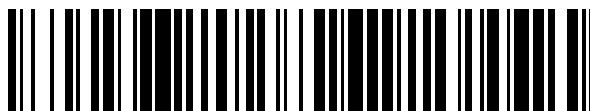


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 478**

51 Int. Cl.:

C09K 11/77 (2006.01)
B41M 3/14 (2006.01)
D21H 21/40 (2006.01)
G01N 21/62 (2006.01)
G06K 19/14 (2006.01)
G07D 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.07.2010** **PCT/US2010/040711**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.01.2011** **WO11002960**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2010** **E 10731879 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017** **EP 2449055**

54 Título: **Sistema de autenticación**

30 Prioridad:

02.07.2009 US 222524 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
03.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HAUBRICH, SCOTT;
SHAH, JAINISHA;
NOAILLES, LIAM;
DARSEY, GARY;
EINHORN, RICHARD y
BREWSTER, JAMES

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 640 478 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

Sistema de autenticación

5 Campo

Esta invención se refiere a un sistema para autenticación y diferenciación entre una serie de artículos.

Antecedentes

10

Los fósforos son composiciones que son capaces de emitir cantidades útiles de radiación en el espectro visible, infrarrojo y/o ultravioleta luego de excitación del compuesto de fósforo mediante una fuente de energía externa. Debido a esta propiedad, los compuestos de fósforo han sido utilizados bastante en pantallas de tubos de rayos catódicos (CRT) para televisiones y dispositivos similares, como marcadores para autenticar documentos y productos, y como recubrimientos luminiscentes en lámparas fluorescentes, centelladoras de rayos x, diodos emisores de luz y pinturas fluorescentes. Normalmente, los compuestos de fósforo inorgánico incluyen una red anfitriona que contiene una pequeña cantidad de un ion dopante o emisor.

15

20

Cuando se utiliza en aplicaciones de seguridad, las composiciones de fósforo se aplican a artículos que se van a autenticar y algunas propiedades básicas del fósforo, en general la longitud de onda de la radiación emitida, se monitoriza mediante un detector para proporcionar un indicador o "etiqueta" de si un artículo que se está probando es genuino. En algunas aplicaciones, es necesario diferenciar entre una serie de artículos marcados y, aunque esto se puede lograr al aplicar composiciones de fósforo diferentes que emiten radiación de diferentes longitudes de onda, esto tiene la desventaja de requerir un sistema de monitorización con múltiples detectores.

25

30

Para superar este problema, se ha desarrollado ahora un sistema de autenticación en el que la propiedad del fósforo que se monitoriza para diferenciar entre diferentes artículos marcados es el perfil de decaimiento de la emisión del fósforo. Esto se logra al agregar a la composición de fósforo una cantidad predeterminada de un componente modificador de decaimiento efectivo para alterar el índice de decaimiento de la radiación emitida por el fósforo. De esta forma, al variar la cantidad del componente modificador de decaimiento agregado a la composición, es posible producir un grupo de composiciones de fósforo con tasas de decaimiento diferentes, controladas, de la radiación emitida por las composiciones. Siempre que la longitud de onda de la radiación emitida por el fósforo no se vea sustancialmente afectada por la adición del componente modificador de decaimiento, se puede utilizar un único detector para diferenciar entre los artículos marcados con las diferentes composiciones de fósforo.

35

40

A este respecto se sabe por supuesto que la presencia de impurezas puede afectar, y en particular puede reducir significativamente, la eficiencia luminiscente del fósforo. Véase, por ejemplo, the Phosphor Handbook, edited by Shionoya et al., CRC Press, 1999, páginas 325 a 327. Sin embargo, por esta razón, se acepta normalmente en la técnica que el nivel de componentes de impurezas del fósforo utilizadas para producir composiciones de fósforo se debe reducir a menos de 5 ppm.

45

Adicionalmente, la Patente Estadounidense No. 5.424.006 divulga un fósforo fosforescente que comprende una matriz expresada por MAl_2O_4 en la que M es por lo menos un elemento metálico seleccionado de un grupo que consiste de calcio, estroncio, y bario, en el que 0.001% a 10% de europio se dopa a dicha matriz expresada por MAl_2O_4 como un activador, y en el que 0.001% a 10% de por lo menos un elemento seleccionado del grupo consiste de lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, gadolinio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio, estaño y bismuto se dopa a dicha matriz expresada mediante MAl_2O_4 como un coactivador, en términos de mol % con relación al elemento metálico expresado por M. El coactivador parece aumentar la luminancia de resplandor del fósforo fosforescente, y también aumenta el tiempo de decaimiento constante del fósforo.

50

Resumen

55

La invención reside en un sistema para autenticar y diferenciar entre una serie de artículos, el sistema comprende una pluralidad de composiciones de fósforo capaces de emitir radiación en respuesta a la excitación por fotones de una energía dada, cada composición de fósforo se asocia con un artículo diferente en uso y comprende:

1. (a) una red anfitriona;

2. (b) un dopante; y

60

3. (c) un componente modificador de decaimiento diferente del dicho dopante y dicha red anfitriona y efectivo para alterar el índice de decaimiento de radiación emitido por la composición de fósforo, en el que cada composición de fósforo emplea la misma red anfitriona, dopante y componente modificador de decaimiento pero cada composición de fósforo contiene una cantidad diferente de dicho componente modificador de decaimiento de tal manera que cada composición de fósforo tiene su propio índice de decaimiento de radiación único.

65

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una gráfica que muestra cómo varía la intensidad de la emisión de fósforo con el tiempo en respuesta a la excitación por, y luego eliminación de, una fuente de energía externa.

Las figuras 2 a 7 son gráficas de constantes de decaimiento, T, contra la cantidad de componente modificador de decaimiento para las composiciones de fósforo de los ejemplos 1 a 6, respectivamente.

Las figuras 8 y 9 son gráficas adicionales de constante de decaimiento, T, contra la cantidad de componente modificador de decaimiento agregado para la composición de fósforo del ejemplo 1.

Las figuras 10 a 16 son gráficas de intensidad de emisión inicial contra la cantidad de componente modificador de decaimiento agregado para las composiciones de fósforo de los ejemplos 1 a 6, respectivamente.

Las figuras 17 y 18 son gráficas adicionales de intensidad de emisión inicial contra la cantidad de componente modificador de decaimiento agregado para la composición de fósforo del ejemplo 1.

Descripción detallada de las realizaciones

Las composiciones de fósforo inorgánicas comprenden en general una red anfitriona, formada frecuentemente de un óxido metálico de transición, sulfóxido, oxisulfósido, fluoruro, silicato, aluminato, borato, o fosfato (cristalino o vítreo) y un ion emisor o dopante, formado frecuentemente de un elemento lantánido, dispuesto de tal manera que cuando se excita la composición de fósforo mediante una fuente de energía externa, el fósforo emite radiación sobre un rango particular o rangos de espectro visible, infrarrojo y/o ultravioleta. A la remoción de la fuente de energía externa, la radiación emitida por el fósforo decae exponencialmente de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$I = A_0 e^{-(\text{tiempo}/\tau)} + B$$

en el que I es la intensidad de la radiación emitida, T es la constante de decaimiento y A₀ y B son constantes adicionales. Esta forma de decaimiento radiactivo de un fósforo se ilustra mediante la figura 1.

Aquí se describe una composición de fósforo que, en adición a la red anfitriona y uno o más iones dopantes, comprende una cantidad predeterminada de componente modificador de decaimiento que es diferente de la red anfitriona y dopante y se agrega deliberadamente a la composición de fósforo para alterar, en una forma controlada y medible, el índice de decaimiento de radiación emitida por la composición de fósforo.

Aunque el componente modificador de decaimiento puede en algunos casos reducir el índice de decaimiento de radiación emitida por la composición de fósforo, en general el componente modificador de decaimiento utilizado aquí aumenta el índice de decaimiento de radiación en proporción a la cantidad de componente modificador de decaimiento agregado al fósforo. De esta manera, al agregar el componente modificador de decaimiento a la composición de fósforo en una cantidad predeterminada y controlada cuidadosamente, se puede ajustar y controlar el índice de decaimiento de radiación emitida por la composición de fósforo. A este respecto, el componente modificador de decaimiento utilizado en la composición de fósforo actual es completamente diferente de las impurezas que se conocen por afectar la eficiencia luminiscente del fósforo, porque el componente modificador de decaimiento se agrega deliberadamente en una cantidad predeterminada y controlada a los otros componentes de la composición de fósforo, normalmente después de asegurar que cada componente está sustancialmente libre (99% +) de impurezas.

Dependiendo del material particular empleado, el componente modificador de decaimiento se agrega en general a la composición de fósforo en una cantidad entre 1 y 10.000 partes, tal como entre 1 y 1.000 partes, por ejemplo, entre 1 y 100 partes por millón de la composición general. Esta cantidad está en adición a cualquier impureza modificadora de decaimiento que puede estar contenida inherentemente por la composición de fósforo. La cantidad de componente modificador de decaimiento agregada a la composición de fósforo se selecciona en general de tal manera que el índice de decaimiento de radiación emitida por el fósforo que contiene se ajusta en forma controlable, y aumenta normalmente, en 1 a 99%, tal como de 30 a 90%, por ejemplo, de 50 a 60%, según se compara con el índice de decaimiento de radiación emitida por el fósforo en la ausencia de dicho componente modificador de decaimiento. El índice de decaimiento se determina en general como el tiempo requerido para la emisión del fósforo para que decaiga de una cantidad fija, normalmente en el rango de 30 a 40%, tal como 36.8%, de su valor máximo.

En general, el componente modificador de decaimiento se selecciona de tal manera que la longitud de onda de la radiación emitida por el ion dopante sustancialmente no se afecta por la adición del componente modificador de decaimiento. Esto se puede lograrse al asegurar que el componente modificador de decaimiento no altera el estado excitado de la emisión. Normalmente, el componente modificador de decaimiento no se excita mediante la fuente de energía externa utilizada para excitar el ion emisor o dopante.

En razón a que el índice de decaimiento de radiación emitida por la composición de fósforo actual se puede controlar mediante la elección del componente modificador de decaimiento particular y la cantidad de componente modificador

de decaimiento agregada a la composición, el índice de decaimiento, así como la longitud de onda de la radiación emitida por el fósforo se pueden utilizar como rasgos identificadores de características del fósforo. De esta manera, cuando el fósforo se va utilizar en una aplicación de seguridad, se puede emplear el índice de decaimiento de radiación para indicar o "marcar" la autenticidad de un artículo particular. Esa facilidad es particularmente útil cuando es necesario no sólo para autenticar un único artículo, si no diferenciar entre diferentes artículos auténticos, por ejemplo, billetes de diferentes denominaciones. En este caso, al variar la cantidad de componente modificador de decaimiento agregado a una combinación de red anfitriona/dopante dada, es posible producir una serie de fósforos o marcadores que cada uno tiene su propio índice de decaimiento de radiación único. Los diferentes índices de decaimiento se pueden utilizar luego para identificar los diferentes artículos auténticos. Más aún, dado que la longitud de onda de la radiación emitida por cada fósforo no se afecta sustancialmente al modificar el componente de decaimiento, se puede utilizar un único detector para diferenciar entre los artículos marcados con las diferentes composiciones de fósforo.

El material modificador de decaimiento también altera en general, y normalmente reduce, el valor absoluto de la intensidad máxima de la radiación emitida por la composición de fósforo en respuesta a la radiación y excitación. De esta manera en otra realización, la variación en el valor máximo de la radiación emitida se puede utilizar como un control variable para diferenciar entre una pluralidad de composiciones de fósforo que ha sido dopada con diferentes cantidades de material modificador de decaimiento.

Composición de fósforo

Al igual que con cualquier fósforo inorgánico dopado, la identidad de la red anfitriona es crítica para la realización de la presente composición de fósforo porque influencia el entorno electrónico de los átomos dopantes y las rutas de decaimiento no radioactivas para los estados excitados electrónicos. En principal, se puede utilizar cualquier red anfitriona aquí si es posible incorporar por lo menos un tipo de átomo dopante luminiscente dentro de dicha red anfitriona para resultar en una composición luminiscente. Ejemplos de redes anfitrionas que se pueden utilizar incluyen compuestos que comprenden un catión que contiene por lo 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 por lo menos un elemento seleccionado de los grupos 13, 14, 15, 16 y 17 de la Tabla Periódica. Normalmente, el o cada elemento de catión se selecciona de itrio, lantano, gadolinio, lutecio, zinc, magnesio, calcio, estroncio y bario y el cada o elemento de anión se selecciona de boro, aluminio, galio, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo, arsénico, oxígeno, azufre, selenio, flúor, cloro, bromo, yodo. Materiales de red particulares adecuados para uso en la presente composición de fósforo incluyen óxido de itrio, fosfato de itrio, sulfuros de itrio, oxisulfuros de itrio, aluminatos de itrio, tal como $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), YAlO_3 (YAP) y $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM), y nitruros de silicio itrio y oxinitruros, tal como YSi_3N_5 y $\text{Y}_2\text{Si}_{11}\text{N}_{20}\text{O}$, aluminatos de erbio, tal como $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ y ErAlO_3 (YAP), aluminatos de magnesio bario, óxido de gadolinio y galatos de gadolinio, tal como $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, óxido de lantano, fosfato de lantano, fosfato de neodimio, zirconio, cerio, silicatos de zinc, y silicatos de estroncio. También se pueden emplear composiciones de red mezcladas.

El dopante empleado aquí normalmente es un ion de por lo menos elemento lantánido, en el que el estado de oxidación de él o cada dopante de elemento lantánido es preferiblemente tal que el ion no tiene electrones d. Elementos lantánidos adecuados para el ion dopante comprenden cerio, praseodimio, neodimio, samario, europio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio e iterbio. Otros elementos que se pueden utilizarse como el ion dopante en la composición de fósforo actual incluyen magnesio, cobre, plata, níquel, estaño, plomo y zinc. En general, el dopante está presente como un compuesto que contiene oxígeno, tales como un óxido de metálico, un silicato, borato, fosfato, oxisulfuro o aluminato.

La cantidad de dopante presente en la composición luminiscente no está definida estrechamente y en general puede variar aproximadamente de 0.1 a 99% de mol, tal como de aproximadamente de 1 a aproximadamente 80% de mol, por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 70% de mol, convenientemente aproximadamente de 5 a 25% de la composición luminiscente total.

El material modificador de decaimiento empleado en la presente composición de fósforo también puede ser un elemento lantánido o un compuesto del mismo, tal como disprosio, samario, praseodimio, tulio, cerio, holmio, neodimio, erbio, europio, yterbio y mezclas de los mismos. Otros componentes modificadores de decaimiento adecuados incluyen hierro, cobalto, cromo, cobre, níquel, rutenio, titanio, magnesio, calcio, aluminio, plata, zinc, circonio, galio y mezclas y compuestos de los mismos. También se pueden utilizar silicato de sodio como un componente modificador de decaimiento.

La cantidad de material modificador de decaimiento presente en la composición luminiscente generalmente varía entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10.000 partes, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 1.000 partes, por ejemplo, de 1 a aproximadamente 100 partes, por partes de millón de la composición luminiscente total.

Aunque existe una cantidad considerable de solapamiento entre los materiales adecuados para uso como la red anfitriona el componente modificador de decaimiento y dopante de las presentes composiciones de fósforo, se apreciará que en cualquier composición dada se emplearán diferentes elementos y/o compuestos como los componentes individuales de la composición. En otras palabras, la red anfitriona será diferente del componente modificador de decaimiento y dopante y el dopante será diferente del componente modificador de decaimiento.

En una realización preferida, la presente composición de fósforo está en la forma de una tanda de polvo que comprende partículas que tienen un tamaño promedio pequeño, generalmente con cada una de las redes anfitrionas, ion dopante y material modificador de decaimiento que están presente en algunas o todas las partículas individuales de la tanda. Aunque el tamaño promedio preferido de las partículas de fósforo varía de acuerdo con la aplicación del polvo de fósforo, el tamaño de partícula promedio de las partículas de fósforo es de menos de aproximadamente 10 μm . Para la mayoría de aplicaciones, el tamaño de partícula promedio es preferiblemente menos de aproximadamente 5 μm , más preferiblemente menos de 3 μm , tal como de aproximadamente 0.1 μm a 3 μm , normalmente aproximado 2 μm . Como se utiliza aquí, el tamaño de partícula promedio es el tamaño de partícula promedio ponderado.

La tanda de polvo de partículas de fósforo también tiene una distribución de tamaño de partícula estrecho, de tal manera que la mayoría de las partículas tienen sustancialmente el mismo tamaño. Preferiblemente, por lo menos aproximadamente de 90% en peso de las partículas y más preferiblemente por lo menos aproximadamente 95% de las partículas no son mayores que dos veces el tamaño de partícula promedio. De esta manera, cuando el tamaño de partícula promedio es aproximadamente 2 μm , se prefiere que por lo menos aproximadamente el 90% de las partículas no sean mayores de 4 μm y se prefiere más que por lo menos aproximadamente el 95% del peso de las partículas no sea mayor de 4 μm . Adicionalmente, es preferible que por lo menos aproximadamente el 90% de las partículas y más preferiblemente por lo menos aproximadamente 95% de las partículas, no sea mayor que aproximadamente 1.5 veces el tamaño de partícula promedio. De esta manera, cuando el tamaño de partícula es de aproximadamente 2 μm , se prefiere que por lo menos aproximadamente el 90% de las partículas no sean mayores de aproximadamente 3 μm y se prefiere más que por lo menos aproximadamente el 95% de las partículas no sean mayores que aproximadamente 3 μm .

Las partículas de fósforo pueden ser sustancialmente partículas de cristal individuales o pueden estar comprendidas de una serie de cristallitos. Preferiblemente, las partículas de fósforo son altamente cristalinas con un tamaño de cristallita promedio que se aproxima al tamaño de partícula promedio de tal manera que las partículas cristales principalmente sencillos o están compuestos de sólo unos pocos cristales grandes. El tamaño de cristallita promedio de las partículas es preferiblemente de por lo menos aproximadamente 25 nanómetros, más preferiblemente es de por lo menos aproximadamente 40 nanómetros, aún más preferiblemente es de por lo menos aproximadamente 60 nanómetros y más preferiblemente de por lo menos aproximadamente 80 nanómetros. En una realización, el tamaño de cristallita promedio es de por lo menos aproximadamente 100 nanómetros. Como esto se relaciona con el tamaño de partícula, el tamaño de cristallita promedio es preferiblemente por lo menos aproximadamente 20%, más preferiblemente por lo menos aproximadamente 30% y más preferiblemente es de por lo menos aproximadamente 40% del tamaño de partícula promedio. Dicho fósforo altamente cristalino se considera que tiene aumento de eficiencia luminiscente y brillo en comparación con las partículas de fósforo que tienen cristallitas más pequeñas.

Las partículas de fósforo también tienen sustancialmente preferentemente forma esférica. Es decir, las partículas no son dentadas o de forma irregular. Las partículas esféricas son particularmente ventajosas porque son capaces de dispersar y recubrir un artículo más uniformemente con un espesor promedio reducido. Aunque las partículas son sustancialmente esféricas, las partículas pueden ser facetadas cuando aumenta el tamaño de la cristallita y se aproxima al tamaño promedio de partícula.

Los componentes individuales de las partículas de fósforo tienen ventajosamente un alto grado de pureza, es decir, un nivel bajo de impurezas. Las impurezas son aquellos materiales que no están destinados al producto final. De esta manera, el ion dopante y componente modificador de decaimiento no se consideran como impurezas. El nivel de impurezas en los polvos de fósforo actuales es preferiblemente no mayor que aproximadamente 1% atómico, más preferiblemente no más de aproximadamente 0.1% atómico y más preferiblemente no más de aproximadamente 0.01% atómico.

De acuerdo con un ejemplo, se proporcionan partículas de fósforo con un recubrimiento de superficie que encapsula sustancialmente la superficie externa de las partículas. Dichos recubrimientos pueden ayudar a reducir la degradación del material de fósforo debido a la humedad o a las otras influencias y también pueden crear una barrera de difusión tal manera que los iones activadores no pueden transferirse de una partícula a otra, alterando por lo tanto las características de luminiscencia. Los recubrimientos también pueden controlar los niveles de energía de superficie de las partículas.

El recubrimiento puede ser un metal, óxido de metal u otro compuesto inorgánico tal como un sulfuro de metal, o puede ser un compuesto orgánico. Por ejemplo, un recubrimiento de óxido de metal se puede utilizar ventajosamente, tal como un óxido de metal seleccionado del grupo que consiste de SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , ZnO , SnO_2 o In_2O_3 . Particularmente se prefieren que los recubrimientos sean de SiO_2 y Al_2O_3 . Recubrimientos de óxido semiconductores tales como SnO_2 o In_2O_3 también pueden ser ventajosos en algunas aplicaciones debido a la capacidad del recubrimiento para absorber electrones secundarios que son emitidos por el fósforo. Los recubrimientos metálicos, tal como cobre, pueden ser útiles para las partículas de fósforo utilizadas en aplicaciones electroluminiscente de corriente directa. Adicionalmente los recubrimientos de fosfato, tal como fosfato circonio o fosfato de aluminio, también pueden ser ventajosos para uso en algunas aplicaciones.

El recubrimiento debe encapsular la partícula completa, pero debe ser suficientemente delgado de tal manera que el recubrimiento no interfiera con la transmisión de luz. Preferiblemente, el recubrimiento tiene un espesor promedio de por lo menos aproximadamente 2 nanómetros, más preferiblemente por lo menos aproximadamente 5 nanómetros, pero no más de aproximadamente 200 nanómetros, más preferiblemente no más de aproximadamente 100 nanómetros e incluso más preferiblemente no más de aproximadamente 50 nanómetros. En una realización, el recubrimiento tiene un espesor de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 nanómetros, tal como de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 nanómetros. Adicionalmente, las partículas pueden incluir más de un recubrimiento que encapsula sustancialmente las partículas para alcanzar las propiedades deseadas.

El recubrimiento, ya sea particulado o no particulado, también puede incluir un pigmento u otro material que altera las características de luz del fósforo. Los pigmentos rojos pueden incluir compuestos tales como óxidos de hierro (Fe_2O_3), compuestos de sulfuro de cadmio (CdS) o compuestos de sulfuro de mercurio (HgS). Los pigmentos verde o azul incluyen óxido de cobalto (CoO), aluminato de cobalto (CoAl_2O_4) u óxido de zinc (ZnO). Los recubrimientos de pigmento son capaces de absorber longitudes de onda seleccionadas de luz que sale del fósforo, actuando por lo tanto como un filtro para mejorar el contraste del color y la pureza.

Adicionalmente, las partículas de fósforo se pueden recubrir con un compuesto orgánico, tal como PMMA (polimetilmetacrilato), poliestireno o compuestos orgánicos similares, que incluyen surfactantes que ayudan a la dispersión y/o suspensión de las partículas en un medio fluible. El recubrimiento orgánico es preferiblemente no mayor de aproximadamente 100 nanómetros de espesor y es sustancialmente denso y continuo alrededor de la partícula. Los recubrimientos orgánicos pueden evitar ventajosamente la corrosión de las partículas de fósforo, especialmente en lámparas electroluminiscentes y también pueden mejorar las características de dispersión de las partículas en la pasta u otro medio fluible.

El recubrimiento también puede estar comprendido de uno o más recubrimientos monocapa, tal como aproximadamente de 1 a 3 recubrimientos monocapa. Un recubrimiento monocapa se forma mediante la reacción de una molécula orgánica o una inorgánica con la superficie de las partículas de fósforo para formar una capa de recubrimiento que es esencialmente una capa molecular gruesa. En particular, la formación de un recubrimiento monocapa mediante la reacción de la superficie del polvo del fósforo con un organosilano funcionalizado tal como halo o aminosilanos, por ejemplo, hexametildisilazano o trimetilsililcloruro, se pueden utilizar para modificar y controlar la hidrofobicidad y la hidrofiliidad de los polvos de fósforo. También se pueden formar óxidos de metal (por ejemplo, ZnO o SiO_2) o sulfuros del metal (por ejemplo, Cu_2S) como recubrimientos monocapa. Los recubrimientos monocapa pueden permitir mayor control sobre las características de dispersión del polvo del fósforo en una amplia variedad de composiciones de pasta y otros medios fluibles.

Los recubrimientos monocapa también se pueden aplicar a polvos de fósforo que ya se han recubierto con recubrimientos orgánicos o inorgánicos, proporcionando mejor control sobre las características de corrosión (a través del uso de un recubrimiento más grueso) así como capacidad de dispersión (a través del uso de un recubrimiento monocapa) del polvo del fósforo.

Producción de la composición de fósforo

La composición de fósforo se puede producir mediante cualquier método conocido que genera partículas esféricas del tamaño requerido y distribución de tamaño. Los métodos adecuados incluyen pirólisis de pulverización y pirólisis utilizando reactor de llama, como se discute en más detalle adelante. Adicionalmente, se puede utilizar una modificación de estos métodos en un proceso de dispersión de gas para producir nanopartículas dispersadas en una matriz.

En pirólisis de pulverización, se produce un medio precursor que comprende un precursor para por lo menos uno de los componentes de la composición del fósforo disuelta o suspendida en un portador líquido, mientras que el resto de componentes de la composición, si existen, se dispersan como partículas en el portador líquido. El portador líquido se atomiza luego para producir un aerosol que comprende gotas dispersas y suspendidas en un gas portador. Luego el aerosol se calienta a una temperatura de por lo menos 200°C , generalmente de aproximadamente 300°C a aproximadamente 1500°C , con el fin de: (1) Retirar por lo menos una parte del portador líquido en las gotas; y (2) convertir el o cada precursor al componente correspondiente de la tanda de polvo.

El término "precursor" significa cualquier compuesto capaz de ser convertido químicamente bajo las condiciones empleadas en el proceso de pirólisis de pulverización a por lo menos un componente de la tanda de polvo final. Por lo tanto, los precursores adecuados incluyen sales inorgánicas de los elementos contenidos en la tanda de polvo, tal como nitratos, sulfatos y cloruros.

En general, cuando el medio precursor contiene partículas sólidas de por lo menos un componente de la tanda de polvo final, las partículas sólidas se disponen para que tengan un tamaño de partícula de entre aproximadamente 0.1 micras y aproximadamente 100 micras, tal como entre aproximadamente 1 micra y aproximadamente 10 micras.

El medio precursor se puede convertir en forma de aerosol utilizando cualquier dispositivo adecuado que dispersa líquido en gotas, tal como, por ejemplo, una boquilla de pulverización. Ejemplos de boquillas de pulverización adecuadas incluyen boquillas de pulverización ultrasónicas, boquillas de pulverización de multifluidos y boquillas de pulverización presurizadas. Las boquillas de pulverización ultrasónicas generan gotas de líquido al utilizar materiales piezoeléctricos que vibran a frecuencias ultrasónicas para romper el líquido en gotas pequeñas. Las boquillas presurizadas utilizan presión y un separador o pantalla con el fin de romper el líquido en gotas. En algunos casos, las boquillas presurizadas pueden implicar el uso de algún vapor que se genera del líquido propiamente dicho con el fin de presurizar y romper el líquido en gotas. Una ventaja de utilizar las boquillas presurizadas y ultrasónicas es que no se requiere un fluido adicional para generar gotas líquidas. Esto puede ser útil en situaciones donde el precursor disuelto en el vehículo líquido es sensible y/o incompatible con otros fluidos comunes utilizados en boquillas de pulverización multifluido.

Adicionalmente al uso de una boquilla de pulverización para suministrar un medio líquido, se puede utilizar cualquier otro dispositivo o aparato para generar gotas dispersas de líquido. Un ejemplo de un dispositivo que es útil en la generación de gotas de líquido es un generador ultrasónico. Un generador ultrasónico utiliza transductores para hacer vibrar líquidos a muy altas frecuencias lo que rompe el líquido en gotas. Un ejemplo de un generador ultrasónico que es útil en el proceso actual se divulga en la Patente Estadounidense No. 6,338,809, incorporado aquí por referencia en su totalidad. Otro ejemplo de un dispositivo que es útil en generar gotas de líquido es un atomizador de alta energía tal como aquellos utilizados en la producción de carbón negro.

En general, cualquiera sea el método empleado para atomizar el medio precursor, el aerosol producido se dispone para que tenga un tamaño de gota promedio entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100 micras, tal como entre aproximadamente 3 y aproximadamente 50 micras, por ejemplo, entre aproximadamente 5 y aproximadamente 30 micras. En determinados casos, puede ser deseable introducir uno o más precursores y/o componentes de la tanda de polvo final al reactor de conversión de pulverización como polvo seco.

Detalles adicionales del proceso de pirólisis de pulverización se pueden encontrar en la Patente Estadounidense No. 6,180,029, y en la publicación de solicitud de Patente Estadounidense No. 20070096057, cuyos contenidos completos se incorporan por la presente como si se establecieran aquí por completo. Véase también publicación de solicitud patente estadounidense No. 20060166057, 20060165898, 20060165910; y 20060162497, cuya totalidad se incorpora aquí mediante referencia.

En el proceso de reactor de llama, se introduce un precursor no gaseoso de por lo menos un componente de la composición particulada deseada en un reactor de llama calentado mediante por lo menos una llama. El precursor no gaseoso se introduce en el reactor de llama en una zona muy caliente, también denominada aquí como una zona primaria, que es suficientemente caliente para provocar que el componente del precursor no gaseoso se transfiera en la fase de gas de un vapor que fluye en el reactor de llama, seguido por una nucleación de partículas para la fase de gas. En algunas realizaciones la temperatura, en por lo menos alguna parte de esta zona primaria y en algunas ocasiones solamente la parte más caliente de la llama, es suficientemente alta de tal manera que sustancialmente todos los materiales fluyen a través de esa parte de la zona primaria están en la fase de gas. Los componentes del precursor no gaseoso pueden ingresar a la fase de gas mediante cualquier mecanismo. Por ejemplo, el precursor no gaseoso puede simplemente vaporizar, o el precursor no gaseoso puede descomponer y el componente ingresa a la fase de gas como parte de un producto de descomposición. Eventualmente, sin embargo, el componente deja luego la fase de gas como nucleación de partícula y ocurre crecimiento. La remoción del componente de la fase de gas puede implicar la condensación simple cuando la temperatura se enfría o puede incluir reacciones adicionales que impliquen el componente que resulta en un producto de reacción sin vapor. Adicionalmente a esta zona primaria en el que el componente del precursor no gaseoso se transfiere en la fase de gas, el reactor de llama también puede incluir una o más zonas posteriores para crecimiento o modificación de las nanopartículas. En la mayoría de los casos, la zona primaria será la parte más caliente dentro del reactor de llama.

En la Publicación de Solicitud de Patente Estadounidense No. 2006/0162497 se divulga un reactor de llama adecuado, publicado el 27 de julio de 2006, cuyo contenido completo se incorpora aquí mediante referencia. Utilizando un reactor de llama, se pueden obtener temperaturas de conversión en exceso de 1000°C, tal como de aproximadamente 1200°C a aproximadamente 3000°C.

En algunos casos, es deseable producir la composición luminiscente como nanopartículas que se mantienen en un estado disperso mediante una matriz, en razón a que es esta forma la tendencia para que las nanopartículas se aglomeren se obvia o alivia. Esto se logra convenientemente mediante un proceso de dispersión de gas en el que se genera dispersión de gas que fluye de tal manera que la dispersión incluye una fase dispersa en y suspendida por una fase de gas. Como se genera, la dispersión de gas tiene una fase dispersa de gotas de un medio precursor que comprende un vehículo líquido y por lo menos dos precursores, por lo menos uno de los precursores es un precursor para uno o más componentes de la composición luminiscente y por lo menos uno de los precursores es un precursor para la matriz. Después de generar la dispersión de gas, la dispersión de gas se procesa en una etapa de formación de partículas, en la que el líquido se retira de las gotas del medio precursor y las partículas se forman e incluyen nanopartículas dispersas en la matriz.

Aunque los polvos de fósforo producidos por los métodos anteriores tienen buena cristalinidad, puede ser deseable aumentar la cristalinidad (tamaño de cristalita promedio) después de producción. De esta manera, los polvos se pueden recocer (calentar) durante una cantidad de tiempo y en un entorno preseleccionado para aumentar la cristalinidad de las partículas de fósforo. El aumento de cristalinidad puede producir ventajosamente un aumento de brillo y eficiencia de las partículas de fósforo. Si se realiza dicha etapa de recocido, la temperatura de recocido y el tiempo se deben seleccionar para minimizar la cantidad de sinterización intra-partícula que se asocia frecuentemente con el recocido. De acuerdo con una realización, el polvo de fósforo se recose preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 600°C a aproximadamente 1600°C, más preferiblemente de aproximadamente 1200°C a aproximadamente 1500°C. El recocido se puede efectuar mediante una variedad de métodos, que incluyen calentar en un crisol, en un reactor de lecho fluidizado, que se agita mientras se calienta, y similares. El tiempo de recocido preferiblemente no es mayor de aproximadamente 2 horas y puede ser tan pequeño como de aproximadamente 1 minuto. Los polvos que contienen oxígeno se recosen típicamente en un gas inerte, tal como argón o en un gas que contiene oxígeno, tal como aire.

Las composiciones de fósforo particuladas producidas por los métodos descritos anteriormente se pueden utilizar ventajosamente para formar medios fluibles.

Usos de la composición de fósforo

Las composiciones de fósforo descritas aquí se pueden emplear para producir características de seguridad sobre artículos tales como tarjetas de crédito, licencias de conducción, pasaportes, cheques, moneda, bonos, tiquetes, estampillas de impuestos, billetes, cintas de rasgado para paquetes de cigarrillo, películas delgadas (por ejemplo, aplicaciones de envoltura de encogimiento), hilos de seguridad, tarjetas ID y similares. Como se utiliza aquí, el término "característica de seguridad" significa una característica que se coloca sobre un artículo (por ejemplo, una etiqueta, un documento tal como pasaporte, cheque, bono, billete, moneda o boleto), directamente o indirectamente, con el propósito de autenticar el artículo. La composición de fósforo también se puede incorporar directamente en un empaque para autenticar los productos empacados.

Esto se logra convenientemente al combinar la composición de fósforo con un líquido para formar un medio fluible, tal como una tinta, pasta o suspensión, y luego aplicar un recubrimiento que comprende la composición sobre un sustrato. Adicionalmente, la composición de fósforo, tal como un medio fluible puede comprender uno o más de los siguientes: un vehículo líquido, un agente anti aglomeración, uno o más aditivos (por ejemplo, tensoactivos, polímeros, biocidas, espesantes, etcétera), otros materiales particulados (metálicos y/o no metálicos) y otros componentes. El medio se puede depositar sobre un sustrato mediante virtualmente cualquier proceso de impresión, tal como impresión de chorro de tinta, impresión screen, impresión intaglio, impresión de rodillo, impresión litográfica e impresión rotograbado.

En los siguientes ejemplos, todas las composiciones de fósforo se producen mediante pirólisis de pulverización de una solución acuosa de precursor que contiene sales de diversos metales y/o óxidos presentes en el fósforo utilizando el aparato divulgado en la Patente Estadounidense No. 6,180,029. La solución precursora acuosa ingresa al atomizador a una temperatura de 32°C y el precursor atomizado se transporta a través del horno de pirólisis mediante un gas portador, normalmente aire, que fluye a 45 SLPM. La temperatura del horno es de 800°C y el producto pirolizado se apaga con aire ambiente en un índice de fluidez de 400 SCFM de tal manera que el producto apagado tiene una temperatura de 80 a 110°C. Después de apagar, el producto en polvo se recolecta y luego se trata con calor en crisoles en tandas de 5 a 10 gm de acuerdo con el siguiente programa mostrado en la tabla 1.

Tabla 1

Temperatura de calentamiento, °C	Tiempo
0-500	1 hora 35 minutos
500-1000	4 horas 10 min
1000-1350	5 horas 50 min
1350	20 horas
1380-800	5 horas
800-460	4 horas
460-RT	Fresco Natural

Se producen composiciones de fósforo bases resumidas en la tabla 2 para probar la influencia de la adición de materiales modificadores de decaimiento sobre las propiedades de emisión radiactiva del fósforo.

Tabla 2

Red Anftriona	Emisor 1	Mol% Emisor	Emisor 2	Mol% Emisor 2	Conc. %	Longitud de Onda Excitación, nm	Longitud de Onda Emisión, nm
LaPO ₄	Yb	35.00	n/a	n/a	4.0	940	950-1080

Red Anfitrión	Emisor 1	Mol% Emisor	Emisor 2	Mol% Emisor 2	Conc. %	Longitud de Onda Excitación, nm	Longitud de Onda Emisión, nm
Gd ₂ O ₃	Yb	10.00	n/a	n/a	10.0	940	950-1120
YPO ₄	Eu	35.00	n/a	n/a	4.0	375	575-730
Y ₂ O ₃	Eu	10.00	n/a	n/a	10.0	375	575-730
YAG	Yb	10.00	n/a	n/a	4.5	940	950-1200
YPO ₄	Ho	10.00	Er	10.00	4.0	525	600-860
YPO ₄	Yb	25.00	n/a	n/a	7.5	940	950-1200
Y ₂ O ₃	Yb	10.44	Er	5.08	10.0	940	500-600

Ejemplos 1 a 8

- 5 Cada una de las composiciones de fósforo mostradas en la tabla 1 se dopa con diversas cantidades de 25 a 200 ppm de uno o más de los materiales modificadores de decaimiento seleccionados de disprosio, samario, praseodimio, tulio, neodimio e hierro para producir las composiciones modificadas mostradas en la tabla 3.

Tabla 3

Red Anfitrión	Modificador 1	Niveles Modificador 1	Modificador 2	Niveles Modificador 2	Modificador 3	Niveles Modificador 3
LaPO ₄ :Yb	Sm	50, 100	Pr	50, 100	Tm	50, 100
Gd ₂ O ₃ :Yb	Dy	50, 100	Pr	50, 100	NA	50, 100
YPO ₄ :Eu	Dy	50, 100, 200	Sm	50, 100, 200	Fe	50, 100, 200
Y ₂ O ₃ :Eu	Sm	50, 100	Pr	50, 100	Nd	50, 100
YAG:Yb	Nd	50, 100	Dy	50, 100		
YPO ₄ :Ho, Er	Dy	50, 100	Nd	50, 100		
YPO ₄ :Yb	Dy	50, 200				
Y ₂ O ₃ :Yb, Er	Dy + Tm	25+25	Pr + Sm	25+25	Dy + Sm	25+25

- 10 El perfil de decaimiento de cada una de las composiciones de fósforo dopadas y no dopadas se mide continuamente utilizando un sistema láser PTI. La curva resultante se ajusta con un único orden exponencial. El parámetro T es la respuesta variable que representa el tiempo cuando el decaimiento ha alcanzado 36.8% de su altura máxima. La longitud de excitación se fija onda (varía mediante la composición, véase tabla 2), así como la longitud de onda de emisión medida (varía mediante la composición, véase tabla 2). Los resultados se resumen en la tabla 4 y figuras 2 a
- 15 7 y muestran que la adición de los dopantes cambia los índices de decaimiento del fósforo en cantidades que dependen de la identidad del dopante y la cantidad del dopante agregado.

- También se observará que dos de las redes anfitrionas que efectúan luego la adición del dopante no se pueden medir. La composición YPO₄:Ho, Er tiene un decaimiento muy rápido para medir en el láser PTI. Para la composición Y₂O₃:Yb, Er, la emisión en el área de interés no es suficientemente intensa para medir.
- 20

Tabla 4

Red anfitrión	Emisor	Modificador	Nivel ppm	tau (μs)
LaPO ₄	Yb	ninguno	0	325.3
LaPO ₄	Yb	Sm	50	238.9

ES 2 640 478 T3

Red anfitrión	Emisor	Modificador	Nivel ppm	tau (μs)
LaPO ₄	Yb	Sm	100	194.5
LaPO ₄	Yb	Pr	50	196.0
LaPO ₄	Yb	Pr	100	166.9
LaPO ₄	Yb	Tm	50	236.9
LaPO ₄	Yb	Tm	100	225.8
Gd ₂ O ₃	Yb	ninguno	0	690.2
Gd ₂ O ₃	Yb	Dy	50	297.7
Gd ₂ O ₃	Yb	Dy	100	201.6
Gd ₂ O ₃	Yb	Pr	50	524.2
Gd ₂ O ₃	Yb	Pr	100	320.8
YPO ₄	Eu	ninguno	0	2516.1
YPO ₄	Eu	Dy	50	2233.4
YPO ₄	Eu	Dy	100	1957.3
YPO ₄	Eu	Dy	200	347.8
YPO ₄	Eu	Sm	50	2584.9
YPO ₄	Eu	Sm	100	2516.4
YPO ₄	Eu	Sm	200	1794.8
YPO ₄	Eu	Fe	50	2375.2
YPO ₄	Eu	Fe	100	2446.7
YPO ₄	Eu	Fe	200	2007.6
Y ₂ O ₃	Eu	ninguno	0	1227.6
Y ₂ O ₃	Eu	Sm	50	1214.6
Y ₂ O ₃	Eu	Sm	100	1189.6
Y ₂ O ₃	Eu	Pr	50	1077.6
Y ₂ O ₃	Eu	Pr	100	1013.3
Y ₂ O ₃	Eu	Nd	50	1079.9
Y ₂ O ₃	Eu	Nd	100	984.4
YPO ₄	Yb	ninguno	0	790.1
YPO ₄	Yb	Dy	50	390.5
YPO ₄	Yb	Dy	200	156.6
YAG	Yb	ninguno	0	809.9
YAG	Yb	Nd	50	567.9
YAG	Yb	Nd	100	542.2
YAG	Yb	Dy	50	542.6
YAG	Yb	Dy	100	578.5
YPO ₄	Ho, Er	ninguno	0	El decaimiento es muy rápido para medir en el PTI
YPO ₄	Ho, Er	Dy	50	
YPO ₄	Ho, Er	Dy	100	
YPO ₄	Ho, Er	Nd	50	

Red anfitrión	Emisor	Modificador	Nivel ppm	tau (μs)
YPO ₄	Ho, Er	Nd	100	
Y ₂ O ₃	Yb, Er	ninguno	0	No suficientemente Intenso para medir
Y ₂ O ₃	Yb, Er	Dy, Tm	50	
Y ₂ O ₃	Yb, Er	Pr, Sm	50	
Y ₂ O ₃	Yb, Er	Dy, Sm	50	

Para confirmar que los resultados son confiables, se completan las mediciones en la composición LaPO₄/Yb del ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 5 y las figuras 8 y 9. Aunque los valores T en los dos experimentos no es idéntico, siguen la misma tendencia general.

5

Tabla 5

Red Anfitrión	Emisor	Modificador	Nivel ppm	tau (μs)	Repetición tau (μs)
LaPO ₄	Yb	Ninguno	0	325.3	282.2
LaPO ₄	Yb	Sm	50	238.9	212.3
LaPO ₄	Yb	Sm	100	194.5	178.7
LaPO ₄	Yb	Pr	50	196.0	182.1
LaPO ₄	Yb	Pr	100	166.9	154.8
LaPO ₄	Yb	Tm	50	236.9	226.4
LaPO ₄	Yb	Tm	100	225.8	209.8

Las mediciones de intensidad máxima de la radiación de emisión de cada una de las composiciones de fósforo dopadas y no dopadas también se realizan en el instrumento laser PTI. Los resultados se normalizan a una intensidad relativa, sin unidad. Los resultados se resumen en la tabla 6 y figuras 10 a 16 y muestran que la intensidad máxima varía, generalmente se reduce, cuando aumenta el nivel de dopante.

10

Tabla 6

Red Anfitrión	Emisor	Modificador	Nivel ppm	Intensidad (Sin unidad)
LaPO ₄	Yb	ninguno	0	4625040
LaPO ₄	Yb	Sm	50	4115790
LaPO ₄	Yb	Sm	100	3324900
LaPO ₄	Yb	Pr	50	4128510
LaPO ₄	Yb	Pr	100	3731120
LaPO ₄	Yb	Tm	50	5380050
LaPO ₄	Yb	Tm	100	5154450
Gd ₂ O ₃	Yb	ninguno	0	14000200
Gd ₂ O ₃	Yb	Dy	50	5566630
Gd ₂ O ₃	Yb	Dy	100	3964800
Gd ₂ O ₃	Yb	Pr	50	9898360
Gd ₂ O ₃	Yb	Pr	100	5606950
YPO ₄	Eu	ninguno	0	11565300
YPO ₄	Eu	Dy	50	10961700
YPO ₄	Eu	Dy	100	9220210

Red Anfitriona	Emisor	Modificador	Nivel ppm	Intensidad (Sin unidad)
YPO ₄	Eu	Dy	200	1507470
YPO ₄	Eu	Sm	50	12039700
YPO ₄	Eu	Sm	100	11674700
YPO ₄	Eu	Sm	200	8949990
YPO ₄	Eu	Fe	50	9599030
YPO ₄	Eu	Fe	100	10885400
YPO ₄	Eu	Fe	200	6479480
Y ₂ O ₃	Eu	ninguno	0	4162070
Y ₂ O ₃	Eu	Sm	50	3804690
Y ₂ O ₃	Eu	Sm	100	3513500
Y ₂ O ₃	Eu	Pr	50	1793420
Y ₂ O ₃	Eu	Pr	100	1630210
Y ₂ O ₃	Eu	Nd	50	3322770
Y ₂ O ₃	Eu	Nd	100	2918420
YPO ₄	Yb	ninguno	0	17280200
YPO ₄	Yb	Dy	50	8405220
YPO ₄	Yb	Dy	200	3598700
YAG	Yb	ninguno	0	16199600
YAG	Yb	Nd	50	13093100
YAG	Yb	Nd	100	11951300
YAG	Yb	Dy	50	11515600
YAG	Yb	Dy	100	12639900
YPO ₄	Ho, Er	ninguno	0	3257370
YPO ₄	Ho, Er	Dy	50	3475780
YPO ₄	Ho, Er	Dy	100	3911210
YPO ₄	Ho, Er	Nd	50	3387520
YPO ₄	Ho, Er	Nd	100	3302670
Y ₂ O ₃	Yb, Er	ninguno	0	489309
Y ₂ O ₃	Yb, Er	Dy, Tm	50	129639
Y ₂ O ₃	Yb, Er	Pr, Sm	50	105627
Y ₂ O ₃	Yb, Er	Dy, Sm	50	80951

De nuevo, para confirmar que los resultados son confiables, se completan las mediciones de repetición en la composición LaPO₄/Yb del ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 7 y figuras 17 y 18.

5

Tabla 7

Red Anfitriona	Emisor	Modificador	Nivel ppm	Intensidad (Sin unidad)	Intensidad de Repetición (Sin unidad)
LaPO ₄	Yb	ninguno	0	4625040	3927940

ES 2 640 478 T3

Red Anfitriona	Emisor	Modificador	Nivel ppm	Intensidad (Sin unidad)	Intensidad de Repetición (Sin unidad)
LaPO ₄	Yb	Sm	50	4115790	3679160
LaPO ₄	Yb	Sm	100	3324900	3331120
LaPO ₄	Yb	Pr	50	4128510	3507340
LaPO ₄	Yb	Pr	100	3731120	3297370
LaPO ₄	Yb	Tm	50	5380050	4558780
LaPO ₄	Yb	Tm	100	5154450	4280230

De nuevo, aunque los valores de intensidad no son idénticos, siguen la misma tendencia general.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un sistema para autenticar y diferenciar entre una serie de artículos, el sistema comprende una pluralidad de composiciones de fósforo capaces de emitir radiación en respuesta a la excitación mediante fotones de una energía dada, cada composición de fósforo se asocia con un artículo diferente en uso y comprende:
- (a) una red anfitriona;
- 10 (b) un dopante; y
- (c) un componente modificador de decaimiento diferente de dicho dopante y dicha red anfitriona, en el que cada composición de fósforo emplea la misma res anfitriona, dopante y componente modificador de decaimiento, pero cada composición de fósforo contiene una cantidad diferente de dicho componente modificador de decaimiento de tal manera que cada composición de fósforo tiene su propio índice de decaimiento de radiación único.
- 15 2. El sistema de la reivindicación 1 en el que cada componente modificador de decaimiento se agrega a cada composición de fósforo en una cantidad predeterminada entre 1 y 10.000, preferiblemente entre 1 y 1.000, más preferiblemente entre 1 y 100, partes por millón de la composición.
- 20 3. El sistema una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 en el que la red anfitriona, dopante y componente modificador de decaimiento de cada composición de fósforo están presentes en una única partícula.
4. El uso del sistema de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 para autenticar y diferenciar entre una serie de artículos.
- 25 5. Un método para utilizar el sistema de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que comprende las siguientes etapas:
- i) preparar la pluralidad de composiciones de fósforo,
- 30 ii) asociar cada una de las composiciones de fósforo con un artículo diferente
- iii) autenticar y diferenciar entre los artículos que utilizan los índices de decaimiento de radiación únicos de las composiciones de fósforo.
- 35

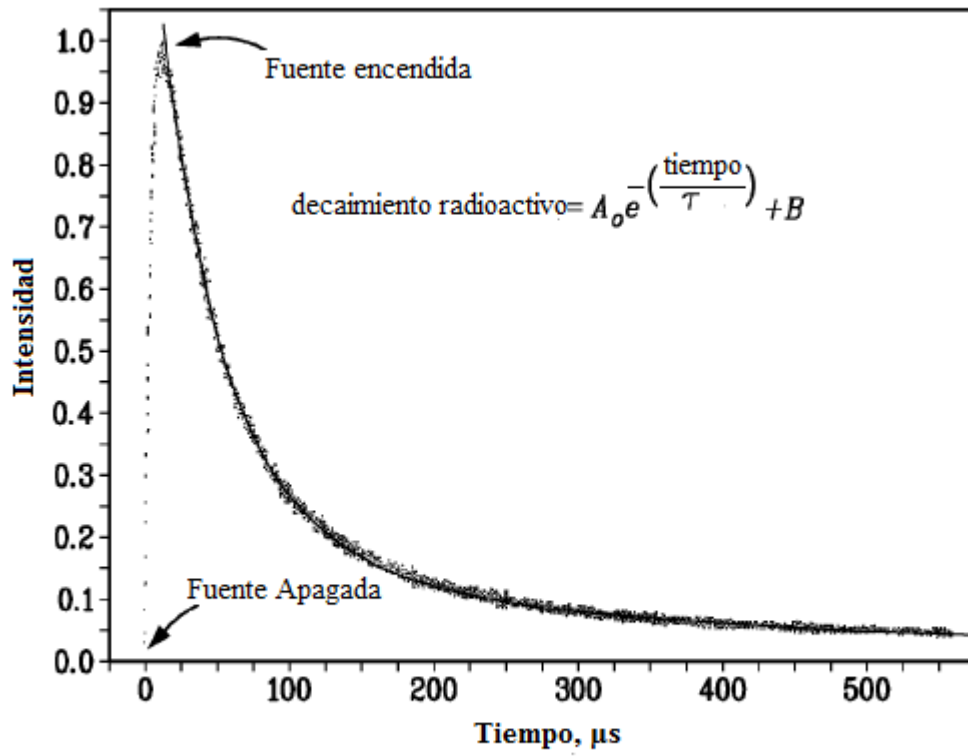


FIG. 1

Perfiles de decaimiento para $\text{LaPO}_4: \text{Yb}$

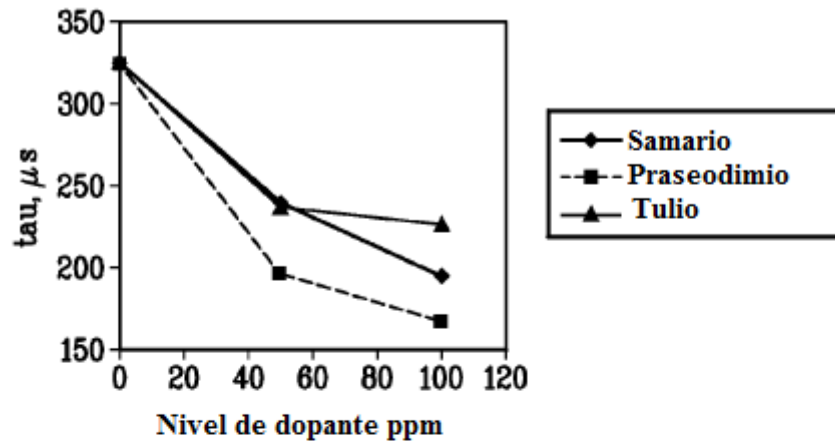


FIG. 2

Perfiles de decaimiento para $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Yb}$

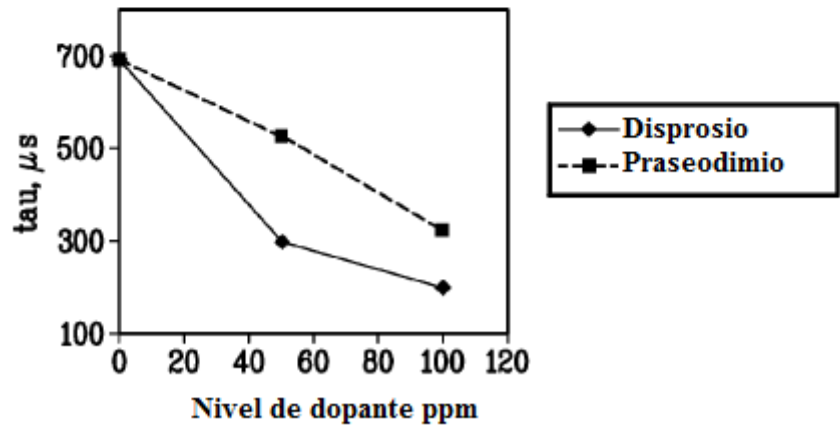


FIG. 3

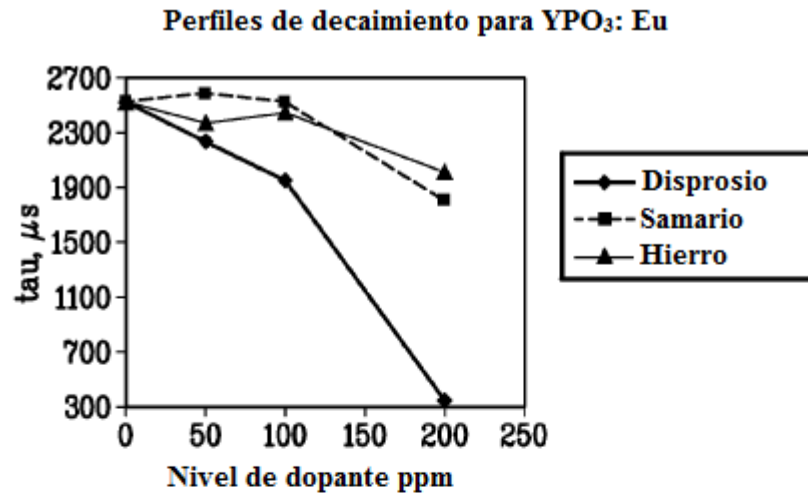


FIG. 4

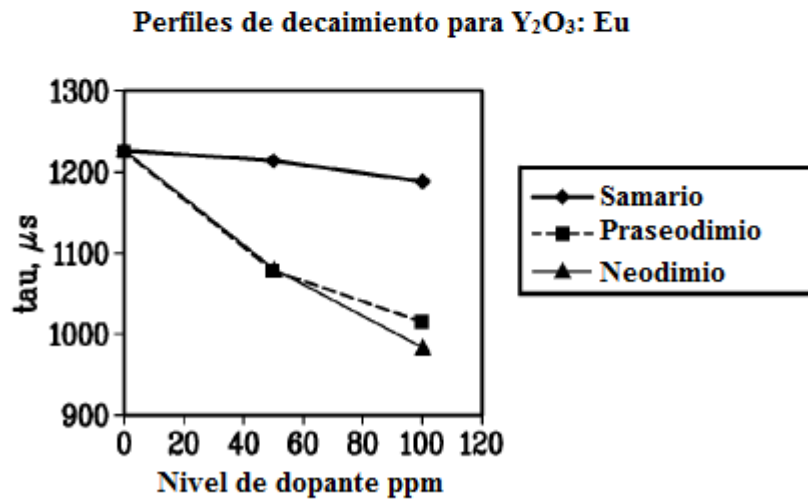


FIG. 5

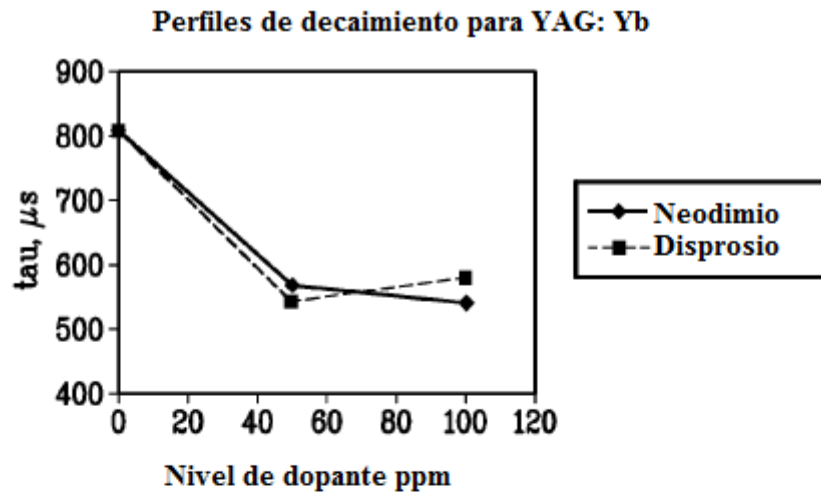


FIG. 6

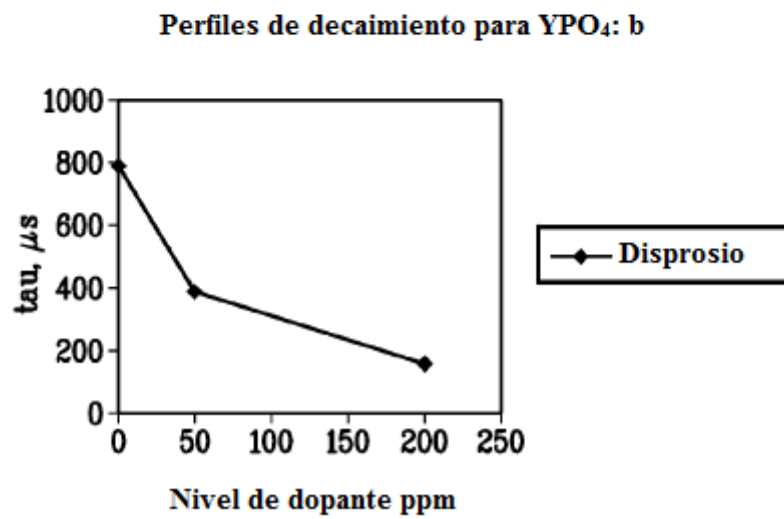
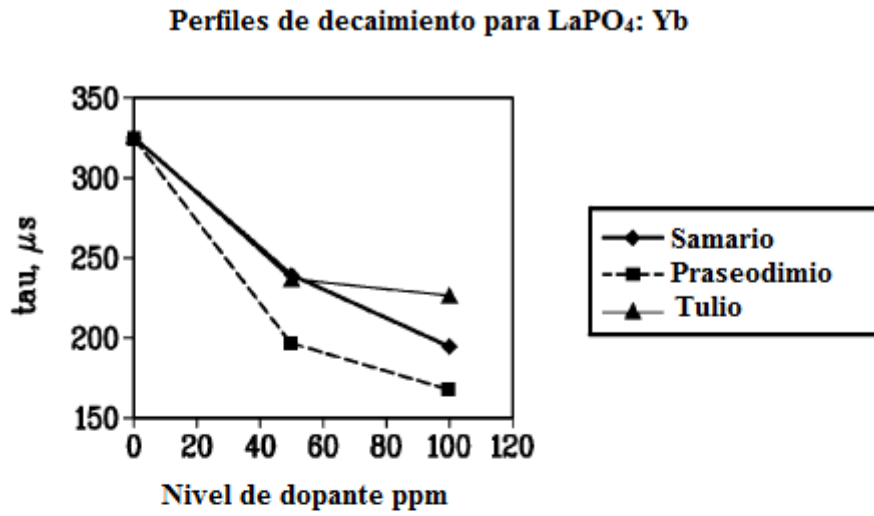
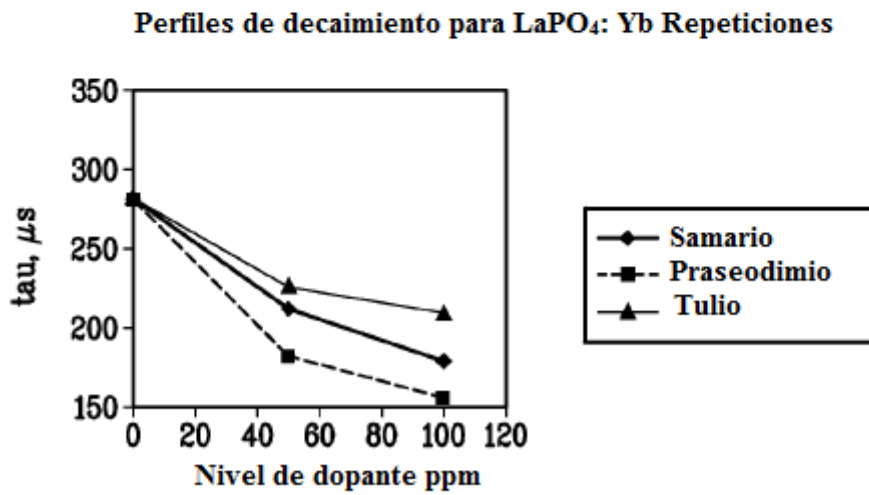


FIG. 7

*FIG. 8**FIG. 9*

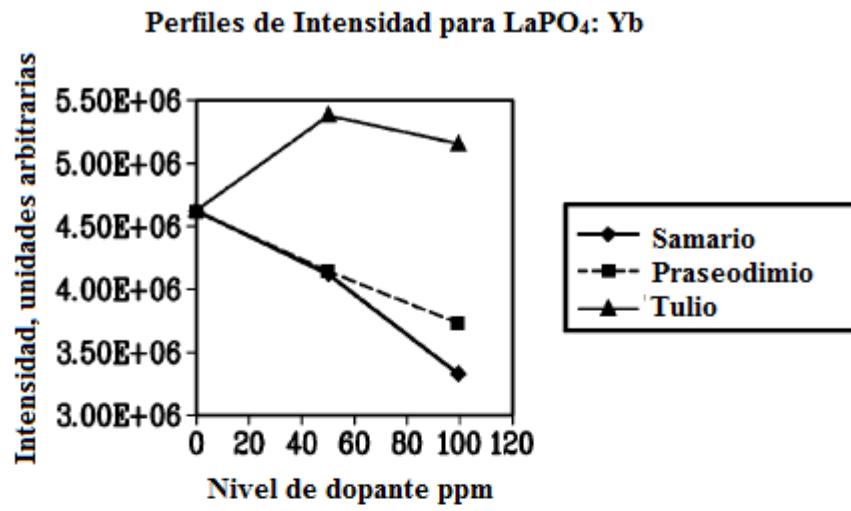


FIG. 10

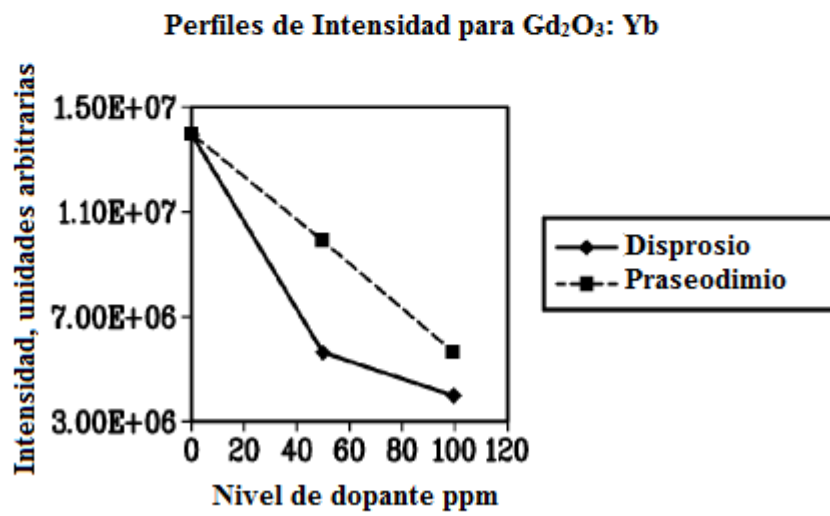


FIG. 11

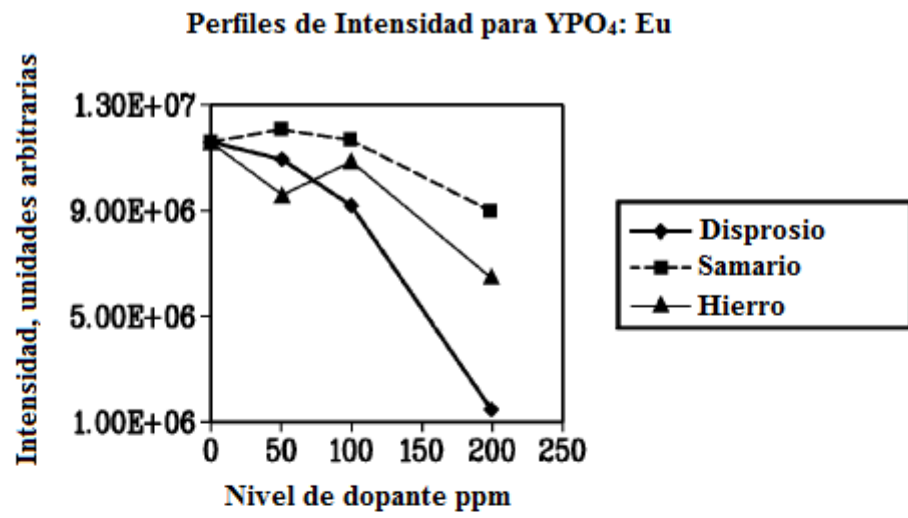


FIG. 12

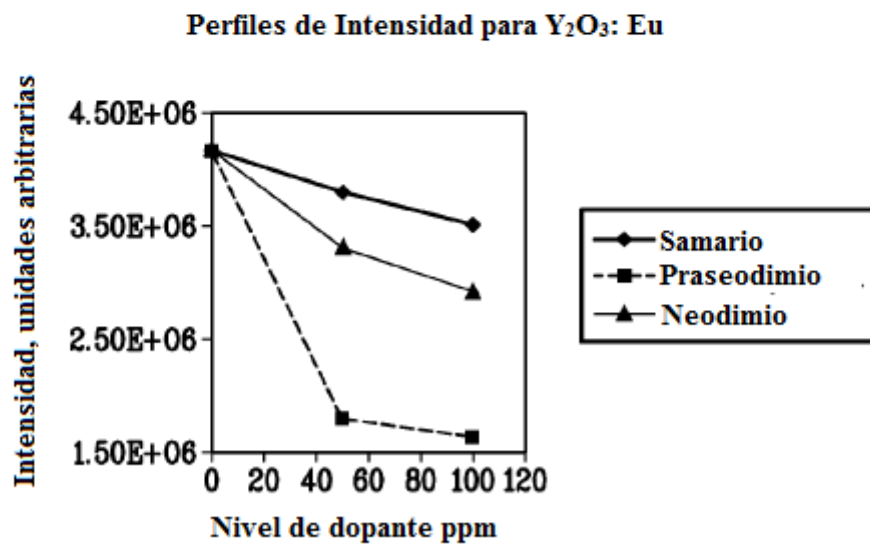


FIG. 13

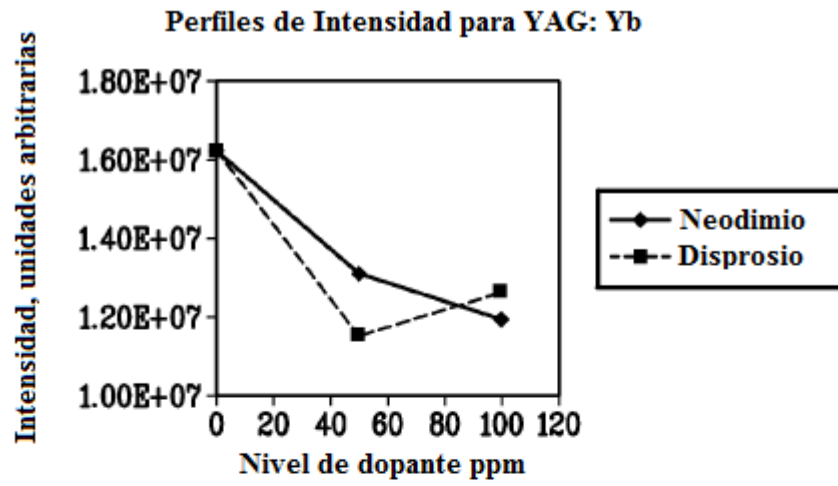


FIG. 14

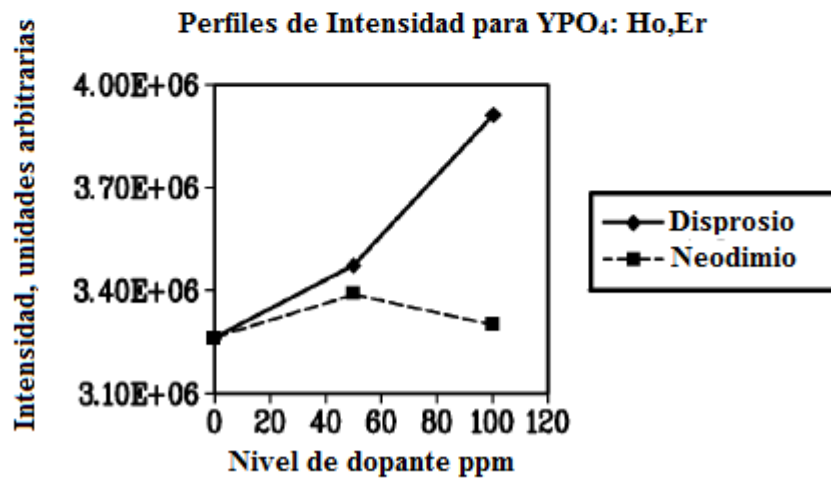


FIG. 15

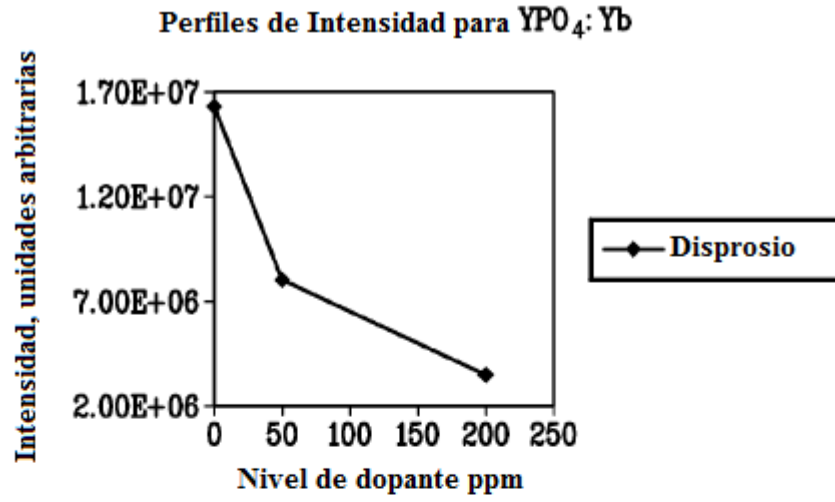


FIG. 16

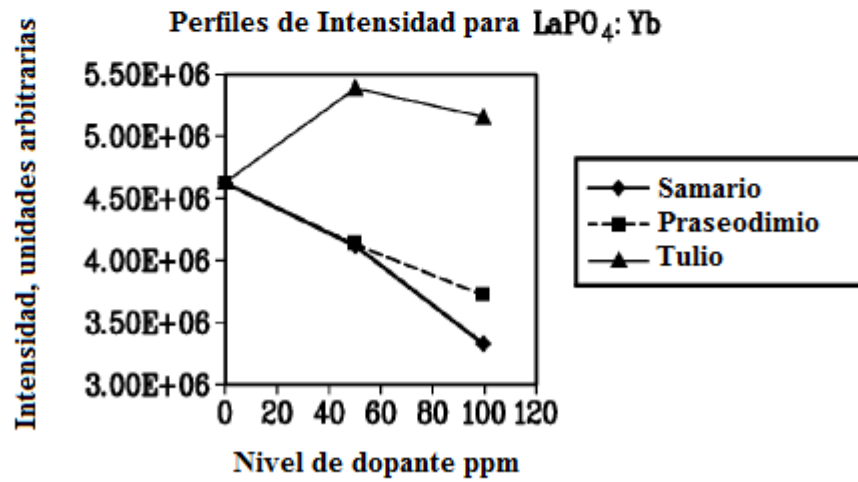
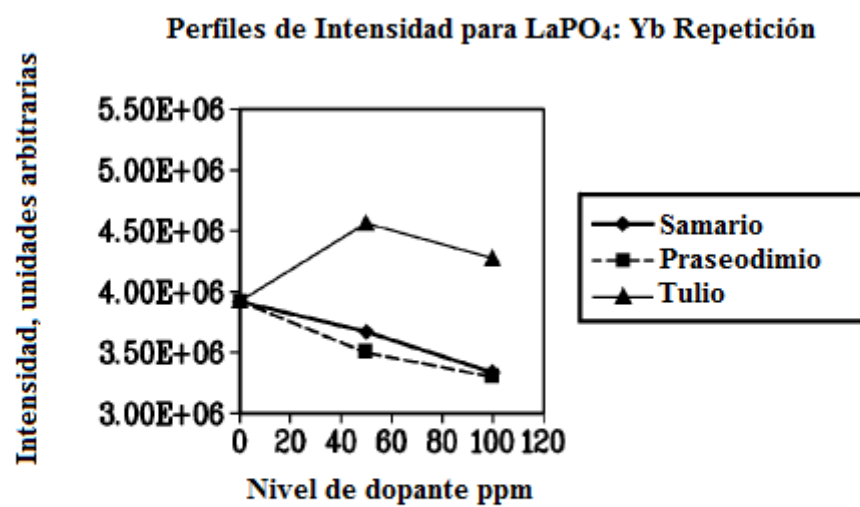


FIG. 17

*FIG. 18*