10 minutos de agitación;
- el precipitado de color blanco se filtra, se lava con agua y se seca al aire.

- 45 Los sólidos obtenidos, insolubles en agua y en la mayoría de disolventes orgánicos, se pueden caracterizar por su difracción de rayos X en polvo. Todos estos compuestos son isoestructurales. Como ejemplo, el sólido obtenido con el terbio cristaliza en el sistema triclínico (grupo espacial P-1) con los siguientes parámetros cristalinos: $a=6,1420(2)$ Å, $b=10,06964(1)$ Å, $c=10,0956(3)$ Å, $\alpha=102,247(2)^\circ$, $\beta=91,118(1)^\circ$, $\gamma=101,518(2)^\circ$ y $Z=2$.

El rendimiento de la reacción es de aproximadamente un 80%.

Las cristalitas obtenidas son de tamaño submicrométrico homogéneo, y tienen una morfología de plaquetas.

La resistencia química de estos compuestos es buena, análogamente en la medida en que los iones lantánidos

presentan una afinidad excelente con los grupos carboxilato de los ligandos.

Así, una vez formados, estos compuestos no son muy sensibles a los lavados con soluciones ácidas o básicas.

Por otra parte, son estables al aire durante más de un año.

5 Estos compuestos presentan, además, una elevada estabilidad térmica, ya que los ensayos han demostrado que su estructura molecular no se destruía a 500°C, es decir, que resisten temperaturas muy superiores a las temperaturas de uso.

Estos compuestos emiten en el visible con irradiación ultravioleta. La emisión se puede ver a simple vista u observarse mediante espectrofotometría.

10 El mecanismo de este fenómeno se conoce con el nombre de efecto de antena. Efectivamente, la irradiación en el UV se realiza a 254 nm, por ejemplo, la longitud de onda de absorción de los sistemas π orgánicos, tales como los que existen en los ligandos de tipo benceno policarboxilato.

El ligando absorbe la energía de excitación, y la transfiere mediante transferencia no radiante al ion lantánido, que se desexcita emitiendo en el visible.

15 Los espectros de luminiscencia observados con los compuestos de las fórmulas $\text{Ln}_2[\text{TER}]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en la que Ln es bien disprosio, bien el terbio o bien el erbio se representan en la figura 1.

Los rendimientos cuánticos (Φ) de los compuestos de las fórmulas $\text{Ln}_2[\text{TER}]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en la que Ln es bien europio, bien terbio, bien disprosio, bien terbio se han determinado para las muestras sólidas mediante una esfera de integración según el procedimiento de M. Wrighton en la tabla I siguiente.

Tabla I

Productos	Φ [%]
Eu_2TER_3	(6,7±0,9)
Tb_2TER_3	(19,1±1,0)
Dy_2TER_3	(0,062±0,004)
Er_2TER_3	(0,022±0,001)

20 Los compuestos a base de iones Tb^{3+} o Eu^{3+} muestran los rendimientos cuánticos más interesantes para su aplicación industrial.

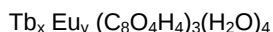
De acuerdo con realizaciones similares a la anteriormente descrita, también se han fabricado los compuestos con otros ligandos, es decir:

25 el ion piromelitato para obtener un compuesto de fórmulas $\text{Ln}_2(\text{PYRMA})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, en la que PYRMA representa un radical piromelitato (benceno-1,2,4,5-tetracarboxilato).

El ion trimesato para obtener un compuesto de fórmulas $\text{Ln}_2(\text{TMA})_3 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$, en la que TMA representa un radical (benceno-1,3,5-tricarboxilato).

Estos compuestos muestran espectros de emisión diferentes dependiendo de los ligandos utilizados, como se muestra en la figura 2.

30 Por último, también se han fabricado cristalitas heterobimetálicas a base de europio y terbio y de tereftalato, con la fórmula química general:



donde $x+y = 2$

35 Durante la síntesis de estos compuestos bimetalicos, se ha utilizado un modo de operación parecido al anteriormente indicado para los compuestos monometálicos, pero variando las relaciones molares de las sales de las tierras utilizadas para obtener cristalitas que tengan proporciones variables de europio y terbio.

40 Teniendo en cuenta las bajas concentraciones en las que se usan las cristalitas en el ámbito del procedimiento de acuerdo con la invención, se ha comprobado que cada cristalita contiene las mismas proporciones relativas de Tb y de Eu que el polvo global. En efecto, es importante, que cada cristalita contenga toda la información. Esto se ha verificado mediante microanálisis mediante microscopía de barrido (MEB). Los resultados de este análisis se

encuentran en la tabla 2 siguiente, y confirman sin ambigüedad que es posible fabricar polvos en los que las proporciones relativas de Tb y Eu se puedan controlar perfectamente a la escala de la cristalita.

Tabla 2

Porcentajes molares de las soluciones de partida		Análisis de las cristalitas mediante microscopía de barrido	
% Terbio	% Europio	% Terbio	% Europio
10	90	12,56	87,44
20	80	20,36	79,64
30	70	28,35	71,65
40	60	39,11	60,89
50	50	50,58	49,42
60	40	60,22	39,78
80	20	80,56	19,44
90	10	89,83	10,17

- 5 Dependiendo de los porcentajes relativos de cada una de las tierras raras en las cristalitas, se observa, tanto a simple vista como mediante el fluorómetro, una variación cromática. Esto se confirma en la figura 3, que muestra los espectros de fluorescencia obtenidos con estos diferentes compuestos.

2º) Materiales a base de matrices minerales que integran los compuestos a base de tierras

- 10 Los compuestos anteriormente fabricados se incluyeron, a diferentes concentraciones, en una matriz mineral, por ejemplo, escayola. Realmente, la escayola es una matriz mineral habitualmente utilizada en la fabricación de materiales, en su caso con aditivos (retardador del fraguado, acelerador del fraguado, fluidificante, colorante). La mezcla de escayola y cristalita posteriormente se diluyó. Se usó una tasa de dilución de 0.8 (proporción másica de agua/mezcla de polvo).

- 15 Se comprobó en primer lugar que el compuesto no se altera durante la disolución. Para ello, escayola seca, a la que se había añadido un 2,5% en peso del compuesto de fórmula $Tb_2TER_{3.4}H_2O$ se trituro y se analizó mediante difracción de rayos X en polvo (teniendo en cuenta la precisión de esta técnica, se tuvo que utilizar una concentración mucho más alta que la concentración utilizada en la práctica en los materiales). El análisis mediante difracción de rayos X ha demostrado que el compuesto $Tb_2TER_{3.4}H_2O$ estaba correctamente presente después de la disolución y el secado de la escayola.

- 20 La luminiscencia de las cristalitas en la matriz mineral se estudió posteriormente para diferentes concentraciones de cristalitas, mediante una lámpara UV que emitía a 254 nm. Los resultados se indican en la tabla 3, a continuación.

Tabla 3

Contenido másico en trazador	Luminiscencia observada a simple vista con irradiación UV (254 nm)	
	Antes de la dilución	Tras el fraguado
5 %	Sí	Sí
0,5 %	Sí	Sí
0,1 %	Sí	Sí
0,05 %	Sí	Sí
0,01 %	Sí	Sí
50 ppm	Sí	Sí

(continuación)

Contenido másico en trazador	Luminiscencia observada a simple vista con irradiación UV (254 nm)	
	Antes de la dilución	Tras el fraguado
10 ppm	Sí	Sí
5 ppm	Sí	Sí
1 ppm	Sí	Sí
0,5 ppm	Sí	Sí
0,1 ppm	No	Sí
0,05 ppm	No	Sí

Estos resultados, confirmados mediante análisis fluorométrico, indican una visibilidad a simple vista del marcador en el material tras la disolución incluso a las bajas cantidades ponderales de este en la matriz. Esto convierte los compuestos en económicamente interesantes a pesar de su coste relativamente elevado.

- 5 También se han realizado ensayos sobre la luminiscencia del trazador de fórmula $\text{Tb}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de acuerdo con la invención en otra matriz mineral, es decir, KBr.

El compuesto se diluyó en KBr seco en diferentes concentraciones comprendidas de 1 parte del compuesto a base de terbio en 10 partes de KBr a 1 parte de compuesto a base de terbio en 100000 partes de KBr.

- 10 Las curvas de fluorimetría ($\lambda_{\text{exc}}=300 \text{ nm}$) correspondientes a estas diferentes diluciones se encuentran en el gráfico de la figura 4.

Se han realizado otros ensayos con las cristalitas de fórmula $\text{Ln}_2[\text{PYRMA}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ln}_2[\text{TMA}]_3 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$. Los resultados obtenidos son comparables a los obtenidos con los compuestos fabricados a partir del ligando tereftalato.

Finalmente, se llevaron a cabo otros ensayos usando las cristalitas heterobimetálicas para marcar diferentes lotes de un mismo material.

- 15 El análisis espectrofotométrico de la emisión de estos compuestos bimetálicos incluidos en estos diferentes lotes muestra una respuesta variable dependiendo de las concentraciones relativas de los lantánidos de las cristalitas.

Dichos compuestos bimetálicos se pueden utilizar para marcar de manera distintiva diferentes ejemplares del mismo material, lo que tiene un interés especial para el marcado de diferentes lotes del mismo material, para el marcado de este material dependiendo del cliente al que se vende, para el marcado de este material dependiendo de su fecha de fabricación (milesimagen), para el marcado de este material para detectar la copia del mismo, etc...

20

REIVINDICACIONES

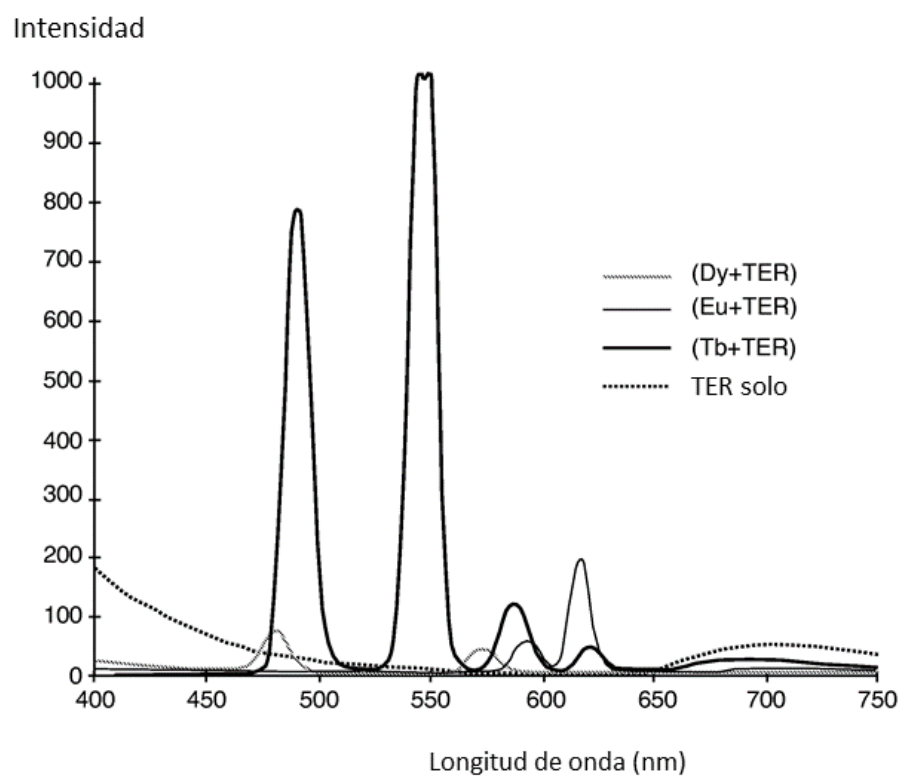
1. Procedimiento de marcado de al menos un material que comprende una matriz mineral **caracterizado porque** comprende al menos una etapa que consiste en incorporar en dicho material, durante su fabricación, al menos un compuesto a base de al menos una tierra rara luminiscente de acuerdo con una concentración que convierte a dicho compuesto en detectable con irradiación UV, siendo dicho compuesto un polímero de coordinación presentado en forma de una cristalita obtenida mediante la reacción de al menos un ion de tierra rara luminiscente con al menos un ligando orgánico insaturado.
2. Procedimiento de marcado de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado porque** dicha concentración está comprendida entre 1 gramo por tonelada y 10 gramos por tonelada de matriz mineral.
3. Procedimiento de marcado de acuerdo con la reivindicación 2 **caracterizado porque** dicho compuesto a base de tierra rara luminiscente se incorpora a dicha matriz mineral mediante diluciones sucesivas.
4. Procedimiento de marcado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado porque** dicho material comprende al menos un aditivo que pertenece al grupo siguiente:
 - retardador del fraguado;
 - acelerador del fraguado;
 - fluidificante;
 - colorante,
 y **porque** consiste en incorporar dicho compuesto a base de al menos una tierra rara luminiscente a al menos uno de sus aditivos, después de incorporar esta mezcla a dicha matriz mineral.
5. Procedimiento de marcado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 de al menos dos ejemplares de un mismo material que comprende una matriz mineral **caracterizado porque** comprende una etapa que consiste en incorporar a cada uno de dichos ejemplares de dicho material durante su fabricación o durante su implementación, un compuesto a base de al menos dos tierras raras distintas, de las que al menos una es luminiscente a una concentración que la convierte en detectable con irradiación UV, siendo los porcentajes de tierras raras del compuesto diferentes dependiendo de dichos ejemplares.
6. Material a base de una matriz mineral **caracterizado porque** integra al menos un trazador luminiscente constituido por un compuesto a base de al menos un ion de tierra rara luminiscente a una concentración que convierte dicho compuesto en detectable con irradiación UV, siendo dicho compuesto un polímero de coordinación presentado en forma de una cristalita obtenida mediante la reacción de al menos un ion de tierra rara luminiscente con al menos un ligando orgánico insaturado.
7. Material de acuerdo con la reivindicación 6 **caracterizado porque** dicha tierra rara se selecciona entre el grupo constituido por europio, terbio, holmio, disprosio, tulio, praseodimio, neodimio o erbio.
8. Material de acuerdo con la reivindicación 6 o 7 **caracterizado porque** dicho compuesto está basado en al menos una primera tierra rara luminiscente y basado en al menos una segunda tierra rara luminiscente o no.
9. Material de acuerdo con la reivindicación 7 u 8 **caracterizado porque** dicho compuesto está basado en europio y/o terbio.
10. Material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9 **caracterizado porque** dicho ligando insaturado se selecciona entre el grupo de los iones ftalato, isoftalato, tereftalato, trimesato, trimelitato, piromelitato, melitato,
11. Material de acuerdo con la reivindicación 10 **caracterizado porque** dicho ligando insaturado es el ion tereftalato.
12. Material de acuerdo con la reivindicación 11 **caracterizado porque** dicho compuesto responde a fórmula:

$$\text{Ln}_x \text{Ln}'_y (\text{C}_8\text{O}_4\text{H})_3(\text{H}_2\text{O})_4$$
 con $x+y = 2$
 en la que, Ln y Ln', iguales o diferentes, representan dos iones lantánidos o iones de tierra rara luminiscentes y $\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_4$ es un radical tereftalato.
13. Material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, **caracterizado porque** dicho compuesto a base de al menos una tierra rara luminiscente está incluido en el mismo en una proporción de 1 gramo a 10 gramos por tonelada.
14. Material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 y 13, **caracterizado porque** dicha matriz mineral contiene sulfato de calcio.

15. Material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 14, **caracterizado porque** comprende al menos un aditivo que pertenece al grupo siguiente:

- 5
- retardador del fraguado;
 - acelerador del fraguado;
 - fluidificante;
 - colorante.

16. Material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 15, **caracterizado porque** constituye un material ignífugo.



Espectros de luminiscencia de los compuestos $\text{Ln}_2(\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$
donde Ln = Dy, Tb o Eu

Fig. 1

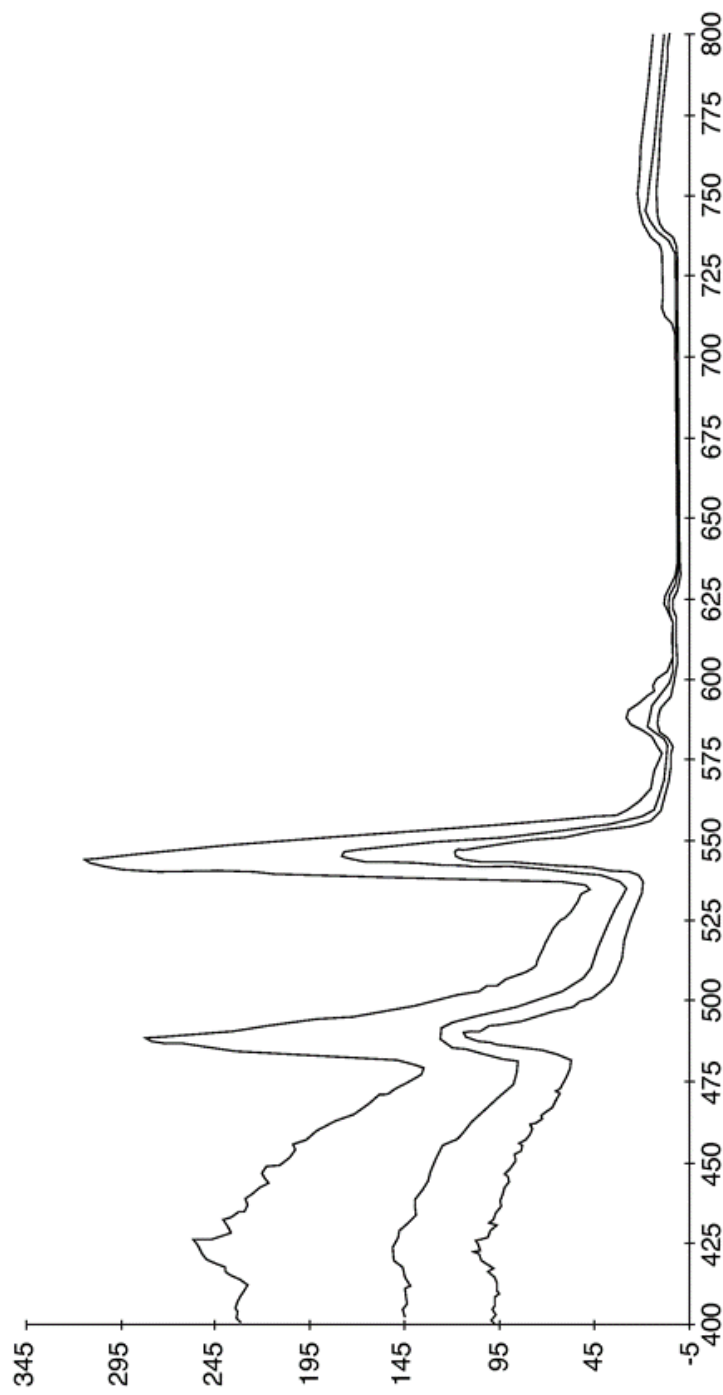


Fig. 2

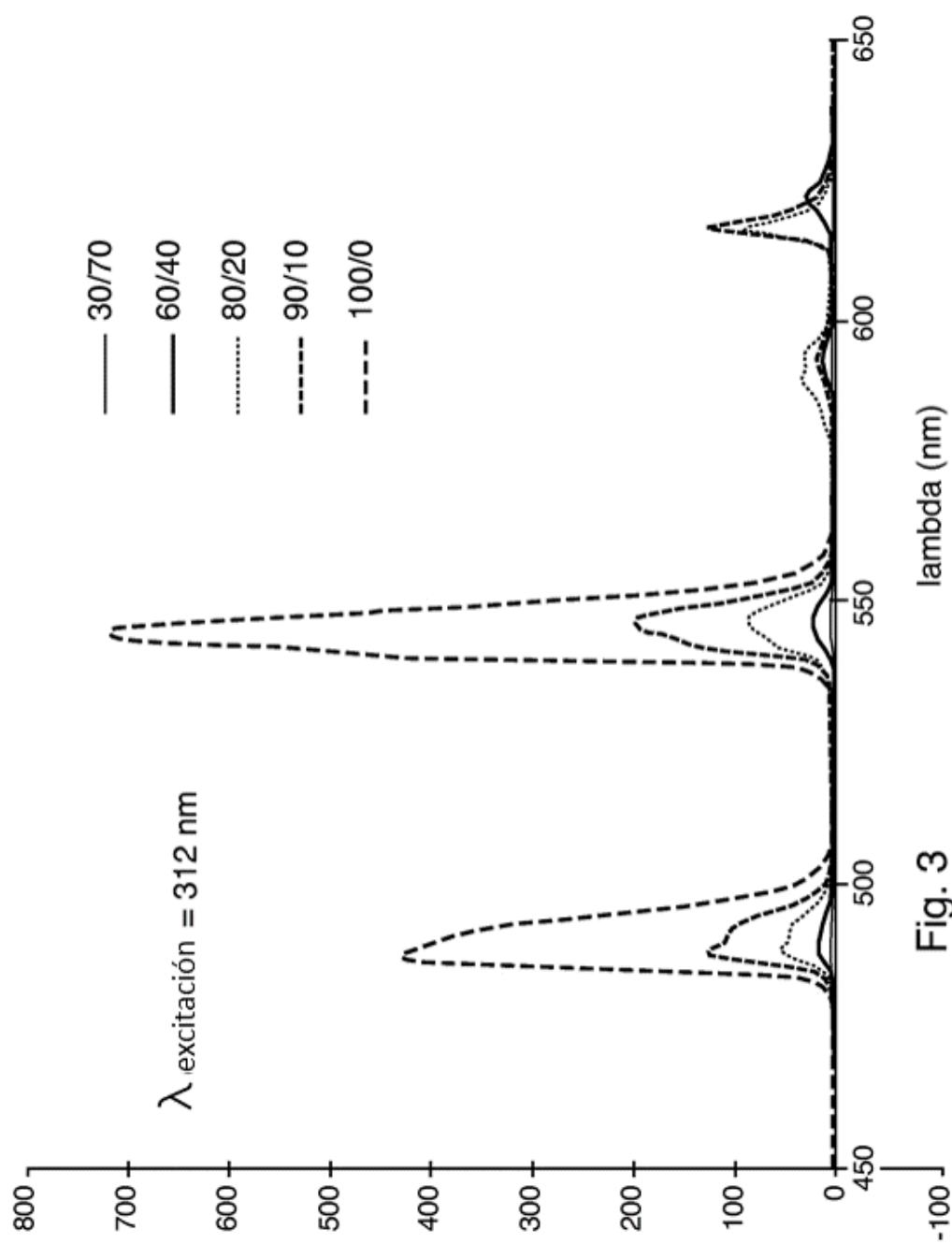


Fig. 3

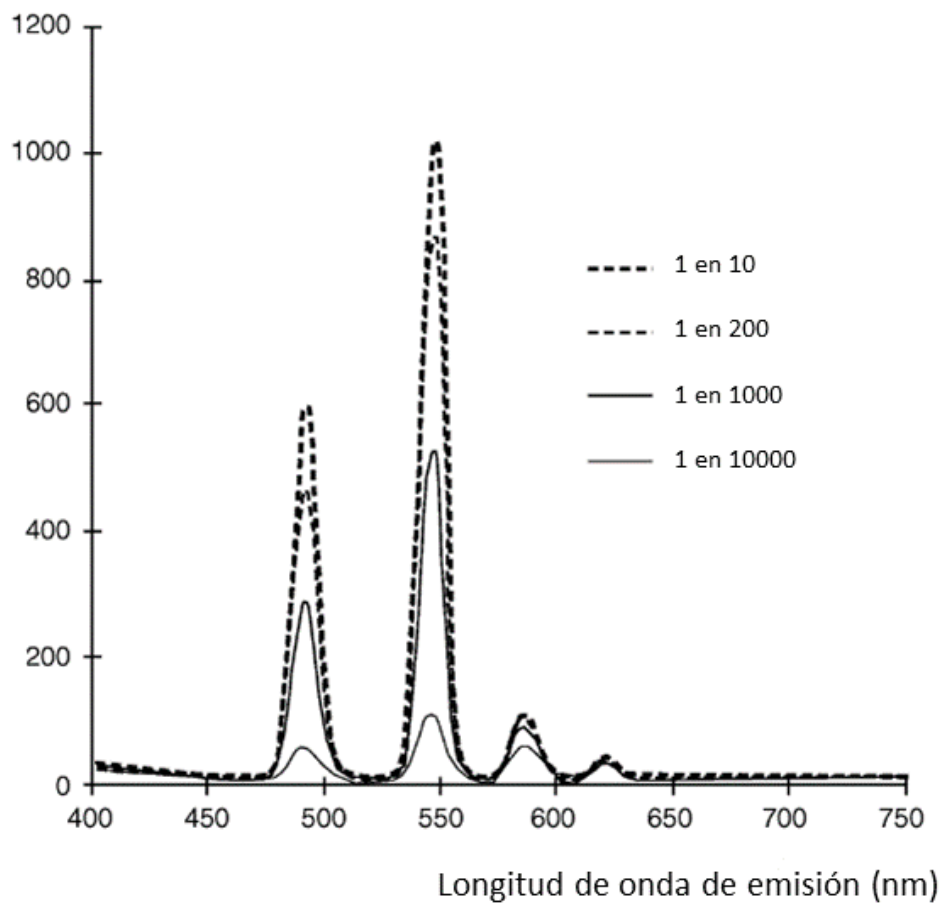


Fig. 4