

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 520 190**

51 Int. Cl.:

**C09K 11/78** (2006.01)

**C09K 11/80** (2006.01)

**C09K 11/81** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2010 E 10766429 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.08.2014 EP 2483369**

54 Título: **Composiciones en partículas que tienen múltiples respuestas a radiación de excitación**

30 Prioridad:

**01.10.2009 US 247693 P**

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

**11.11.2014**

73 Titular/es:

**SICPA HOLDING SA (100.0%)  
Avenue de Florissant 41  
1008 Prilly, CH**

72 Inventor/es:

**HAUBRICH, SCOTT;  
SHAH, JAINISHA y  
CORDERO, STEVEN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 520 190 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**

Composiciones en partículas que tienen múltiples respuestas a radiación de excitación

Esta invención se refiere a un artículo que comprende un rasgo de seguridad que comprende una composición en partículas que tiene múltiples respuestas a radiación de excitación.

5 Los luminóforos son composiciones que son capaces de emitir cantidades útiles de radiación en los espectros visible, infrarrojo y/o ultravioleta con la excitación del compuesto luminóforo por una fuente de energía externa. Debido a esta propiedad, los compuestos luminóforos se han utilizado desde hace tiempo en pantallas de tubos de rayos catódicos (CRT) para televisiones y dispositivos similares, como marcadores para autenticar documentos y  
10 productos, y como revestimientos luminiscentes en lámparas fluorescentes, centelleadores de rayos X, diodos emisores de luz, y pinturas fluorescentes. Típicamente, los compuestos luminóforos inorgánicos incluyen una red hospedante que contiene una pequeña cantidad de un emisor o ion dopante.

Las composiciones de luminóforos convencionales tienen una respuesta definida (por ejemplo, emisión) a una excitación dada por radiación electromagnética. Las composiciones de luminóforos pueden convertir, por ejemplo, una longitud de onda en una segunda longitud de onda, ya sea ultravioleta a visible, ultravioleta a infrarrojo, visible a visible, visible a infrarrojo, infrarrojo a infrarrojo, o infrarrojo a visible. Las composiciones de luminóforos también  
15 pueden emitir cerca de la longitud de onda que absorben.

Cuando se usan en aplicaciones de seguridad, las composiciones de luminóforos se aplican a artículos a autenticar, y cierta propiedad básica del luminóforo, generalmente la longitud de onda de la radiación emitida, es monitorizada por un detector para proporcionar una indicación o "marca" de si un artículo que se esté probando es  
20 genuino. En algunas aplicaciones, es necesario diferenciar entre una serie de artículos marcados y, aunque esto se puede lograr aplicando diferentes composiciones de luminóforos que emiten radiación de diferentes longitudes de onda, esto tiene la desventaja de necesitar un sistema de monitorización con múltiples detectores capaces de separar y leer las diferentes longitudes de onda.

Para ciertas aplicaciones, incluyendo la diferenciación entre una serie de artículos marcados, sería ventajoso tener  
25 composiciones de luminóforos que puedan emitir de forma controlable diferentes respuestas, por ejemplo emisiones, a una única o a múltiples fuentes de energía. Por ejemplo, la Solicitud de Patente Publicada U.S. n° 2009/0007815 describe una composición en partículas que tiene una primera respuesta a una primera radiación electromagnética y, tras la exposición intermedia a una segunda radiación electromagnética, una segunda respuesta a la primera radiación electromagnética, diferente de la primera respuesta.

30 DATABASE WPI Week 200741 Thomson Scientific, Londres, GB; AN2007-429434 XP0026 087 637A (Samsung SDI CO LTD) 3 de agosto de 2006, describe luminóforos compuestos que comprenden un luminóforo de cubierta que muestra un color de emisión de luz diferente alrededor de un luminóforo central.

El documento US 6 180 029 B1 describe polvos de luminóforos que contienen oxígeno, y un método para producir los polvos. Dichos polvos se usan con fines de seguridad.

35 El objeto de la invención es proporcionar un artículo mejorado que comprende un rasgo de seguridad que tiene múltiples respuestas a radiación de excitación.

Dicho objeto se resuelve mediante un artículo que comprende un rasgo de seguridad que comprende una composición en partículas que comprende al menos una partícula que tiene al menos dos fases cristalinas y/o vítreas diferentes, comprendiendo cada fase una red hospedante y un dopante sensible a radiación  
40 electromagnética, y produciendo las diferentes fases simultáneamente diferentes espectros de emisión con la exposición a fotones de la misma energía, con lo que el resultado de la composición en partículas cuando se expone a dichos fotones es la suma de respuestas de las diferentes fases. Variando las cantidades relativas de las diferentes fases, es posible producir una serie de partículas con diferentes resultados útiles en aplicaciones de seguridad que requieran autenticación y diferenciación entre artículos.

45 Convenientemente, cada fase es sensible a la radiación electromagnética en las regiones UV, visible o IR del espectro electromagnético.

En una realización, las diferentes fases producen espectros de emisión con picos a diferentes longitudes de onda en la exposición a fotones de la misma energía.

50 En otra realización, cada fase produce un espectro de emisión con múltiples picos en la exposición a fotones de la misma energía, y la relación de las intensidades relativas de los picos difiere entre las fases.

En todavía otra realización, las diferentes fases emiten radiación que tienen velocidades de decaimiento diferentes en la exposición a fotones de la misma energía.

En una realización adicional, las fases tienen diferente absorbancia selectiva por fotones de la misma energía, es decir, cada fase de dicha al menos una partícula tiene una absorbancia selectiva diferente por fotones a las mismas

longitudes de onda.

Como alternativa, las fases tienen diferentes coeficientes de extinción para fotones de diferente energía, es decir, cada fase de dicha al menos una partícula tiene un coeficiente de extinción diferente a fotones a diferentes longitudes de onda.

5 El artículo de la presente invención se puede usar en un método para autenticar y diferenciar entre una serie de artículos, comprendiendo el método:

10 (a) aplicar a cada artículo una composición en partículas que comprende una pluralidad de partículas, en la que al menos una de las partículas comprende al menos dos fases cristalinas y/o vítreas diferentes, comprendiendo cada fase una red hospedante y un dopante sensible a la radiación electromagnética, y produciendo las diferentes fases simultáneamente diferentes respuestas con la exposición a fotones de la misma energía o diferentes energías, con lo que el resultado de la composición en partículas cuando se expone a dichos fotones es la suma de las respuestas de dichas diferentes fases;

15 (b) variar la relación de las cantidades de las diferentes fases en las composiciones en partículas aplicadas a los diferentes artículos, con lo que cada artículo produce un resultado diferente con la exposición a dichos fotones de la misma energía o diferentes energías;

(c) exponer cada artículo a fotones de la misma o diferentes energías; y

(d) medir el resultado de cada artículo.

Las Figuras 1(a) y (b) son patrones de difracción de rayos X (XRD) de los materiales compuestos C-1 y C-2 respectivamente del Ejemplo 1.

20 Las Figuras 2(a) a (d) son imágenes de SEM de  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_2O_3$  puro (Figura 2a),  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_3PO_7$  puro (Figura 2b), material compuesto C-1 (Figura 2c) y material compuesto C-2 (Figura 2d).

Las Figuras 3(a) a (c) comparan los espectros de emisión de PL de los componentes individuales puros  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_2O_3$  y  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_3PO_7$  (Figura 3a), la mezcla M1 y el material compuesto C-1 (Figura 3b), y la mezcla M2 y el material compuesto C-2 (Figura 3c) tras la excitación con luz UV de 365 nm.

25 Las Figuras 3(d) a (f) comparan los espectros de emisión de PL de los componentes individuales puros  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_2O_3$  y  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_3PO_7$  (Figura 3d), la mezcla M1 y el material compuesto C-1 (Figura 3e), y la mezcla M2 y el material compuesto C-2 (Figura 3f) tras la excitación con luz UV de 254 nm.

Las Figuras 4(a) a (c) son patrones de XRD de los materiales compuestos C-3, C-4 y C-5 respectivamente del Ejemplo 2.

30 Las Figuras 5(a) a (f) son imágenes de SEM de  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_2O_3$  puro (Figura 5a),  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_3PO_7$  puro (Figura 5b),  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})PO_4$  puro (Figura 5c), material compuesto C-3 (Figura 5d), material compuesto C-4 (Figura 5e) y material compuesto C-5 (Figura 5f).

35 Las Figuras 6(a) a (c) comparan los espectros de emisión de PL de los componentes individuales puros  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_2O_3$ ,  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})PO_4$  y  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_3PO_7$  (Figura 6a), los materiales compuestos C-3, C-4 y C-5 (Figura 6b), y las mezclas con composiciones idénticas M-3, M-4 y M-5 (Figura 6c) tras la excitación con luz UV de 365 nm.

40 Las Figuras 6(d) a (f) comparan los espectros de emisión de PL de los componentes individuales puros  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_2O_3$ ,  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})PO_4$  y  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_3PO_7$  (Figura 6d), los materiales compuestos C-3, C-4 y C-5 (Figura 6e), y las mezclas con composiciones idénticas M-3, M-4 y M-5 (Figura 6f) tras la excitación con luz UV de 254 nm.

La Figura 7 es un patrón de XRD del material compuesto C-6 del Ejemplo 3.

Las Figuras 8(a) a (c) son imágenes de SEM de  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_2O_3$  puro,  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_4Al_2O_9$  puro y material compuesto C-6, respectivamente.

45 Las Figuras 9(a) y (b) comparan los espectros de emisión de PL de los componentes individuales puros  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_2O_3$ ,  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_4Al_2O_9$  (Figura 9a) y el material compuesto C-6 y la mezcla M-6 (Figura 9b) tras la excitación con luz UV de 365 nm.

Las Figuras 9(c) y (d) comparan los espectros de emisión de PL de los componentes individuales puros  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_2O_3$ ,  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_4Al_2O_9$  (Figura 9c) y el material compuesto C-6 y la mezcla M-6 (Figura 9d) tras la excitación con luz UV de 254 nm.

50 Las Figuras 10(a) y (b) son patrones de XRD de los materiales compuestos C-7 y C-8 respectivamente del

## Ejemplo 4.

Las Figuras 11(a) a (d) son imágenes de SEM de  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_3Al_5O_{12}$  puro,  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_4Al_2O_9$  puro, material compuesto C-7 y material compuesto C-8, respectivamente.

5 Las Figuras 12(a) a (c) comparan los espectros de emisión de PL de los componentes individuales puros  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_3Al_5O_{12}$  y  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_4Al_2O_9$  (Figura 12a), la mezcla M7 y el material compuesto C-7 (Figura 12b), y la mezcla M8 y el material compuesto C8 (Figura 12c) tras la excitación con luz UV de 365 nm.

Las Figuras 12(d) a (f) comparan los espectros de emisión de PL de los componentes individuales puros  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_3Al_5O_{12}$  y  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_4Al_2O_9$  (Figura 12d), la mezcla M7 y el material compuesto C-7 (Figura 12e), y la mezcla M8 y el material compuesto C8 (Figura 12f) tras la excitación con luz UV de 254 nm.

## 10 Descripción detallada de las realizaciones

Se describe aquí un artículo de la presente invención que comprende un rasgo de seguridad que comprende una composición en partículas que comprende una pluralidad de partículas, en la que al menos una, y de forma preferible sustancialmente todas, de las partículas comprende al menos dos fases cristalinas y/o vítreas diferentes, y en la que cada fase comprende una red hospedante y un dopante sensible a la radiación electromagnética. Además, 15 las diferentes fases se seleccionan de manera que produzcan simultáneamente diferentes espectros de emisión con la exposición a fotones de la misma energía. De esta manera, el resultado de la composición de partículas cuando se expone a tales fotones es la suma de las respuestas de las diferentes fases.

Puesto que el resultado de la composición en respuesta a la excitación es igual a la suma de las respuestas de las diferentes fases, variando las cantidades relativas de las fases es posible producir una serie de composiciones en 20 partículas, cada una con un resultado característico diferente. Esta característica es particularmente útil en aplicaciones de seguridad cuando es necesario no sólo autenticar un único artículo, sino también diferenciar entre diferentes artículos auténticos, por ejemplo billetes de banco de diferentes denominaciones. De este modo, aplicando una composición en partículas diferente, cada una con una relación única entre las cantidades de las diferentes fases, a cada artículo a autenticar, es posible medir el resultado de las diferentes composiciones en 25 respuesta a la radiación de excitación para identificar de forma única cada artículo.

Dependiendo de la selección de la combinación particular de red hospedante/dopante, las composiciones en partículas como se describen aquí se pueden producir para que sean sensibles a radiación electromagnética a lo largo de un amplio intervalo del espectro electromagnético. Para muchas aplicaciones prácticas, se puede dar 30 preferencia a composiciones sensibles a radiación en las regiones UV, visible o IR del espectro, pero en otras aplicaciones puede ser útil producir composiciones sensibles a radiación en una o más de las regiones de radio, microondas, rayos X y rayos gamma del espectro.

En una realización, la composición en partículas contenida en el rasgo de seguridad del artículo de la presente invención comprende al menos una partícula que tiene al menos dos fases cristalinas y/o vítreas diferentes que se 35 comportan como luminóforos fotoluminiscentes con diferentes características de emisión en respuesta a la exposición a fotones de una energía dada. Por ejemplo, las diferentes fases se pueden ordenar para producir espectros de emisión con picos a diferentes longitudes de onda con la exposición a dichos fotones de la misma energía. Como alternativa, cada fase se puede ordenar para producir un espectro de emisión con múltiples picos con la exposición a fotones de la misma energía, pero difiriendo la relación de las intensidades relativas de los picos entre las fases. Como alternativa adicional, las diferentes fases se pueden ordenar para emitir radiación que tiene 40 diferentes velocidades de decaimiento con la exposición a dichos fotones de la misma energía.

En principio, cuando las diferentes fases en la composición en partículas se comportan como luminóforos fotoluminiscentes, se puede usar en cada fase cualquier red hospedante luminófora conocida, si es posible, para 45 incorporar al menos un tipo de átomo dopante luminiscente en dicha red hospedante, para dar como resultado una composición luminiscente. Los ejemplos de redes hospedantes que pueden ser útiles incluyen compuestos que comprenden un catión que contiene al menos un elemento seleccionado de los Grupos 2, 3, 12, y 13 de la Tabla Periódica, y los elementos lantánidos, y un anión que contiene al menos un elemento seleccionado de los Grupos 13, 14, 15, 16 y 17 de la Tabla periódica. Típicamente, el o cada elemento catiónico se selecciona de itrio, lantano, gadolinio, lutecio, cinc, magnesio, calcio, estroncio, y bario, y el o cada elemento aniónico se selecciona de boro, aluminio, galio, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo, arsénico, oxígeno, azufre, selenio, flúor, cloro, bromo, yodo. Los 50 materiales de red particulares adecuados para uso en las presentes composiciones de luminóforos incluyen óxido de itrio, fosfato de itrio, sulfuros de itrio, oxisulfuros de itrio, aluminatos de itrio, tales como  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG),  $YAlO_3$  (YAP) e  $Y_4Al_2O_9$  (YAM), y nitruros y oxinitruros de itrio y silicio, tales como  $YSi_3N_5$  y  $Y_2Si_{11}N_{20}O$ , aluminatos de erbio, tales como  $Er_3Al_5O_{12}$  y  $ErAlO_3$  (YAP), aluminatos de bario y magnesio, óxido de gadolinio y galatos de gadolinio, tales como  $Gd_3Ga_5O_{12}$ , óxido de lantano, fosfato de lantano, fosfato de neodimio, circonia, ceria, silicatos de cinc, y silicatos de estroncio. También se pueden emplear composiciones de red mixtas. 55

Los dopantes empleados aquí son típicamente iones de elementos lantánidos, incluyendo cerio, praseodimio, neodimio, samario, europio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, y sus mezclas. Otros elementos que se pueden usar como el ion dopante en la presente composición en partículas incluyen magnesio, cromo, manganeso,

cobalto, hierro, renio, osmio, molibdeno, titanio, cobre, plata, níquel, estaño, plomo, cinc, y sus mezclas. Generalmente, el dopante está presente como un compuesto que contiene oxígeno, tal como un óxido metálico, un silicato, borato, fosfato, oxisulfuro o aluminato.

5 La cantidad de dopante presente en la composición luminiscente no está definida estrechamente, y generalmente puede oscilar de alrededor de 0,1 a alrededor de 99% en moles, tal como de alrededor de 1 a alrededor de 80% en moles, por ejemplo de alrededor de 5 a alrededor de 70% en moles, convenientemente de alrededor de 5 a alrededor de 25% en moles de la composición luminiscente total.

10 A la hora de producir composiciones luminóforas en partículas con diferentes emisiones a partir de la misma partícula, se hace uso del hecho de que la estructura hospedante y la simetría del sitio de un material luminóforo influyen fuertemente sus propiedades espectrales. De este modo, por ejemplo, el óxido de itrio dopado con europio y el fosfato de itrio dopado con europio tienen diferentes simetrías de sitio, estructuras hospedantes y redes hospedantes, y de este modo, cuando se excitan, tienen generalmente diferentes espectros de emisión y velocidades de decaimiento. La semivida para el decaimiento de la emisión del óxido es 1,15 ms, mientras que aquel para la emisión del fosfato es 3,0 ms. Por lo tanto, es posible ajustar la velocidad de decaimiento observable a cualquier valor en el intervalo de 1,15 a 3,0 ms al obtener partículas con cantidades variables de las fases mixtas.

15 Además, como se muestra en la Tabla 1, diferentes fosfatos de tierras raras tienen diferentes estructuras cristalinas, por ejemplo la fase de xenotima y la fase de monacita, con distancias de tierra rara (RE) a tierra rara diferentes. Cuanto mayores son estas distancias, hay menos solapamiento orbital y cruce de canales entre los dopantes, lo que a su vez conduce a menos extinción de la concentración de los dopantes y por tanto mayores tiempos de decaimiento.

Tabla 1

Fosfato	Grupo espaciador	Simetría	Distancia RE-RE (Å)
YPO <sub>4</sub>	141/amd	Tetragonal	3,7-5,2
EuPO <sub>4</sub>	P121/n1(14)	Monoclínica	4,0-5,9
LaPO <sub>4</sub>	P121/n1(14)	Monoclínica	4,1-5,9
YbPO <sub>4</sub>	141/amd	Tetragonal	3,7-5,9
Nd <sub>3</sub> PO <sub>7</sub>	C1M1(8)	Monoclínica	3,7-5,9

25 En otra realización, la composición en partículas contenida en el rasgo de seguridad del artículo de la presente invención comprende al menos una partícula que tiene al menos dos fases cristalinas y/o vítreas diferentes que tienen diferente absorbanza selectiva por fotones de la misma energía debido a que las fases tienen diferentes coeficientes de extinción a la longitud de onda de los fotones. Como resultado, la cantidad de radiación incidente absorbida por la composición en partículas dependerá de las cantidades relativas de las diferentes fases en la composición.

30 Como alternativa, la composición en partículas contenida en el rasgo de seguridad del artículo de la presente invención comprende al menos una partícula que tiene al menos dos fases cristalinas y/o vítreas diferentes que tienen diferentes coeficientes de extinción con respecto a fotones de diferente longitud de onda. De este modo, cuando se expone a una fuente de radiación mixta, la distribución de longitudes de onda en el resultado de la composición en partículas dependerá de las cantidades relativas de las diferentes fases, en la composición.

35 Típicamente, la composición en partículas contenida en el rasgo de seguridad del artículo de la presente invención está en forma de partículas que tienen un tamaño medio pequeño. Aunque el tamaño "medio" preferido variará según la aplicación de la composición, en la mayoría de los casos el tamaño medio de las partículas es menor que alrededor de 10 μm, preferiblemente menor que alrededor de 5 μm, más preferiblemente menor que alrededor de 3 μm, tal como de alrededor de 0,1 μm a alrededor de 3 μm, típicamente alrededor de 2 μm. Como se usa aquí, el tamaño medio de partículas es el tamaño medio ponderal de partículas.

40 Generalmente, se prefiere que la composición en partículas contenida en el rasgo de seguridad del artículo de la presente invención también tenga una distribución estrecha de tamaños de partículas, de manera que la mayoría de las partículas tengan sustancialmente el mismo tamaño. Preferiblemente, al menos alrededor de 90 por ciento en peso de las partículas, y más preferiblemente al menos alrededor de 95 por ciento en peso de las partículas no son mayores que el doble del tamaño medio de partículas. De este modo, cuando el tamaño medio de partículas es alrededor de 2 μm, se prefiere que al menos alrededor de 90 por ciento en peso de las partículas no sean más grandes que 4 μm, y es más preferido que al menos alrededor de 95 por ciento en peso de las partículas no sean más grandes que 4 μm. Además, se prefiere que al menos alrededor de 90 por ciento en peso de las partículas, y

más preferiblemente al menos alrededor de 95 por ciento en peso de las partículas, no sean más grandes que alrededor de 1,5 veces el tamaño medio de partículas. De este modo, cuando el tamaño medio de partículas es alrededor de 2  $\mu\text{m}$ , se prefiere que al menos alrededor de 90 por ciento en peso de las partículas no sean más grandes que alrededor de 3  $\mu\text{m}$ , y es más preferido que al menos alrededor de 95 por ciento en peso de las partículas no sean más grandes que alrededor de 3  $\mu\text{m}$ .

Las partículas también tienen preferiblemente una forma sustancialmente esférica. Esto es, las partículas no tienen forma serrada o irregular. Las partículas esféricas son particularmente ventajosas debido a que son capaces de dispersarse y revestir un artículo de forma más uniforme con un grosor medio reducido. Aunque las partículas son sustancialmente esféricas, las partículas pueden tener caras a medida que el tamaño del cristalito aumenta y se aproxima al tamaño medio de partículas.

Los componentes individuales de las partículas tienen ventajosamente un grado elevado de pureza, esto es, un nivel bajo de impurezas. Las impurezas son aquellos materiales que no se pretenden en el producto final. De este modo, el ion dopante no se considera como una impureza. El nivel de impurezas en los presentes polvos de luminóforos es preferiblemente no mayor que alrededor de 1 por ciento atómico, más preferiblemente no mayor que alrededor de 0,1 por ciento atómico, e incluso más preferiblemente no mayor que alrededor de 0,01 por ciento atómico.

En una realización, las partículas de luminóforo se proporcionan con un revestimiento superficial que encapsula sustancialmente la superficie exterior de las partículas. Tales revestimientos pueden ayudar a reducir la degradación del material luminóforo debido a humedad u otras influencias, y también pueden crear una barrera de difusión de manera que los iones activadores no puedan transferirse desde una partícula a otra, alterando de ese modo las características de luminiscencia. Los revestimientos también pueden controlar los niveles de la energía de superficie de las partículas. Se ha de apreciar que cualquier revestimiento sobre las partículas de la presente composición no es considerado como una de las dos fases cristalinas y/o vítreas diferentes presentes en una o en cada partícula de la composición.

El revestimiento puede ser un metal, óxido metálico u otro compuesto inorgánico, tal como un sulfuro metálico, o puede ser un compuesto orgánico. Por ejemplo, se puede usar ventajosamente un revestimiento de óxido metálico, tal como un óxido metálico seleccionado del grupo que consiste en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  o  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Se prefieren particularmente los revestimientos de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los revestimientos de óxidos semiconductores, tales como  $\text{SnO}_2$  o  $\text{In}_2\text{O}_3$ , también pueden ser ventajosos en algunas aplicaciones debido a la capacidad del revestimiento para absorber electrones secundarios que son emitidos por el luminóforo. Los revestimientos metálicos, tales como cobre, pueden ser útiles para partículas de luminóforo usadas en aplicaciones luminiscentes de corriente directa. Además, los revestimientos de fosfato, tales como fosfato de circonio o fosfato de aluminio, también pueden ser ventajosos para el uso en algunas aplicaciones.

El revestimiento debería encapsular toda la partícula, pero debería ser suficientemente delgado de manera que el revestimiento no interfiera con la transmisión de la luz. Preferiblemente, el revestimiento tiene un grosor medio de al menos alrededor de 2 nanómetros, más preferiblemente al menos alrededor de 5 nanómetros, pero no mayor que alrededor de 200 nanómetros, más preferiblemente no mayor que alrededor de 100 nanómetros, e incluso más preferiblemente no mayor que alrededor de 50 nanómetros. En una realización, el revestimiento tiene un grosor de alrededor de 2 a alrededor de 50 nanómetros, tal como de alrededor de 2 a alrededor de 10 nanómetros. Además, las partículas pueden incluir más de un revestimiento que encapsula sustancialmente a las partículas para lograr las propiedades deseadas.

El revestimiento, ya sea en partículas o no en partículas, también puede incluir un pigmento u otro material que altera las características de la luz del luminóforo. Los pigmentos rojos pueden incluir compuestos tales como los óxidos de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), compuestos de sulfuro de cadmio ( $\text{CdS}$ ) o compuestos de sulfuro de mercurio ( $\text{HgS}$ ). Los pigmentos verdes o azules incluyen óxido de cobalto ( $\text{CoO}$ ), aluminato de cobalto ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) u óxido de cinc ( $\text{ZnO}$ ). Los revestimientos pigmentarios son capaces de absorber longitudes de onda seleccionadas de la luz que abandona el luminóforo, actuando de ese modo como un filtro para mejorar el contraste de color y la pureza.

Además, las partículas de luminóforo se pueden revestir con un compuesto orgánico, tal como PMMA (polimetacrilato de metilo), poliestireno o compuestos orgánicos similares, incluyendo tensioactivos que ayudan a la dispersión y/o suspensión de las partículas en un medio fluible. El revestimiento orgánico tiene preferiblemente no más de alrededor de 100 nanómetros de grosor, y es sustancialmente denso y continuo alrededor de la partícula. Los revestimientos orgánicos pueden prevenir ventajosamente la corrosión de las partículas de luminóforo, especialmente en lámparas electroluminiscentes, y también pueden mejorar las características de dispersión de las partículas en una pasta u otro medio fluible.

El revestimiento también puede estar comprendido de uno o más revestimientos monocapa, tal como de alrededor de 1 a 3 revestimientos monocapa. Un revestimiento monocapa se forma mediante la reacción de una molécula orgánica o inorgánica con la superficie de las partículas de luminóforo para formar una capa de revestimiento que es esencialmente una capa molecular gruesa. En particular, la formación de un revestimiento monocapa mediante reacción de la superficie del polvo de luminóforo con un organosilano funcionalizado tal como halo- o amino-silanos, por ejemplo hexametildisilazano o cloruro de trimetilsililo, se puede usar para modificar y controlar la hidrofobia e

hidrofilia de los polvos de luminóforo. Los óxidos metálicos (por ejemplo ZnO o SiO<sub>2</sub>) o los sulfuros metálicos (por ejemplo Cu<sub>2</sub>S) también se pueden formar como revestimientos monocapa. Los revestimientos monocapa pueden permitir un mayor control sobre las características de dispersión del polvo de luminóforo en una amplia variedad de composiciones en pasta y otros medios fluidos.

- 5 Los revestimientos monocapa también se pueden aplicar a polvos de luminóforos que ya se han revestido con un revestimiento orgánico o inorgánico, proporcionando así un mejor control sobre las características de corrosión (a través del uso de un revestimiento más grueso) así como la capacidad de dispersión (a través del uso de un revestimiento monocapa) del polvo de luminóforo.

- 10 Aunque la composición en partículas contenida en el rasgo de seguridad del artículo de la presente invención se puede producir mediante cualquier método conocido que permita la producción de una única partícula con al menos dos fases cristalinas y/o vítreas diferentes, los métodos preferidos incluyen pirólisis por pulverización y pirólisis usando un reactor de llama, como se explica con detalle más abajo. De este modo, estos métodos no sólo facilitan la preparación de partículas de múltiples fases, sino también generan partículas esféricas del tamaño y distribución de tamaños deseados.

- 15 En la pirólisis por pulverización, se produce un medio precursor que comprende un precursor para al menos uno de los componentes de la composición de luminóforo disuelto o suspendido en un vehículo líquido, mientras que los componentes restantes, si los hay, de la composición se dispersan como partículas en el vehículo líquido. El vehículo líquido se atomiza entonces para producir un aerosol que comprende gotitas dispersas y suspendidas en un gas vehículo. El aerosol se calienta entonces hasta una temperatura de al menos 200°C, generalmente de  
20 alrededor de 300°C a alrededor de 1500°C, a fin de: (1) eliminar al menos una porción del vehículo líquido en las gotitas; y (2) convertir el o cada precursor en el componente correspondiente de la composición en partículas.

- 25 Por el término "precursor" se quiere decir cualquier compuesto capaz de ser convertido químicamente en las condiciones empleadas en el procedimiento de pirólisis por pulverización en al menos un componente de la composición en partículas final. Los precursores adecuados incluyen por lo tanto sales inorgánicas de los elementos contenidos en la composición en partículas, tales como nitratos, sulfatos y cloruros.

Generalmente, cuando el medio precursor contiene partículas sólidas de al menos un componente de la composición en partículas final, las partículas sólidas se ordenan para tener un tamaño de partículas de entre alrededor de 0,1 micrómetros y alrededor de 100 micrómetros, tal como entre alrededor de 1 micrómetro y alrededor de 10 micrómetros.

- 30 El medio precursor se puede convertir en forma de aerosol usando cualquier dispositivo adecuado que disperse líquido en gotitas, tal como, por ejemplo, una boquilla de pulverización. Los ejemplos de boquillas de pulverización adecuadas incluyen boquillas de pulverización ultrasónicas, boquillas de pulverización de múltiples fluidos, y boquillas de pulverización a presión. Las boquillas de pulverización ultrasónicas generan gotitas de líquido usando  
35 materiales piezoeléctricos que vibran a frecuencias ultrasónicas para romper un líquido en pequeñas gotitas. Las boquillas a presión usan presión y un separador o tamiz a fin de romper el líquido en gotitas. En algunos casos, las boquillas a presión pueden implicar el uso de algo de vapor que se genera a partir del propio líquido a fin de presurizar y romper el líquido en gotitas. Una ventaja de usar boquillas ultrasónicas y a presión es que no se requiere un fluido adicional para generar gotitas de líquido. Esto puede ser útil en situaciones en las que el precursor disuelto en el vehículo líquido es sensible y/o incompatible con otros fluidos habituales usados en boquillas de  
40 pulverización de múltiples fluidos.

- Además del uso de una boquilla de pulverización para dispersar el medio líquido, se puede usar cualquier otro dispositivo o aparato adecuado para generar gotitas dispersas de líquido. Un ejemplo de un dispositivo que es útil para generar gotitas de líquido es un generador ultrasónico. Un generador ultrasónico usa transductores para hacer vibrar líquidos a frecuencias muy elevadas que rompen el líquido en gotitas. Un ejemplo de un generador ultrasónico  
45 que es útil en el presente procedimiento se describe en la patente U.S. nº 6.338.809, incorporada aquí como referencia en su totalidad. Otro ejemplo de un dispositivo que es útil para generar gotitas de líquido es un atomizador de alta energía, tal como los usados en la producción de negro de humo.

- 50 Generalmente, cualquiera que sea el método empleado para atomizar el medio precursor, el aerosol producido se ordena para que tenga un tamaño medio de gotitas entre alrededor de 1 y alrededor de 100 µm (micrómetros), tal como entre alrededor de 3 y alrededor de 50 µm (micrómetros), por ejemplo entre alrededor de 5 y alrededor de 30 µm (micrómetros). En ciertos casos, puede ser deseable introducir uno o más precursores y/o componentes de la composición en partículas final al reactor de conversión de pulverización como polvos secos.

- 55 En la patente U.S. nº 6.180.029, y en la Publicación de Solicitud de Patente U.S. nº 20070096057 se pueden encontrar detalles adicionales del procedimiento de pirólisis por pulverización; véanse también las Publicaciones de Solicitudes de Patentes U.S. nº 20060166057, 20060165898, 20060165910; y 20060162497.

En el procedimiento de reactor de llama, se introduce un precursor no gaseoso de al menos un componente de la composición en partículas deseada en un reactor de llama calentado por al menos una llama. El precursor no

gaseoso se introduce en el reactor de llama en una zona muy caliente, también denominada aquí como zona primaria, que está suficientemente caliente para hacer que el componente del precursor no gaseoso sea transferido a la fase gaseosa de una corriente circulante en el reactor de llama, seguido de una nucleación de las partículas a partir de la fase gaseosa. En algunas realizaciones, la temperatura en al menos cierta porción de esta zona primaria, y algunas veces sólo en la parte más caliente de la llama, es suficientemente elevada de manera que sustancialmente todos los materiales que fluyen a través de esa porción de la zona primaria están en la fase gaseosa. El componente del precursor no gaseoso puede entrar en la fase gaseosa por cualquier mecanismo. Por ejemplo, el precursor no gaseoso se puede vaporizar simplemente, o el precursor no gaseoso se puede descomponer y el componente entrar en la fase gaseosa como parte de un producto de descomposición. Eventualmente, sin embargo, el componente abandona entonces la fase gaseosa como nucleación de partículas, y se produce el crecimiento. La eliminación del componente desde la fase gaseosa puede implicar una simple condensación a medida que la temperatura se enfría, o puede incluir reacciones adicionales que implican al componente que dan como resultado un producto de reacción no de vapor. Además de esta zona primaria en la que el componente del precursor no gaseoso se transfiere a la fase gaseosa, el reactor de llama puede incluir también una o más zonas subsiguientes para el crecimiento o modificación de las nanopartículas. En la mayoría de los casos, la zona primaria será la porción más caliente dentro del reactor de llama.

En la Publicación de Solicitud de Patente U.S. nº 2006/0162497 se describe un reactor de llama adecuado. Usando un reactor de llama, se pueden lograr temperaturas de conversión por encima de 1000°C, tal como de alrededor de 1200°C a alrededor de 3000°C.

Las partículas de múltiples fases del tipo empleado en la composición en partículas contenida en el rasgo de seguridad del artículo de la presente invención se pueden producir mediante los procedimientos de pulverización descritos anteriormente, ya sea en un procedimiento de una sola etapa o en múltiples etapas. Por ejemplo, cuando se emplea un procedimiento de una sola etapa, la alimentación a la etapa de pirólisis puede contener precursores para dos o más materiales de la red hospedante y para uno o más materiales dopantes, permitiendo de ese modo la formación de partículas que contienen cada una diferentes fases fosforescentes. Como alternativa, se puede usar un procedimiento de múltiples etapas en el que se produce una partícula que tiene una única fase fosforescente en una primera etapa de pirólisis, y esta partícula se usa entonces como parte de la alimentación a una segunda etapa de pirólisis.

Las composiciones en partículas descritas aquí se pueden emplear para producir rasgos de seguridad en artículos tales como tarjetas de crédito, carnés de conducir, pasaportes, cheques, monedas, bonos, tiques, timbres fiscales, billetes de bancos, cintas para rasgar de paquetes de tabaco, películas delgadas (por ejemplo, para aplicaciones de envoltorios contraíbles), tornillo de seguridad, carnés de identidad, y similares. Como se usa aquí, la expresión "rasgo de seguridad" significa un rasgo que se coloca en un artículo (por ejemplo, una etiqueta, un documento tal como un pasaporte, cheque, bono, billete de banco, moneda, o tique), directa o indirectamente, con el fin de autenticar el artículo. Las composiciones en partículas también se pueden incorporar directamente en el envasado para autenticar productos envasados.

Esto se logra convenientemente combinando la composición en partículas con un líquido para formar un medio fluible, tal como una tinta, pasta, o suspensión, y aplicando entonces un revestimiento que comprende la composición sobre un sustrato. Además de la composición en partículas, tal medio fluible puede comprender uno o más de los siguientes: un vehículo líquido, un agente antiaglomeración, uno o más aditivos (por ejemplo, tensioactivos, polímeros, biocidas, espesantes, etc.), otras partículas (metálicas y/o no metálicas) y otros componentes. El medio se puede depositar sobre un sustrato mediante cualquier procedimiento de impresión, tal como impresión por chorro de tinta, impresión serigráfica, impresión calcográfica, impresión por rodillo, impresión litográfica, e impresión por huecograbado.

La invención se describirá ahora más particularmente con referencia a los siguientes Ejemplos no limitantes y a los dibujos que se acompañan.

todos los materiales individuales y compuestos descritos en los Ejemplos se obtuvieron mediante pirólisis por pulverización usando precursores metálicos solubles y ácido fosfórico. La primera etapa en la pirólisis por pulverización fue la formación de una disolución acuosa que comprende todos los elementos necesarios en forma de sales inorgánicas solubles (nitratos metálicos) y (cuando se necesita) ácido fosfórico en las relaciones deseadas. A continuación, el vehículo líquido se atomizó con un generador ultrasónico usando transductores de membrana para producir un aerosol que comprende gotitas dispersadas y suspendidas en aire comprimido como gas portador. El aerosol se calentó entonces hasta una temperatura suficientemente elevada para asegurar i) la eliminación de al menos una porción del vehículo líquido en las gotitas, ii) convertir (descomponer) los precursores en los componentes correspondientes de la composición en partículas. Cuando es necesario, se añadió una etapa de post-tratamiento final a mayores temperaturas, a fin de terminar la conversión del precursor.

Los análisis de difracción de rayos X (XRD) de polvo se llevaron a cabo en un instrumento Bruker D-8 Advance usando radiación Cu- $\alpha$  filtrada con Ni a 40 kV/40 mA. Los patrones de XRD se registraron entre 10 y 95 grados 2 $\theta$  a 0,02 grados/etapa y a un tiempo de recogida de 1,25 s/etapa. La identificación de la fase inicial se llevó a cabo usando el paquete de software EVA (*Bruker-AXS, 2007*) y la base de datos ICDD-PDF 4. Los análisis Quantitative

Rietveld basados en ajuste de mínimos cuadrados de los factores  $f$  ponderados de todos los picos de XRD observados y calculados se llevaron a cabo usando el software TOPAZ. Este método produjo datos sobre la composición exacta de la fase de partículas y el tamaño de los cristalitas de los componentes.

5 Se llevaron a cabo estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un SEM de emisión de campo Hitachi S-5200, que funciona generalmente a un voltaje acelerador de 2,0 y 10,0 kV, acoplado con un sistema PGT EDS y el software PGT Spirit para el cartografiado elemental y EDS.

10 Las distribuciones de tamaños de partículas se midieron usando un analizador de tamaños de partículas Honeywell X100 serie Microtrac y un recirculador de pequeño volumen automatizado (ASVR), capaz de analizar mezclas de partículas en el intervalo de tamaños de 0,12 a 704  $\mu\text{m}$  (micrómetros). Los polvos se prepararon en una suspensión acuosa con Darvan C y se sometieron a ultrasonidos externamente usando un Branson 450 Sonic Horn.

15 Los espectros de fotoluminiscencia de los polvos se registraron usando un espectrofluorómetro de mesa (QuantaMasterTM, Photon Technology International). Las anchuras de las bandas de excitación y emisión se mantuvieron constantes, produciendo una desviación estándar con respecto a la medida de 5% para todas las muestras. El espectrofluorómetro está equipado para medir igualmente la semivida de la fosforescencia. En esta configuración, la muestra se irradia con una lámpara de destello, y el perfil temporal de intensidad resultante se mide con un fotodetector controlado por el tiempo. En cualquier medida, se usan filtros ópticos para eliminar la luz parásita indeseable. Los espectros de fotoluminiscencia se registraron usando excitación con UV de 365 y 254 nm, y las semividas con UV de 365 nm, respectivamente.

### Ejemplo 1

20 Se produjeron materiales en partículas de una sola fase que tienen las composiciones  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$  e  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$  mediante pirólisis por pulverización, y se usaron para producir dos mezclas físicas diferentes que tienen las composiciones (i) 35,5% en peso de  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$  + 64,5% en peso de  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$  y (ii) 26% en peso de  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$  + 74% en peso de  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$ .

25 Además, se empleó pirólisis por pulverización para producir dos materiales en partículas compuestas de dos fases que tienen las mismas composiciones que las mezcla físicas, a saber,  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$ :  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$  = 35,5:64,5% en peso y 26:74% en peso, respectivamente. Las composiciones de las mezclas físicas y materiales compuestos se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2

Muestra	Código ID
Material compuesto $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$ : $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$ = 35,5: 64,5 % en peso	C-1
Material compuesto $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$ : $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$ = 26,5: 73,5 % en peso	C-2
Mezcla $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$ : $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$ = 35,5: 64,5 % en peso	M-1
Mezcla $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$ : $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$ = 26,5: 73,5 % en peso	M-2

30 El análisis de difracción de rayos X (XRD) de polvo de los materiales compuestos confirmó la presencia de dos fases cristalinas en ambos materiales compuestos -  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$  y  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$  (véase la Figura 1).  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$  se identificó como una nueva fase isoestructural a  $\text{Dy}_3\text{PO}_7$ , y el refinamiento de la estructura de Rietveld consiguiente produjo los siguientes parámetros: S.G. Cm,  $a = 12,6407 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,6309 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,9895 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108,75^\circ$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 4,3\%$ ,  $R_{\text{wp}} = 6,7\%$ .

35 El análisis de Rietveld cuantitativo de los patrones de XRD confirmó las composiciones diana de los materiales compuestos, por ejemplo  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3 = 35,6\%$  en peso y  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7 = 64,4\%$  en peso para C-1 (valores teóricos: 35,5% en peso y 64,5% en peso, respectivamente) [véase la Figura 2]. La distribución de Eu en las dos fases se confirmó en los dos componentes y el material compuesto mediante ajuste de mínimos cuadrados de los factores  $f$  ponderados de todos los picos de XRD observados y calculados – cuanto menor es el valor  $R_w$ , mejor es el ajuste. Por ejemplo, la variación libre de la relación Y:Eu en  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$  produjo factores de ocupación de Y = 0,93 y Eu = 0,08 que coinciden prácticamente con los teóricos.

40 De forma similar, el mejor ajuste ( $R_w = 7,34\%$ ) del material compuesto C-1 se logró suponiendo distribución estadística de Eu en ambos componentes, seguido de  $R_w = 7,55\%$  para los casos que suponen la presencia de Eu en uno solo de los componentes, y el  $R_w = 7,55\%$  que produjo el peor ajuste resultó de la suposición de que no hay ningún Eu en ninguno de los dos componentes.

45 Los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) confirmaron que ambos componentes monofásicos,  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$  y  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$ , se mezclaron en las partículas compuestas formando microcristalitos individuales menores que 50 nm – mucho menores que aquellos de los componentes puros (200-400 nm) obtenidos mediante el mismo procedimiento (véase la Figura 2).

Los estudios de distribución de tamaños de partículas (PSD) confirmaron que los materiales compuestos tienen una PSD estrecha en el intervalo de 1-5  $\mu\text{m}$  (micrómetros) y diámetros medios de partículas d-50 de alrededor de 2  $\mu\text{m}$  (micrómetros), como se muestra en la Tabla 3 más abajo.

Tabla 3: PSD (micrómetros) de los materiales compuestos C-1 y C-2

Percentiles	C-1	C-2
10%	1,06	0,96
50%	1,87	1,58
95%	4,62	3,81

5 Los espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL) de los materiales compuestos C-1 y C-2 tras la excitación con luz UV de 365 y 254 nm se compararon con los de las mezclas con la misma composición (M-1 y M-2) y los componentes puros  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$  y  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$  en la Figura 3.

10 Los espectros de PL del estado estacionario de los componentes individuales muestran fuertes picos con máximos a 614 nm para  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$  y 620 nm para  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$ , respectivamente. Los espectros de los materiales compuestos C-1 y C-2 muestran picos anchos con máximos a 620 nm y hombros a 614 nm. En conjunto, los espectros se pueden describir como más próximos al del componente  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$ , apareciendo efectos más débiles del componente  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$ . Esto muestra que los espectros de PL de los materiales compuestos están dominados por la emisión de la fracción de masa más pesada de  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$ , que es consistente con las composiciones de C-1 y C-2,  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7 = 64,4$  y  $73,5\%$  en peso, respectivamente. Por el contrario, los espectros de PL de las mezclas M-1 y M-2 muestran picos con máximos a 614 nm y hombros a 620 nm, es decir, están dominados por la emisión de  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$ . Este efecto es más pronunciado en el caso de C-1 ( $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3 = 35,6\%$ ) y disminuye con la disminución de la fracción másica de  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$  (C-2:  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3 = 26,5\%$ ).

20 La intensidad integral de todas las muestras es una función del tamaño de los cristalitos, y por tanto depende del área relativa de las fronteras de los granos y las cantidades de defectos de redes del cristal. Las medidas de la semivida de la propiedad dinámica ( $\tau$ ) de las mismas especies muestran relaciones más complejas. Es proporcional a la fracción másica y al tamaño de los cristalitos de los componentes individuales.

### Ejemplo 2

25 Los materiales de una sola fase que tienen las composiciones  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$ ,  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})\text{PO}_4$ , y tres materiales en partículas compuestas de tres fases que contienen  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$ ,  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})\text{PO}_4$  en diferentes relaciones se produjeron mediante pirólisis por pulverización. Además, se produjeron tres mezclas físicas con composiciones idénticas a las de los materiales compuestos mezclando los  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$ ,  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})\text{PO}_4$  puros en las relaciones deseadas. Las composiciones de las mezclas físicas y materiales compuestos se resumen en la Tabla 4.

30 Tabla 4

Muestra	Código ID
Material compuesto $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3:(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7:(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})\text{PO}_4 = 34: 37: 29$ % en peso	C-3
Material compuesto $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3:(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7:(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})\text{PO}_4 = 40: 49: 11$ % en peso	C-4
Material compuesto $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3:(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7:(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})\text{PO}_4 = 16: 78: 5$ % en peso	C-5
Mezcla $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3:(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7:(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})\text{PO}_4 = 34: 37: 29$ % en peso	M-3
Mezcla $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3:(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7:(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})\text{PO}_4 = 40: 49: 11$ % en peso	M-4
Mezcla $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3:(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7:(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})\text{PO}_4 = 16: 78: 5$ % en peso	M-5

El análisis de XRD de los materiales compuestos confirmó la presencia de tres fases cristalinas -  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$  y  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})\text{PO}_4$ , véase la Figura 4. Las relaciones exactas de los componentes cristalinos citados en la Tabla 4 se determinaron mediante análisis de Rietveld de los patrones de XRD correspondientes.

35 Los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) confirmaron que los componentes de una sola fase -  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$  y  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})\text{PO}_4$  formaron microcristalitos individuales dentro de las partículas compuestas de menos de 50 nm – mucho más pequeños que aquellos de los componentes puros obtenidos mediante el mismo procedimiento, véase la Figura 5.

Los estudios de distribución de tamaños de partículas (PSD) confirmaron que los tres materiales compuestos

tuvieron una PSD estrecha en el intervalo de 1-3  $\mu\text{m}$  (micrómetros) y un diámetro medio de partículas d-50 de alrededor de 1,3  $\mu\text{m}$  (micrómetros), como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5: PSD (micrómetros) de los materiales compuestos C-3, C-4 y C-5

Percentiles	C-3	C-4	C-5
10%	0,86	0,89	0,92
50%	1,30	1,31	1,35
95%	2,96	2,84	2,99

5 Los espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL) tras la excitación con luz UV de 365 y 254 nm de los componentes puros  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})\text{PO}_4$  y  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$  se compararon con aquellos de los materiales compuestos C-3, C-4 y C-5 y las mezclas con composiciones idénticas M-3, M-4 y M-5 en la Figura 6.

10 Los espectros de PL del estado estacionario de los componentes individuales muestran fuertes picos con máximos a 614 nm para  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$ , 595 y 625 nm para  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$  y 620 nm para  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$ , respectivamente. Merece la pena destacar que aunque las intensidades de emisión de PL relativas de los componentes puros tras la excitación a 365 nm son comparables, la intensidad de  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})\text{PO}_4$  puro tras la excitación a 254 nm es próxima a cero, véanse las Figuras 6(a) y (b).

15 Los espectros de los materiales compuestos C-3, C-4 y C-5 muestran picos anchos con máximos centrados a 620 nm, y se pueden describir como próximos a aquellos del componente  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$ , apareciendo efectos más débiles de los otros dos componentes. Esto muestra que los espectros de PL de los materiales compuestos están dominados por la emisión del componente con la fracción másica más pesada, que es consistente con las composiciones correspondientes en la Tabla 5. Por el contrario, los espectros de PL de las mezclas M-3 y M-4 muestran picos con máximos a 614 nm y hombros a 620 nm, es decir, están dominados por la emisión de  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$ , cuya fracción másica es comparable a la de  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$ . En el caso de M-5, el espectro está dominado nuevamente por la fracción más pesada  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{PO}_7$ .

20 La intensidad integral de todas las muestras es una función del tamaño de los cristallitos, y por tanto depende del área relativa de las fronteras de los granos y las cantidades de defectos de la red del cristal. La medida de la semivida de la propiedad dinámica ( $\tau$ ) de las mismas especies muestra relaciones más complejas. Es proporcional a la fracción másica y al tamaño de los cristallitos de los componentes individuales.

### Ejemplo 3

25 El material en partículas de una sola fase de composición  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$  y  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_4\text{Al}_2\text{O}_9$ , y un material en partículas compuestas de dos fases de composición 22,8% en peso de  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$ /77,2% en peso de  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_4\text{Al}_2\text{O}_9$ , se produjeron mediante pirólisis por pulverización. Además, una mezcla física con composición idéntica a la del material compuesto se obtuvo mezclando  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$  y  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_4\text{Al}_2\text{O}_9$  puros en la misma relación, como se muestra en la Tabla 6.

30 Tabla 6

Muestra	Código ID
Material compuesto $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$ : $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_4\text{Al}_2\text{O}_9 = 22,8$ : 77,2 % en peso	C-6
Mezcla $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$ : $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_4\text{Al}_2\text{O}_9 = 22,8$ : 77,2 % en peso	M-6

El análisis de XRD de polvo del material compuesto C-6 confirmó la presencia de dos fases cristalinas en el material compuesto -  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$  y  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_4\text{Al}_2\text{O}_9$ , véase la Figura 7. El análisis cuantitativo de Rietveld del patrón de XRD produjo la relación exacta de los componentes,  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$ : $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_4\text{Al}_2\text{O}_9 = 22,8$ :77,2% en peso.

35 El análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) confirmó que ambos componentes de una sola fase,  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$  y  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_4\text{Al}_2\text{O}_9$ , se mezclaron en las partículas compuestas formando microcristalitos individuales comparables a aquellos de los componentes puros (100-300 nm) obtenidos mediante el mismo procedimiento, véase la Figura 8.

40 Los estudios de distribución de tamaños de partículas (PSD) confirmaron que los materiales compuestos tienen una PSD estrecha en el intervalo 0,7-3,7  $\mu\text{m}$  (micrómetros) y diámetro medio de partículas d-50 de alrededor de 1,4  $\mu\text{m}$  (micrómetros), como se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7: PSD del material compuesto C-6

Percentiles	(Micrómetros) $\mu\text{m}$
10%	0,69
50%	1,35
95%	3,72

Los espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL) del material compuesto C-6 tras la excitación con luz UV de 365 y 254 nm se compararon con los de las muestras puras  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$  y  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_4\text{Al}_2\text{O}_9$  en la Figura 9.

5 Los espectros de PL del estado estacionario de los componentes individuales muestran fuertes picos con máximos a 614 nm para  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_2\text{O}_3$  y 610 nm para  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_4\text{Al}_2\text{O}_9$ , respectivamente. Los espectros del material compuesto C-6 y la mezcla M-6 muestran picos muy similares con máximos a 614 nm y hombros a 610 nm. En conjunto, los espectros se pueden describir como una combinación lineal de aquellos de los componentes individuales. Merece la pena señalar que los picos satélite a 590-600 y 630 nm tienen mayor intensidad cuando se excitan con luz UV de 254 nm que cuando se excitan con luz de 365 nm, lo que es consistente con la emisión más fuerte de  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_4\text{Al}_2\text{O}_9$  cuando se excita con luz UV de 254 nm.

10 Las intensidades integrales del material compuesto C-6 y la mezcla correspondiente M-6 son una función del tamaño de los cristallitos, y por tanto dependen del área relativa de las fronteras de los granos y las cantidades de defectos de la red del cristal. Las medidas de la semivida de la propiedad dinámica ( $\tau$ ) de las mismas especies muestran relaciones más complejas. Es proporcional a la fracción másica y al tamaño de los cristallitos de los componentes individuales.

#### Ejemplo 4

20 Materiales en partículas de una sola fase de composición  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  y  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_4\text{Al}_2\text{O}_9$  y dos materiales en partículas compuestas de dos fases de composiciones  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_4\text{Al}_2\text{O}_9$  en diferentes relaciones como se muestra en la Tabla 6 se produjeron mediante pirólisis por pulverización. Además, se produjeron dos mezclas físicas con composiciones idénticas a aquellas de los materiales compuestos mezclando  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  y  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_4\text{Al}_2\text{O}_9$  puros en las relaciones deseadas, nuevamente como se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8

Muestra	Código ID
Material compuesto $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ : $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_4\text{Al}_2\text{O}_9 = 91,4$ : 8,6 % en peso	C-7
Material compuesto $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ : $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_4\text{Al}_2\text{O}_9 = 21,8$ : 78,2 % en peso	C-8
Mezcla $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ : $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_4\text{Al}_2\text{O}_9 = 91,4$ : 8,6 % en peso	M-7
Mezcla $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ : $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_4\text{Al}_2\text{O}_9 = 21,8$ : 78,2 % en peso	M-8

25 El análisis de XRD de polvo de los materiales compuestos confirmó la presencia de dos fases cristalinas en ambos materiales compuestos -  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  y  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_4\text{Al}_2\text{O}_9$ , véase la Figura 10. El análisis cuantitativo de Rietveld de los patrones de XRD produjo las composiciones exactas de los materiales compuestos como se da en la Tabla 8.

30 Los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) confirmaron que ambos componentes de una sola fase,  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  y  $(\text{Y}_{0,92}\text{Eu}_{0,08})_4\text{Al}_2\text{O}_9$ , se mezclaron en las partículas compuestas formando microcristalitos individuales que son comparables a los de los componentes puros (100-300 nm) obtenidos mediante el mismo procedimiento, véase la Figura 11.

Los estudios de distribución de tamaños de partículas (PSD) confirmaron que los materiales compuestos tienen una PSD estrecha dentro del intervalo de 1-5  $\mu\text{m}$  (micrómetros) y diámetro medio de partículas  $d_{50}$  de alrededor de 2  $\mu\text{m}$  (micrómetros), véase la Tabla 9.

35

Tabla 9: PSD (micrómetros) de los materiales compuestos C-7 y C-8

Percentiles	C-7	C-8
10%	0,96	0,75
50%	1,86	1,42
95%	4,61	5,13

Los espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL) de los materiales compuestos C-7 y C-8 tras la excitación con luz UV de 365 y 254 nm se compararon con los de las muestras puras  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_3Al_5O_{12}$  y  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_4Al_2O_9$  en la Figura 12.

- 5 Los espectros de PL del estado estacionario de los componentes individuales cuando se excitan con UV de 365 nm muestran fuertes picos con máximos a 595, 600, 615 y 635 nm para  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_3Al_5O_{12}$ , y solamente un pico débil a 610 nm para  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_4Al_2O_9$ , respectivamente. Por el contrario, cuando se excitan con UV de 254 nm, la intensidad de los espectros de emisión de  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_3Al_5O_{12}$  es virtualmente cero, mientras que la de  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_4Al_2O_9$  muestra fuertes picos con máximos a 585-605, 615, 630 y 660 nm. Los espectros de los
- 10 materiales compuestos C-7 y C-8 y las mezclas M-7 y M-8 muestran fuertes picos con máximos que coinciden con los máximos para  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_3Al_5O_{12}$  y  $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_4Al_2O_9$  cuando se excitan con 365 y 254 nm, respectivamente. Esto muestra que los espectros de PL de los materiales compuestos están dominados por la emisión del componente con la fracción másica más pesada, que es consistente con las composiciones correspondientes dadas en la Tabla 8.
- 15 Las intensidades integrales de todas las muestras son una función del tamaño de los cristalitas, y por tanto dependen del área relativa de las fronteras de los granos y las cantidades de defectos de las redes del cristal individual. Las medidas de la semivida de la propiedad dinámica ( $\tau$ ) de las mismas especies muestran relaciones más complejas. Es proporcional a la fracción másica y al tamaño de los cristalitas de los componentes individuales.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un artículo que comprende un rasgo de seguridad que comprende una composición en partículas que comprende al menos una partícula que tiene al menos dos fases cristalinas y/o vítreas diferentes, comprendiendo cada fase una red hospedante y un dopante sensible a la radiación electromagnética, y produciendo las diferentes fases simultáneamente diferentes espectros de emisión con la exposición a fotones de la misma energía, con lo que el resultado de la composición en partículas cuando se expone a dichos fotones es la suma de las respuestas de las diferentes fases.
2. El artículo de la reivindicación 1, en el que cada fase es sensible a radiación electromagnética en las regiones UV, visible o IR del espectro electromagnético.
- 10 3. El artículo de la reivindicación 1, en el que las diferentes fases producen espectros de emisión con picos a diferentes longitudes de onda con la exposición a dichos fotones de la misma energía.
4. El artículo de la reivindicación 1, en el que cada fase produce un espectro de emisión con múltiples picos con la exposición a fotones de la misma energía, y la relación de las intensidades relativas de los picos difiere entre las fases.
- 15 5. El artículo de la reivindicación 1, en el que las diferentes fases emiten radiación que tienen diferentes velocidades de decaimiento con la exposición a dichos fotones de la misma energía.
6. El artículo de la reivindicación 1 o reivindicación 2, en el que cada fase de dicha al menos una partícula tiene una absorbancia selectiva diferente por fotones a la misma longitud de onda.
- 20 7. El artículo de la reivindicación 1 o reivindicación 2, en el que cada fase de dicha al menos una partícula tiene un coeficiente de extinción diferente para fotones de diferentes longitudes de onda.
8. El artículo de cualquier reivindicación anterior, en el que la composición en partículas tiene un tamaño medio de partículas menor que alrededor de 10  $\mu\text{m}$ .
9. El artículo de cualquier reivindicación anterior, en el que la composición en partículas tiene un tamaño medio de partículas de alrededor de 0,1  $\mu\text{m}$  a alrededor de 3  $\mu\text{m}$ .
- 25 10. El artículo de la reivindicación 9, en el que al menos alrededor de 90 por ciento en peso de las partículas son no más grandes que dos veces dicho tamaño medio de partículas.
11. El artículo de cualquier reivindicación anterior, en el que la composición en partículas está compuesta de partículas sustancialmente esféricas.

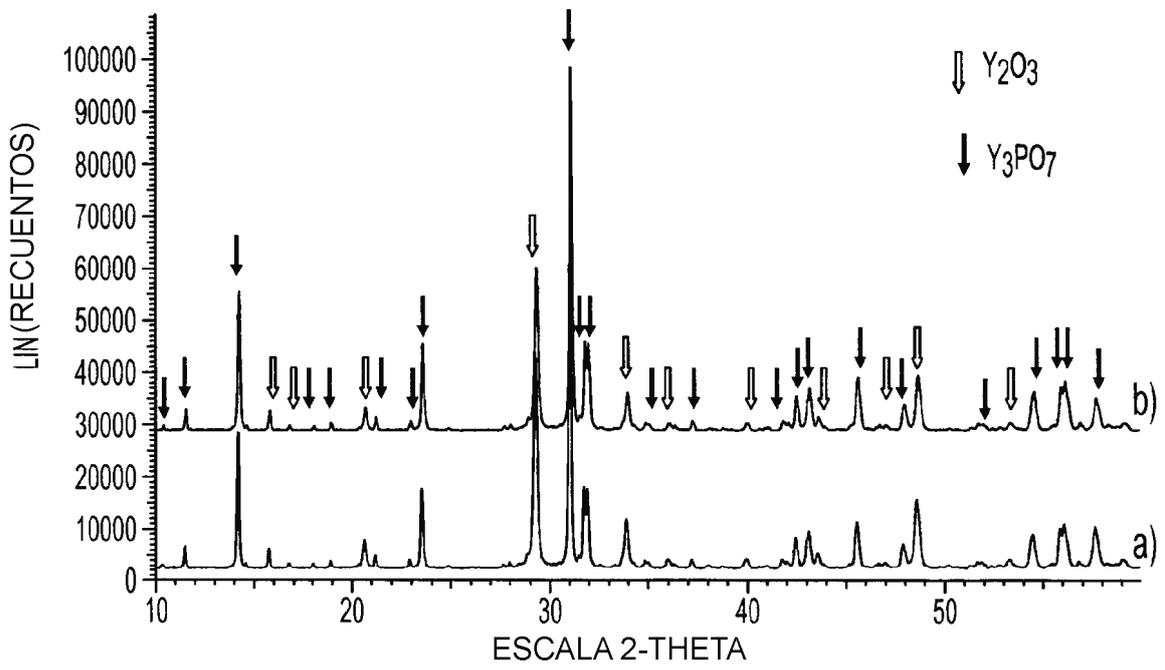


FIG. 1

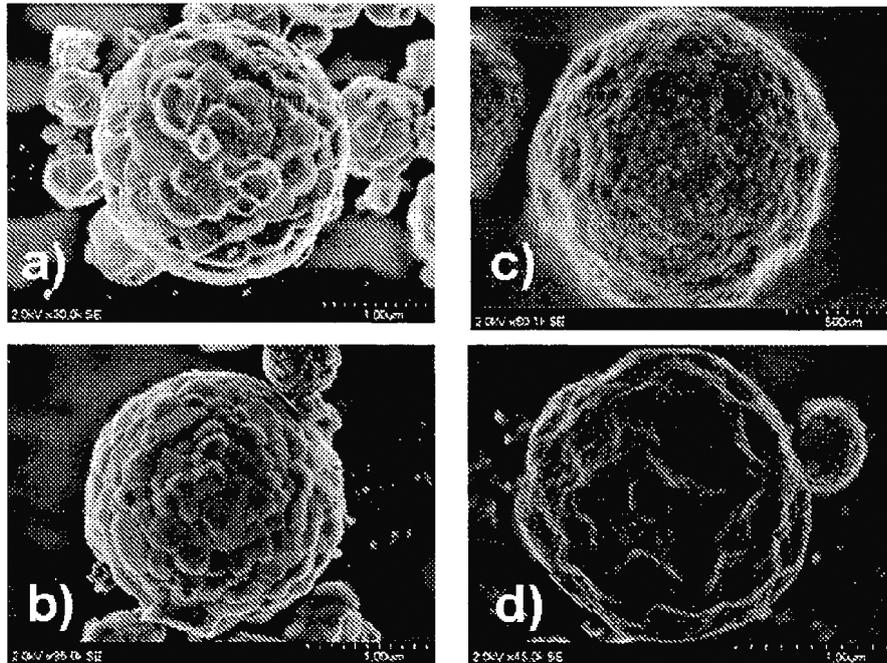


FIG. 2

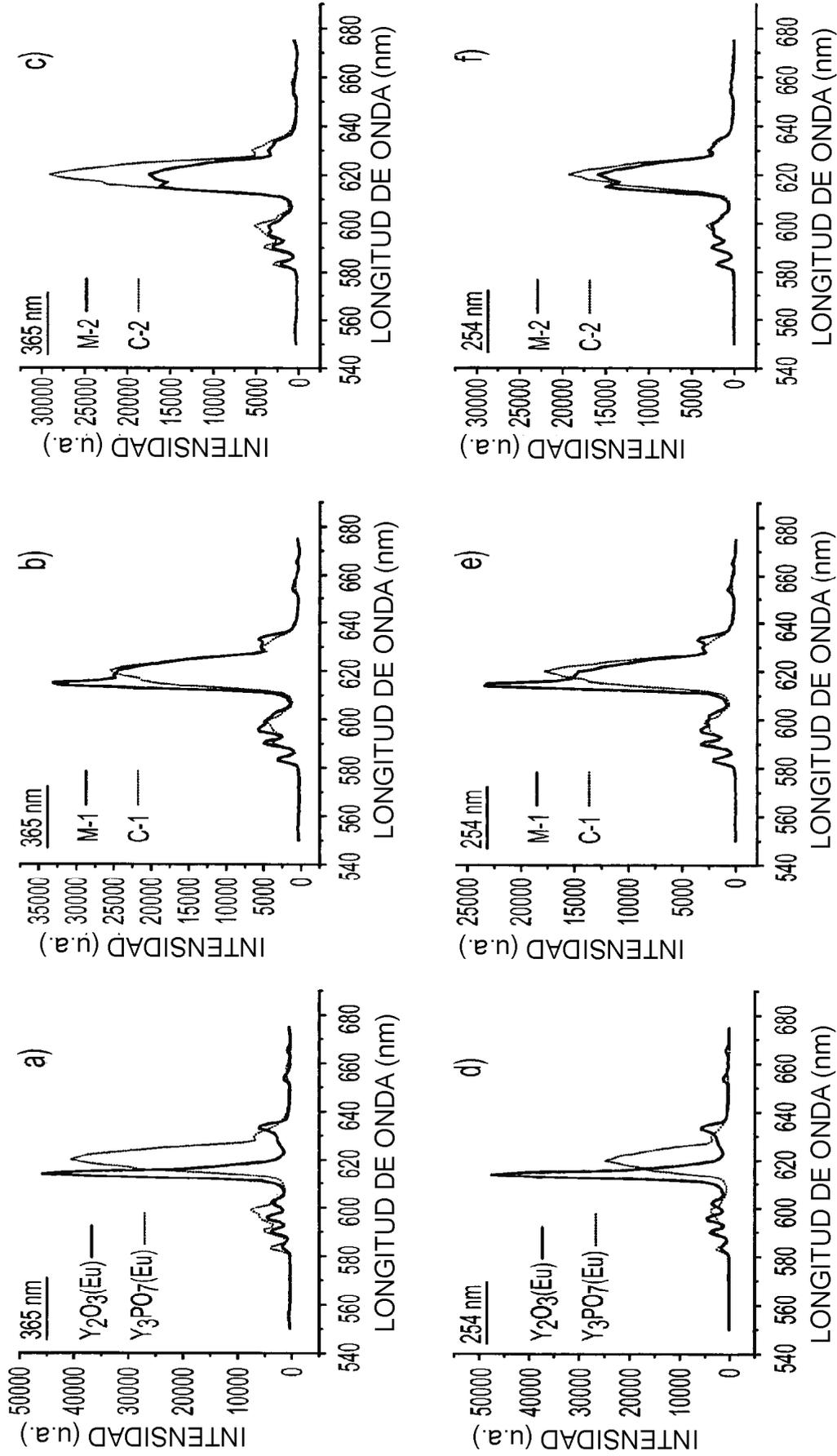


FIG. 3

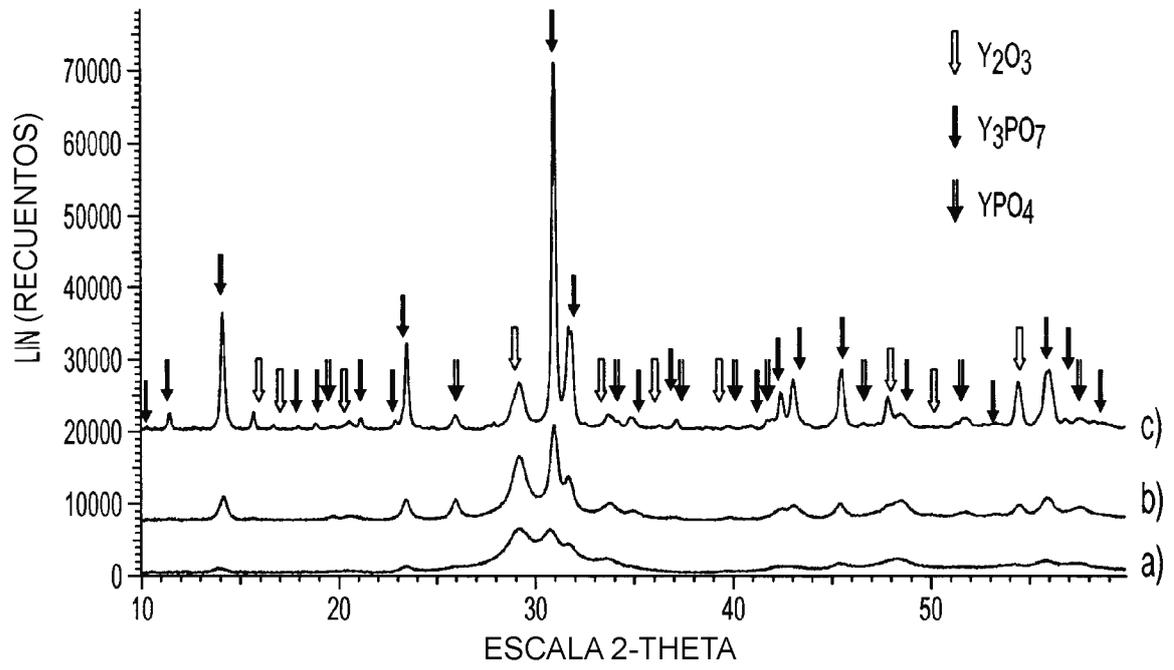


FIG. 4

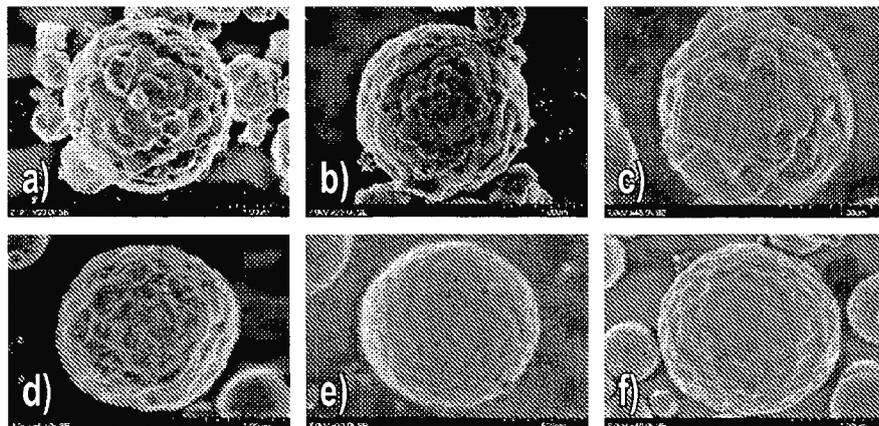


FIG. 5

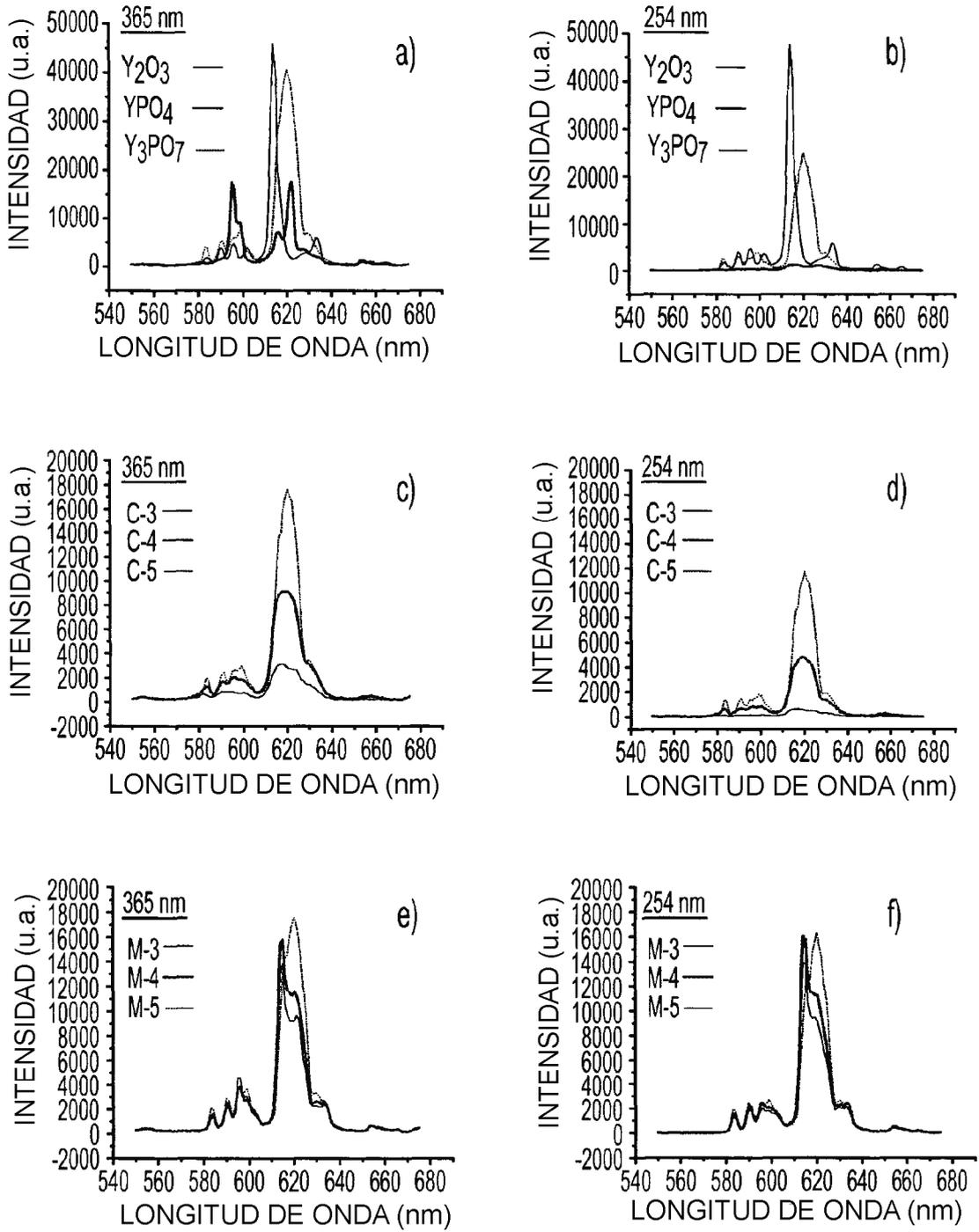


FIG. 6

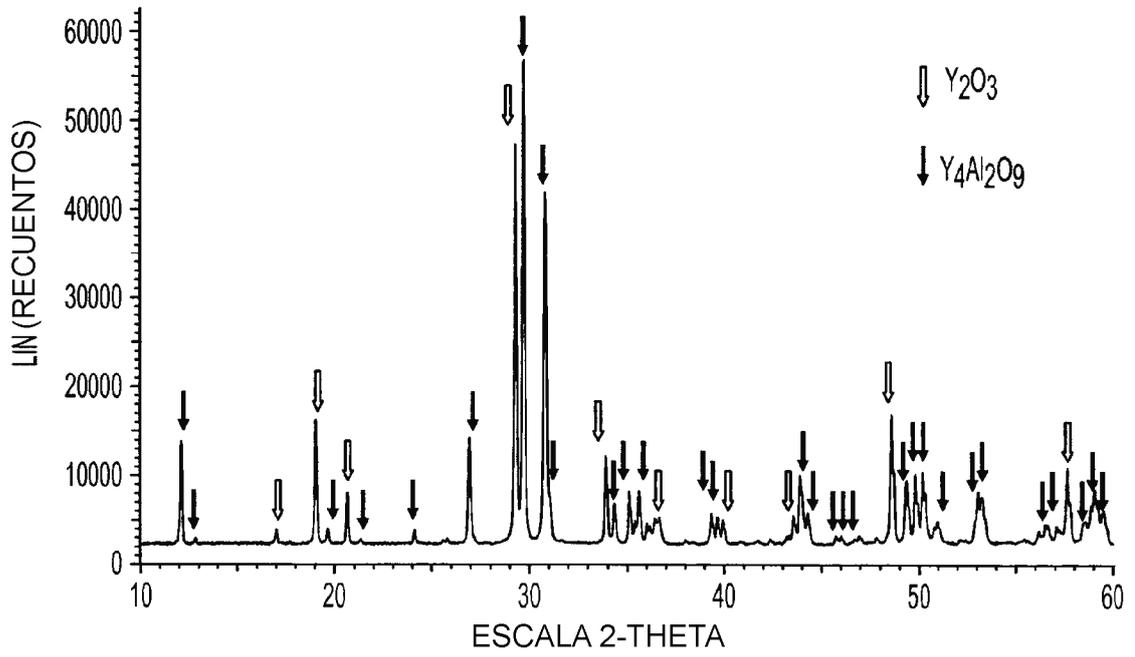


FIG. 7

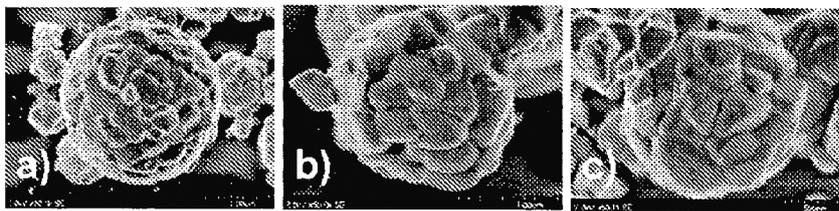


FIG. 8

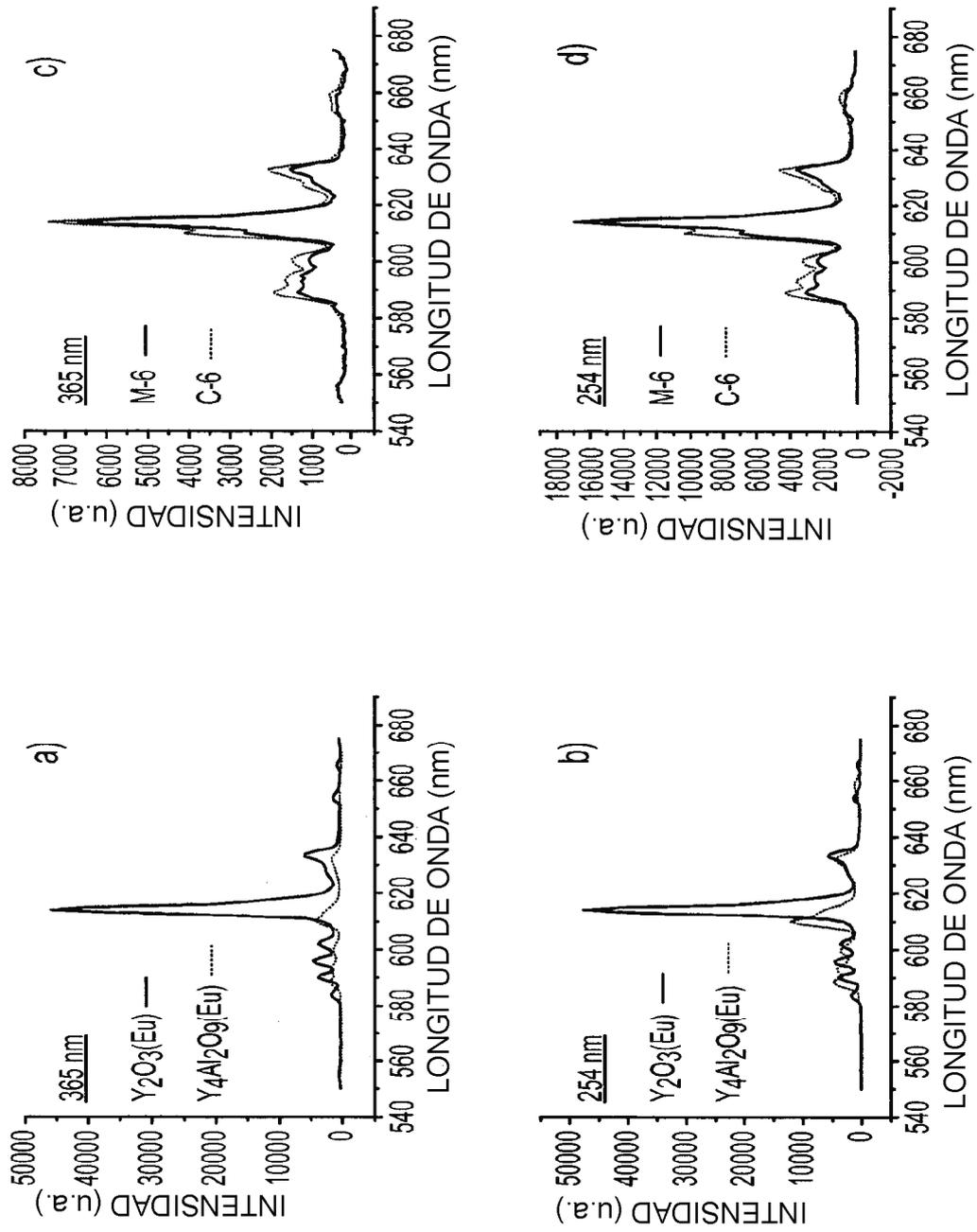


FIG. 9

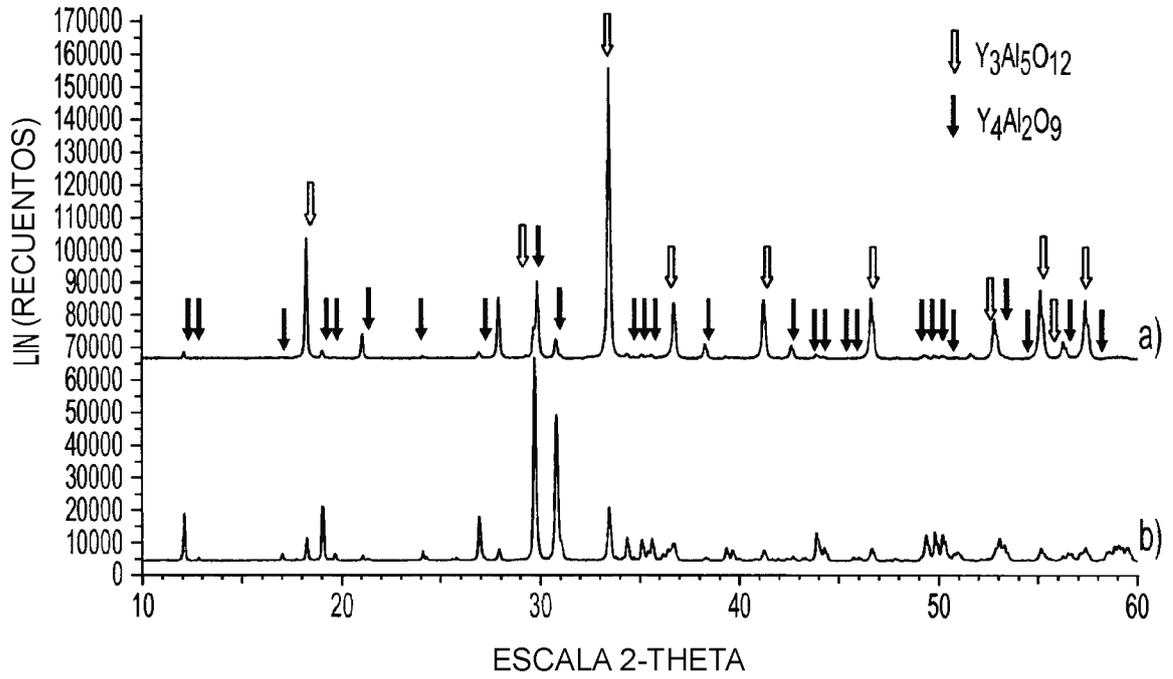


FIG. 10

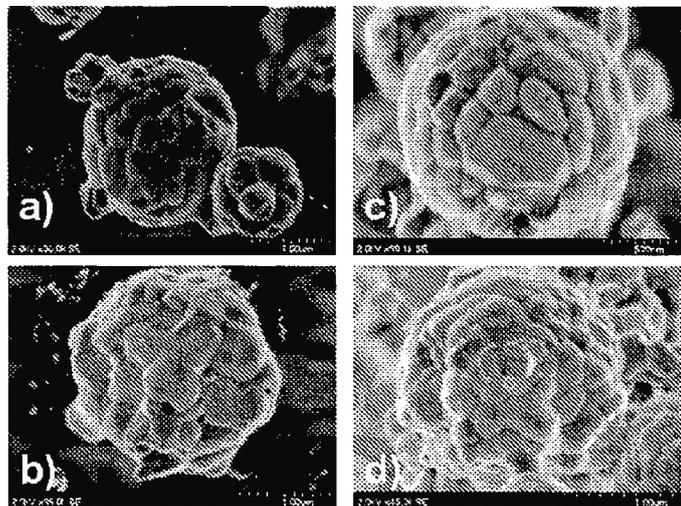


FIG. 11

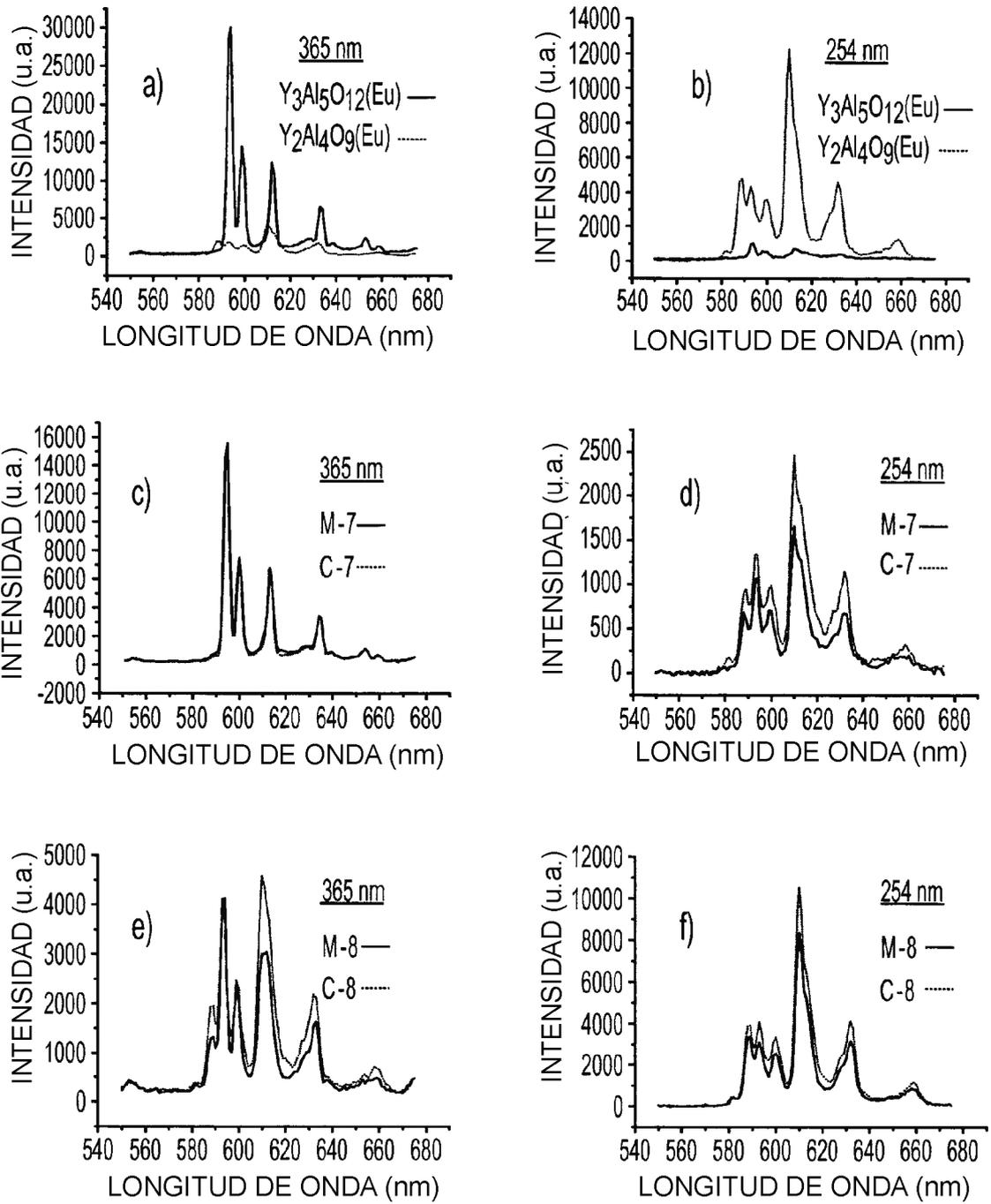


FIG. 12