

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 102**

51 Int. Cl.:

C09K 11/02 (2006.01)

C09K 11/77 (2006.01)

C09D 5/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2016 PCT/EP2016/064004**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2016 WO16202979**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2016 E 16734216 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019 EP 3310878**

54 Título: **Pigmento fosforescente nanoestructurado y sus usos**

30 Prioridad:

19.06.2015 EP 15382329

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.11.2019

73 Titular/es:

**FÁBRICA NACIONAL DE MONEDA Y TIMBRE -
REAL CASA DE LA MONEDA (50.0%)
C/ Jorge Juan, 106
28009 Madrid, ES y
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**FERNÁNDEZ LOZANO, JOSÉ FRANCISCO;
ROJAS HERNÁNDEZ, ROCÍO ESTEFANÍA;
ENRÍQUEZ PÉREZ, ESTHER;
RUBIO MARCOS, FERNANDO;
GARCÍA JUEZ, VICENTE y
ANTÓN IBÁÑEZ, LARA**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 732 102 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

Pigmento fosforescente nanoestructurado y sus usos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al campo de los pigmentos fosforescentes y a las aplicaciones de los mismos.

10 **Antecedentes**

10 El uso de pigmentos luminiscentes para detectar la validez de artículos de seguridad es ampliamente conocido [WO 97/24699 A1]. También es conocido su uso en construcción formando parte de cementos [WO 2010/134805 A1], en señales de emergencia o seguridad [EP 1368799 B1] o en señales viales [WO 2012/139594 A1], en dispositivos electrónicos [US 2006/0227532 A1], en automóviles [US 8,030,624 B2] o en tejidos [US 2005/0102733 A1]. Es habitual también su uso en composiciones cosméticas [WO 2006/054202 A1] para aportar un efecto iluminador o blanqueante sobre la piel.

20 El tipo principal de luminiscencia empleado en todas estas aplicaciones es la fotoluminiscencia, que consiste en la emisión de luz por un pigmento luminiscente cuando éste se expone a una fuente de luz. La fotoluminiscencia puede clasificarse habitualmente en fluorescencia y fosforescencia, dependiendo de la vida útil de la radiación emitida tras la excitación con luz. Un pigmento se dice que es “fluorescente” cuando la emisión de luz se extingue después de un tiempo muy corto, en el orden de nanosegundos, después que la excitación del pigmento se ha detenido. Sin embargo, un pigmento se denomina “fosforescente” si la emisión de luz continúa durante más tiempo, del orden de milisegundos o más.

25 Dentro de los pigmentos fosforescentes destacan los basados en matrices inorgánicas en las que se incorpora usualmente tierras raras como dopantes para conseguir un material ópticamente activo. En US 5,424,006 A (1995) se describe por primera vez pigmentos fosforescentes basados en aluminatos de estroncio dopados con europio ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$) y sus derivados como por ejemplo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$. Desde entonces, el estado de la técnica se ha centrado en pigmentos fosforescentes basados en matrices de aluminatos debido a que estos materiales presentan una buena eficiencia de la persistencia de la luminiscencia, además de una alta estabilidad en comparación con silicatos, aluminosilicatos, óxidos y sulfuros. En EP0622440A1 se da a conocer una variedad de pigmentos fosforescentes, por ejemplo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$.

35 Los métodos convencionales de preparación de estos aluminatos suponen tratamientos térmicos de larga duración que precisan altas temperaturas (1300-1500°C) y atmósferas reductoras ($\text{N}_2\text{-H}_2$) que incrementan altamente los costes del producto final. Adicionalmente, se requieren procesos de molienda posteriores laboriosos y extensos para obtener partículas del pigmento de una dimensionalidad y uniformidad adecuada. Por esta razón, se han desarrollado métodos para mejorar la uniformidad de la mezcla de los materiales precursores, con el fin de disminuir las temperaturas y los tiempos de los tratamientos térmicos posteriores [US 6,284,156 B1].

40 Otros desarrollos se han centrado en minimizar el precio de los materiales. Shin-Etsu Chemical Co. describe en su patente US 8,470,200 B2 la utilización de un material reciclado que proviene de fósforos empleados en lámparas fluorescentes o en pantallas de televisión de plasma, y que se mezcla con nuevos aluminatos dopados con tierras raras y se somete a calcinación, abaratando así los costes de producción.

45 Sin embargo, en los métodos anteriores se obtienen partículas de tamaño entre 10 μm y 1000 μm , por lo que la demanda de un pigmento fosforescente compatible con aplicaciones en las que son necesarios tamaños de partícula de pigmento inferiores a 10 μm , como por ejemplo impresión, no está cubierta. Para cubrir esta demanda normalmente se parte de un material masivo de aluminato y se le somete a procesos de molienda para reducir el tamaño de partícula final [Haiyan, F.-H. *et al. Journal of Rare Earths. Chem. Phys.* 2007, 25(1):19–21]. Sin embargo, sus propiedades luminiscentes se ven afectadas por los defectos creados durante la molienda.

50 Por otra parte, los métodos descritos en el estado de la técnica que sintetizan aluminatos con tamaño de cristal <40 nm dan lugar a materiales con elevada aglomeración y valores muy bajos de fosforescencia [Tianyou, P. *et al. Mater. Lett.* 2004, 58(3-4):352–356].

55 Adicionalmente, el uso de los pigmentos fosforescentes en algunas aplicaciones como en artículos de seguridad impone que el material se emplee en una proporción suficientemente baja como para que un experto no pueda deducir la presencia de estos materiales. Por ello, los pigmentos fosforescentes deben poseer una alta eficiencia en la señal. Es necesario por tanto que los pigmentos presenten una característica única y detectable fuera de las longitudes conocidas que permitan identificar de manera unívoca la presencia del mismo.

60 Existe en el estado de la técnica, por lo tanto, una necesidad de pigmentos fosforescentes nanoestructurados que presenten alta eficiencia luminiscente y con propiedades únicas que sean cuantificables para su identificación. Así mismo, existe una necesidad de un método para la obtención de los mismos.

Breve descripción de la invención.

Los autores de la presente invención han preparado aluminatos nanoestructurados mediante síntesis con sales fundidas que presentan una mayor luminiscencia respecto a la descrita en el estado de la técnica para el mismo rango de tamaño de partícula de pigmento y nanocristales de aluminato. Por tanto, los pigmentos fosforescentes de la presente invención presentan un tamaño de partícula menor que los pigmentos fosforescentes habituales y nanocristales de aluminato que presentan unas propiedades fosforescentes óptimas.

Los pigmentos fosforescentes al estar dopados con tierras raras presentan normalmente un color característico que es azul, amarillo, verde, marrón o rosáceo debido a que los cationes que producen las transiciones electrónicas que dan lugar a la fosforescencia son así mismo cationes que presentan efecto cromático debido al efecto del campo cristalino. Los pigmentos de la presente invención presentan un color amarillo-verde pero un aspecto cromático más blanco (color del material sin emitir luz por fosforescencia) respecto a los materiales fosforescentes del estado de la técnica. Esta propiedad les otorga versatilidad en su aplicación como pigmentos base en diferentes artículos o composiciones.

Otra ventaja de los pigmentos de la presente invención es que presentan además señales únicas de Raman lo que les otorga complejidad añadida como marcador contra la falsificación de artículos de seguridad ya que los pigmentos de la invención pueden ser identificados por combinación de fluorimetría y espectroscopía Raman.

Los pigmentos fosforescentes nanoestructurados de la invención se preparan mediante un método de síntesis con sales fundidas [Zhoug, H. *et al. Chem. Mater.* 2007, 19(22):5238–5249; Li, Z. *et al. J. Eur. Ceram. Soc.* 2007, 27(12):3407–3412; Liu, L. *et al. J. Alloys Comp.* 2013, 580:93–100]. Este método permite obtener directamente el pigmento con el tamaño de partícula y morfología deseados sin necesidad de molienda o calcinaciones posteriores que alteran las propiedades fosforescentes finales del pigmento.

Por consiguiente, en un primer aspecto, la invención se refiere a un pigmento fosforescente nanoestructurado que comprende un substrato de Al_2O_3 ; nanocristales de $\text{MAl}_2\text{O}_4\cdot\text{X}$, donde M es un catión seleccionado de entre Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} y combinaciones de los mismos, y donde X es un catión seleccionado de Eu^{2+} , Dy^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} , Y^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} y combinaciones de los mismos, dispuestos sobre el substrato de Al_2O_3 ; y nanocristales de sal fundida dispuestos sobre los nanocristales de $\text{MAl}_2\text{O}_4\cdot\text{X}$.

En un segundo aspecto, la invención se refiere a un método de preparación del pigmento fosforescente nanoestructurado como se definió anteriormente que comprende las etapas de i) mezclado de materiales de partida que comprenden un precursor del catión M, un precursor del catión X, Al_2O_3 y una sal fundida; y ii) calentamiento en atmósfera reductora de la mezcla resultante de la etapa (i).

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un pigmento fosforescente nanoestructurado obtenible por el método como se definió anteriormente.

La invención se refiere también al uso del pigmento fosforescente nanoestructurado como se definió anteriormente para señalizar, iluminar, decorar o autenticar.

Finalmente, la invención se refiere también a un artículo de seguridad que comprende el pigmento fosforescente nanoestructurado como se definió anteriormente.

Figuras

La figura 1 muestra el espectro de emisión ($\lambda_{\text{EXC}}=380$ nm) del material de referencia.

La figura 2 muestra la curva de decaimiento de la luminiscencia del material de referencia comercial fijando la emisión a 510 nm.

La figura 3 muestra el % de la intensidad de la fotoluminiscencia en función del tamaño de cristalito para el material de referencia y tras la molienda mediante molienda en seco de baja energía (MSBE) durante (1)5, (2)10, (3)20 y (4)40 min, mediante molienda en seco de alta energía (MSAE) durante (5)5, (6)10 y (7)25 min y del material sintetizado mediante síntesis por combustión con diferentes contenidos de urea (8-10).

La figura 4 muestra la difracción de rayos X del pigmento de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\cdot\text{Eu,Dy}$ sintetizado mediante sales fundidas con una relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4\cdot\text{Eu,Dy}$) de 3:1 sintetizado durante 2 horas en una atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$ empleando temperaturas de 800 a 1200°C.

La figura 5(a) muestra las micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-EC) del pigmento de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\cdot\text{Eu,Dy}$ sintetizado mediante sales fundidas con una relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4\cdot\text{Eu,Dy}$) de 3:1 sintetizado durante 2 horas en una atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$ empleando una temperatura de 900°C y una temperatura de (b) 1000°C.

La figura 6 muestra la difracción de rayos X del pigmento de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ sintetizado mediante sales fundidas con una relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$) de 1:1, 3:1 y 5:1 sintetizado durante 2 horas en una atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$ empleando una temperatura de 1000°C.

5 La figura 7 muestra el espectro de emisión del pigmento de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ tratado térmicamente a 900 y 1000°C durante 2 horas en atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$ para una relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$) correspondiente a 1:1, 3:1 y 5:1.

La figura 8 muestra las micrografías de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) del pigmento de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ tratado a 1000°C durante 2 horas en atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$ para una relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$) correspondiente a 3:1.

La figura 9 muestra la difracción de rayos X del pigmento de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ sintetizado mediante sales fundidas con una relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$) de 3:1 sintetizado durante 2 horas en una atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$ empleando una temperatura de 1000°C a partir de α -alúmina de 6 μm .

Las figuras 10(a-b) muestran las micrografías MEB-EC de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ sintetizado mediante sales fundidas con una relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$) de 3:1 sintetizado durante 2 horas en una atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$ empleando una temperatura de 1000°C a partir de la alúmina de 6 μm .

20 La figura 11 muestra el espectro de emisión ($\lambda_{\text{EXC}}=380$ nm) del material de referencia (línea con círculos) y del material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ tratado a 1000°C durante 2 horas en atmósfera reductora para una relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$) de 3:1 sintetizado a partir de Al_2O_3 de 6 μm (línea con triángulos).

La figura 12 muestra el espectro Raman del material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ correspondiente a las regiones (11) en línea continua y (12) en línea de trazos que se encuentran delimitadas en las imágenes Raman en superficie XY y en escaneo en profundidad XZ de la figura 13.

La figura 13(a) muestra la imagen Raman en superficie XY del material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$. En la imagen se delimitan dos regiones (11) y (12) que están codificadas mediante dos tramas de grises diferenciadas y que corresponden a los espectros Raman de la figura 12. La figura 13(b) muestra la imagen Raman de escaneo en profundidad, XZ, de la plaqueta dispersada.

La figura 14 muestra el espectro de emisión ($\lambda_{\text{EXC}}=380$ nm) del material de referencia y del material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ sintetizado mediante sales fundidas con una relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$) de 3:1 sintetizado durante 2 horas en una atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$ empleando una temperatura de 1000°C a partir de la alúmina de 6 μm y empleando diferentes relaciones de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3$ de 1.25, 1.43, 1.66 y 2.

La figura 15 muestra la curva de decaimiento de la luminiscencia del material de referencia (línea con círculos) y del material de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ sintetizado mediante sales fundidas con una relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$) de 3:1 sintetizado durante 2 horas en una atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$ empleando una temperatura de 1000°C a partir de la alúmina de 6 μm fijando la emisión a 510 nm empleando una relación de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3$ de 2 (línea con triángulos).

La figura 16 muestra la difracción de rayos X del material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ tratado a 1000°C durante 2 horas en $\text{N}_2\text{-H}_2$ mediante sales fundidas para una relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$) de 3:1 a partir de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ incorporando un exceso de Al_2O_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3$ de 2) e incorporando 1.25, 2.5, 3.75 y 5% en peso de ZnO.

La figura 17 muestra el espectro de emisión ($\lambda_{\text{EXC}}=380$ nm) del material de referencia y del material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ tratado a 1000°C durante 2 horas en $\text{N}_2\text{-H}_2$ mediante sales fundidas para una relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$) de 3:1 a partir de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ incorporando un exceso de Al_2O_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3$ de 2) e incorporando 1.25, 2.5, 3.75 y 5% en peso de ZnO.

Las figuras 18(a-b) muestran las micrografías MET del material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ sintetizado a partir de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ incorporando un exceso de Al_2O_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3$ de 2) tratado a 1000°C durante 2 horas en $\text{N}_2\text{-H}_2$ mediante sales fundidas para una relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$) de 3:1 y las figuras 18(c-d) muestran las micrografías MET cuando se incorpora además un 5% de ZnO.

La figura 19 muestra el % de la intensidad de la fotoluminiscencia en función del tamaño de cristalito para el material de referencia inicial y tras la molturación mediante molienda en seco de baja energía (MSBE) durante (1)5, (2)10, (3)20 y (4)40 min, mediante molienda en seco de alta energía (MSAE) durante (5)5, (6)10 y (7)25 min y del material basado en SrAl_2O_4 sintetizado mediante síntesis por combustión con diferentes contenidos de urea (8-10), y de los materiales sintetizados por sales fundidas denominados (11) SAO MS 6 μm Al_2O_3 (Al/Sr: 1), (12) SAO MS 6 μm Al_2O_3 (Al/Sr: 2) y (13) pigmento de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ del ejemplo 4($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3$ de 2)+ 5%ZnO.

La figura 20 muestra el espectro Raman del material de referencia.

La figura 21 muestra el espectro Raman del material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ sintetizado mediante sales fundidas con una relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$) de 3:1 sintetizado durante 2 horas en una atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$ empleando una

temperatura de 1000°C a partir de la alúmina de 6 µm empleando la relación de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3$ de 1.

La figura 22 muestra el espectro Raman del material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ sintetizado mediante sales fundidas con una relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$) de 3:1 sintetizado durante 2 horas en una atmósfera de aire empleando una temperatura de 1400°C a partir de la alúmina de 0.1 µm empleando la relación de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3$ de 1.

La figura 23 muestra la difracción de rayos X del sustrato de Al_2O_3 (difractograma inferior) y de la película delgada de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ obtenida por serigrafía sobre el sustrato de Al_2O_3 y tratada a 1000°C durante 2 horas en una atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$ (difractograma superior).

La figura 24(a) muestra las micrografías MEB-EC del sustrato de Al_2O_3 y las figuras 24(b y c) muestran la película delgada de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ obtenida por serigrafía sobre el sustrato de Al_2O_3 y tratada durante 2 horas en una atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$ empleando una temperatura de 1000°C.

La figura 25 muestra el espectro de emisión ($\lambda_{\text{EXC}}=380$ nm) del material de referencia (línea con círculos blancos) y de la película delgada de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ obtenida (línea con triángulos blancos).

La figura 26 muestra el difractograma del material sintetizado basado en $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Nd}$ a 1000, 1200 y 1400°C durante 2 horas en $\text{N}_2\text{-H}_2$ para una relación de sal:($\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{X}$) correspondiente a 3:1 empleando $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con tamaño de partícula de 6 µm como alúmina precursora. Los símbolos indican Al_2O_3 (cuadrados blancos), CaAl_2O_4 (cuadrados negros) y $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (estrellas).

La figura 27 muestra el espectro de emisión ($\lambda_{\text{EXC}}=380$ nm) del material de referencia basado en $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ (línea con círculos blancos) y del material de $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Nd}$ sintetizado mediante sales fundidas para una relación de sal:($\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Nd}$) de 3:1 sintetizado a partir de alúmina de 6 µm bajo atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$ durante 2 horas usando una temperatura de 1000 (línea discontinua), 1200 (línea continua) y 1400°C (línea con triángulos).

La figura 28 muestra el difractograma del material sintetizado basado en $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ a 1200 y 1400°C durante 2 horas en $\text{N}_2\text{-H}_2$ para una relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{X}$) correspondiente a 3:1 empleando $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con tamaño de partícula 6 µm como alúmina precursora. Los símbolos indican Al_2O_3 (cuadrados blancos) y SrAl_2O_4 (monocíclico) (cuadrados negros).

La figura 29 muestra el espectro de emisión ($\lambda_{\text{EXC}}=380$ nm) del material de referencia basado en $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ (línea con círculos) y el material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Nd}$ sintetizado mediante sales fundidas con una relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$) de 3:1 sintetizado a partir de alúmina de 6 µm durante 2 horas bajo atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$ empleando una temperatura de 1200 (línea con estrellas) y 1400°C (línea con diamantes).

La figura 30 muestra el % de intensidad de fotoluminiscencia en función del tamaño de cristalito para el material de referencia inicial y después de molturación mediante molienda en seco de baja energía (MSBE) durante (1)5, (2)10, (3)20 y (4)40 minutos, mediante molienda en seco de alta energía (MSAE) durante (5)5, (6)10 y (7)25 minutos y del material basado en SrAl_2O_4 sintetizado mediante síntesis por combustión con diferentes contenidos de urea (8-10), y de los materiales sintetizados mediante sales fundidas denominados (11) SAO MS 6 µm Al_2O_3 (Al/Sr: 1), (12) SAO MS 6 µm Al_2O_3 (Al/Sr: 2) y (13) pigmento de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ del ejemplo 4 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3$ of 2) + 5% ZnO , y SAO MS 6 µm Al_2O_3 (Al/Sr: 2) a (14) 1200 y (15) 1400°C del ejemplo 11.

La figura 31 muestra los espectros Raman del material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ sintetizado mediante sales fundidas con una relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$) de 3:1 a partir de alúmina de 6 µm durante 2 horas bajo atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$ empleando una temperatura de 1400°C y empleando una relación de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3$ de 2, obtenido para dos líneas de excitación diferentes a 532 (línea discontinua) y 785 (línea continua) nm.

Descripción detallada de la invención

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en este artículo tienen el mismo significado que los entendidos comúnmente por un experto en la materia a la que pertenece esta descripción.

Pigmento fosforescente

La presente invención se refiere a un pigmento fosforescente nanoestructurado que comprende un sustrato de Al_2O_3 ; nanocristales de $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{X}$, donde M es un catión seleccionado de entre Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} y combinaciones de los mismos, y donde X es un catión seleccionado de Eu^{2+} , Dy^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} , Y^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} y combinaciones de los mismos, dispuestos sobre el sustrato de Al_2O_3 ; y nanocristales de sal fundida dispuestos sobre los nanocristales de $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{X}$.

El término "pigmento fosforescente" se refiere a un material que absorbe y almacena energía al ser expuesto a una fuente de excitación para posteriormente emitirla en forma de luz con una vida media mayor a 0.1 s. Dentro de los pigmentos fosforescentes están los denominados pigmentos de "prolongada persistencia" que emiten luz una vez ha cesado la excitación ya que la energía absorbida se libera de manera lenta y continua.

En una realización particular, el pigmento fosforescente de la presente invención es un pigmento fosforescente de prolongada persistencia.

5 El pigmento fosforescente nanoestructurado de la presente invención puede presentar distintas morfologías de partícula. Ejemplos no limitativos de morfología del pigmento fosforescente nanoestructurado de la presente invención son partículas de morfología pseudo-esférica, laminar y pseudo-hexagonal.

10 Sin estar ligado a ninguna teoría en particular, se cree que la morfología final del pigmento fosforescente nanoestructurado de la presente invención depende de la naturaleza del sustrato de Al_2O_3 de partida.

El sustrato de Al_2O_3 de partida puede presentar una estructura cristalina como por ejemplo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ o $\gamma\text{-AlO(OH)}$ o una estructura policristalina. En una realización preferida, el sustrato de Al_2O_3 es $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

15 El sustrato de Al_2O_3 de partida puede presentar una estructura macroscópica de partícula, de lámina o de fibra. En una realización preferida, el sustrato de Al_2O_3 del pigmento fosforescente nanoestructurado de la presente invención presenta una estructura de partícula.

20 En otra realización preferida, el pigmento fosforescente nanoestructurado de la presente invención presenta un tamaño de partícula $\leq 10 \mu\text{m}$, preferiblemente $\leq 0,5 \mu\text{m}$.

25 El pigmento fosforescente nanoestructurado de la presente invención comprende además nanocristales de $\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:X}$, donde M es un catión seleccionado de entre Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} y combinaciones de los mismos, y donde X es un catión seleccionado de Eu^{2+} , Dy^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} , Y^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} y combinaciones de los mismos, dispuestos sobre el sustrato de Al_2O_3 . En una realización preferida, M es Sr. En otra realización preferida, X se selecciona de Eu^{2+} , Dy^{3+} y combinaciones de los mismos.

30 El término “nanoestructurado” se refiere a materiales constituidos por cristales de tamaño comprendido entre 1 y 1000 nm. En el contexto de la presente invención, los tamaños de “cristal” o “cristalito” se determinan preferentemente a partir de la fórmula de Scherrer. Los nanocristales de $\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:X}$ del pigmento fosforescente nanoestructurado de la presente invención presentan un tamaño de cristal ≤ 1000 nm.

35 En una realización preferida, los nanocristales de $\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:X}$ del pigmento fosforescente nanoestructurado de la presente invención presentan un tamaño de cristal ≤ 500 nm, aún más preferiblemente entre 10 nm y 300 nm.

En una realización particular, los nanocristales de $\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:X}$ del pigmento fosforescente nanoestructurado de la presente invención se encuentra formando una película delgada sobre el sustrato de Al_2O_3 , preferentemente con un espesor $\leq 3 \mu\text{m}$. Dicha película puede ser una película continua o no continua.

40 La formulación de los aluminatos del pigmento de la presente invención se expresa como $\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:X}$ donde M es un catión divalente y X es un catión denominado dopante. El término “dopante” se refiere a un elemento o compuesto añadido a un material para alterar alguna propiedad del material puro. En el contexto de la presente invención, el dopante X se añade en sustitución del catión divalente M para conseguir un material ópticamente activo.

45 En una realización preferida, X está en $\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:X}$ en una proporción molar menor a 0.5%.

El pigmento fosforescente nanoestructurado de la presente invención comprende además nanocristales de sal fundida dispuestos sobre los nanocristales de $\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:X}$. Los nanocristales de sal fundida se localizan en los intersticios entre los nanocristales de $\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:X}$ o sobre la superficie de los mismos.

50 En una realización particular, los cristales de sal fundida se encuentran aislados sobre la superficie de los cristales de $\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:X}$ y presentan una morfología de tipo fibrilar con tamaños inferiores a 50 nm.

55 En una realización particular, la sal fundida del pigmento fosforescente nanoestructurado de la presente invención se selecciona de cloruros, sulfuros y mezcla de los mismos. Aún más preferentemente, la sal fundida del pigmento fosforescente nanoestructurado de la presente invención se selecciona de Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Li_2SO_4 , NaCl , KCl , LiCl y mezclas de los mismos.

60 La sal fundida del pigmento fosforescente nanoestructurado de la presente invención puede ser también una mezcla eutéctica de las sales anteriormente definidas. El término “mezcla eutéctica” se refiere a una mezcla de dos componentes con punto de fusión (solidificación) o punto de vaporización (licuefacción) mínimo, inferior al correspondiente a cada uno de los compuestos en estado puro. Esto ocurre en mezclas que poseen alta estabilidad en estado líquido, cuyos componentes son insolubles en estado sólido.

65 En una realización particular, la sal fundida del pigmento fosforescente de la presente invención es una mezcla eutéctica. En una realización aún más preferida, la sal fundida del pigmento fosforescente de la presente invención es una mezcla eutéctica de 0.5NaCl-0.5KCl (denominada: $(\text{NaCl/KCl})_e$).

Los autores de la presente invención han observado que la luminiscencia del pigmento fosforescente nanoestructurado de la presente invención es mayor cuanto mayor es el contenido en sal fundida incluido en la mezcla de materiales de partida en el método de preparación del pigmento de la presente invención. Sin estar ligado a ninguna teoría en particular, se cree que este fenómeno se debe a una mayor formación de nanocristales de $\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:X}$ y a una mejor difusión de los cationes dopantes en la estructura cristalina de $\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:X}$. Por tanto, en una realización particular, la relación molar de sal fundida:($\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:X}$) en el pigmento fosforescente nanoestructurado de la presente invención está comprendida entre 1:1 y 5:1. En una realización preferida, la relación molar de sal fundida:($\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:X}$) en el pigmento fosforescente nanoestructurado de la presente invención es 3:1.

Las propiedades fosforescentes del pigmento de la presente invención se evalúan mediante las técnicas conocidas por el experto en la materia, como por ejemplo espectros de emisión y curvas de decaimiento de fosforescencia en comparación con materiales de referencia. El material de referencia es un material que presenta una alta señal de fotoluminiscencia y que se toma como referencia comparativa y representa el 100% de la señal.

Los autores de la presente invención han observado que el pigmento fosforescente de la presente invención presenta una mayor luminiscencia respecto a la descrita en el estado de la técnica para el mismo rango de tamaño de nanocristales de aluminatos. Por ejemplo, se ha observado que el pigmento fosforescente nanoestructurado de la presente invención $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ presenta una intensidad de la señal fosforescente de 80% para tamaño de cristalito de ~45 nm y 60% para tamaño de cristalito de ~28 nm, usando como material de referencia un material micrométrico comercial de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ y con tamaño de partícula de pigmento de 20 μm y tamaño de cristal de ~100 nm. Este material de referencia molturado hasta un tamaño de partícula de 5 μm y tamaño de cristalito de 70 nm presenta valores de fotoluminiscencia de 60% y para tamaño de cristalito <40 nm presenta valores de fotoluminiscencia <30%.

Sin estar ligado a ninguna teoría en particular, se cree que el aumento de la señal fosforescente se debe a procesos de confinamiento cuántico favorecidos por la existencia de nanocristalizaciones de sal en la superficie de los nanocristales de aluminatos y la tensión cristalina ejercida por el soporte de alúmina donde crecen los nanocristales.

En una realización particular, el pigmento fosforescente de la presente invención emite a una longitud de onda alrededor de 510 nm.

Adicionalmente, este efecto de confinamiento cuántico se traduce así mismo en aumento de los modos Raman relacionados con defectos en la estructura cristalina que se traducen en señales únicas detectables mediante espectroscopía Raman. En una realización particular el pigmento fosforescente nanoestructurado de la presente invención presenta picos Raman entre 720 y 860 cm^{-1} , preferentemente presenta picos Raman en 768 y 821 cm^{-1} .

En una realización particular el pigmento fosforescente nanoestructurado de la presente invención comprende además una capa externa que comprende nanopartículas híbridas de sílice. El término "nanopartículas híbridas de sílice" se refiere a nanopartículas preparadas a partir de un precursor orgánico de sílice (por ejemplo, tetraetilortosilicato, TEOS) mediante la técnica sol-gel ampliamente conocida por el experto en la materia y que mantienen la fase orgánica del precursor.

La capa externa del pigmento de la invención puede ser una capa continua o no continua, preferiblemente no continua. La presencia de esta capa externa aumenta la señal fosforescente así como la resistencia al ataque del agua del pigmento nanoestructurado de la invención.

Método de preparación del pigmento de la invención

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método de preparación del pigmento fosforescente nanoestructurado como se definió anteriormente que comprende las etapas de i) mezclado de materiales de partida que comprenden un precursor del catión M, un precursor del catión X, Al_2O_3 y una sal fundida; y ii) calentamiento en atmósfera reductora de la mezcla resultante de la etapa (i).

Mediante el método de preparación de la presente invención los nanocristales de aluminato se forman sobre la superficie del sustrato de alúmina. Sin estar ligado a ninguna teoría en particular, se cree que el proceso de formación corresponde a un mecanismo de crecimiento siguiendo un patrón o plantilla. Este tipo de mecanismo se debe a la diferencia entre los coeficientes de difusión de las distintas especies involucradas, en este caso los cationes M^{2+} y Al^{3+} , siendo el de M^{2+} muy superior al de los cationes Al^{3+} .

En una realización preferida, la relación molar de Al_2O_3 :precursor del catión M de los materiales de partida está comprendida entre 1 y 2.

En una realización particular, los materiales de partida de la etapa i) comprenden además un agente mineralizador. En el contexto de la presente invención, el término "agente mineralizador" se refiere a un compuesto que se añade a la mezcla sólida de materiales de partida para favorecer la difusión e incorporación de los cationes X en la estructura del aluminato. La cantidad de agente mineralizador debe estar en el límite de solución sólida del aluminato, esto es,

en una concentración que no produzca la formación de estructuras cristalinas diferenciadas del aluminato. En una realización preferida, el agente mineralizador de la etapa i) es ZnO.

5 En una realización particular, el mezclado de la etapa i) se realiza mediante molienda en seco.

En una realización particular, la etapa i) comprende además tamizado posterior al mezclado de los materiales de partida.

10 En una realización particular, los materiales de partida de la etapa i) se someten a un proceso de molturación y homogenización previo al mezclado para obtener un tamaño de partícula óptimo.

En una realización preferida, el tamaño de partícula de los materiales de partida es menor a 6 μm .

15 Ejemplos no limitativos de precursores de los cationes M y X son carbonatos, hidróxidos, nitratos, y cloruros, preferentemente carbonatos.

En una realización preferida, la etapa i) del método de preparación de la presente invención comprende una relación molar de Al_2O_3 :precursor del catión M ≤ 2 .

20 En una realización preferida, el calentamiento de la etapa ii) del método de preparación de la presente invención se realiza a una temperatura entre 900° y 1400°C, preferiblemente a 1000°C.

25 En otra realización preferida, la etapa ii) del método de preparación de la presente invención comprende una atmósfera reductora de N_2 - H_2 .

En una realización particular, el método de preparación del pigmento fosforescente nanoestructurado de la presente invención comprende una etapa iii) de adición de una disolución etanol/agua de un precursor de sílice y un ácido sobre el material resultante de la etapa ii).

30 Ejemplos no limitativos de precursores de sílice adecuados para el método de la presente invención son alcóxidos de silicio tales como tetraetilortosilicato (TEOS), metiltrimetoxisilano (MTMOS), 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS), viniltrióxisilano (VTES) o combinaciones de los mismos.

35 En la etapa iii) se produce la hidrólisis del precursor de sílice con el ácido como catalizador. Ejemplos no limitativos de ácidos adecuados para la etapa iii) del método de la invención son ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.

En otra realización preferida, la relación molar entre los reactivos en la etapa iii) del método sigue la siguiente ecuación $1\text{TEOS}:x\text{EtOH}:4\text{H}_2\text{O}:0.02\text{ácido}$, donde $x = 8$ o 16 .

40 En otra realización preferida, la relación molar de $\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}$ en la etapa iii) del método es 1:2.

En otra realización particular, la etapa iii) comprende además la adición de un aditivo.

45 Ejemplos no limitativos de aditivos son agentes dispersantes como por ejemplo un ácido poliacrílico, agentes tensioactivos como por ejemplo poldimetilsiloxano modificado con poliéteres, o agentes retardantes de secado como por ejemplo glicerol.

50 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un pigmento fosforescente nanoestructurado obtenible por el método de preparación como se definió anteriormente, donde dicho pigmento comprende: un sustrato de Al_2O_3 ; nanocristales de $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{X}$, donde M es un catión seleccionado de entre Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} y combinaciones de los mismos, y donde X es un catión seleccionado de Eu^{2+} , Dy^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} , Y^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} y combinaciones de los mismos, dispuestos sobre el sustrato de Al_2O_3 ; y nanocristales de sal fundida dispuestos sobre los nanocristales de $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{X}$.

55 Como se puede apreciar, el pigmento fosforescente obtenido mediante el método de preparación como se definió anteriormente comprende un tamaño de cristales de aluminatos en la nanoescala y tamaños de partícula de pigmento nanoestructurado $<10 \mu\text{m}$ presentando una fosforescencia óptima y señales únicas de Raman.

Aplicaciones del pigmento de la invención

60 Los autores de la presente invención han observado que el pigmento fosforescente nanoestructurado desarrollado presenta una mayor fosforescencia y un aspecto cromático más blanco respecto a lo descrito en el estado de la técnica para el mismo rango de tamaño de nanocristales de aluminatos. Estas propiedades otorgan mayor versatilidad a las aplicaciones del pigmento de la presente invención.

65 Por ello, otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del pigmento fosforescente nanoestructurado como se definió anteriormente para señalar, iluminar, decorar o autenticar.

El pigmento fosforescente de la invención puede encontrarse formando parte de la estructura *per se* (como componente o tinta) o como recubrimiento (pintura o barniz) del objeto que se desea señalar, iluminar, decorar o autenticar.

5 El término “señalizar” se refiere a indicar o marcar mediante señales de emergencia, seguridad o viales algún peligro, alarma, incendio, posición de equipos de extinción de incendios, amenazas, rutas de evacuación y salidas de emergencia, zonas de peligro, normas viales, etc.

10 El término “iluminar” se refiere a alumbrar un elemento en condiciones de baja iluminación. Ejemplos no limitativos en los que el pigmento de la presente invención puede emplearse para iluminar son teclados de dispositivos electrónicos, componentes estructurales de automóviles u otros medios de transporte, o formando parte de composiciones cosméticas para aportar un efecto iluminador o blanqueante sobre la piel.

15 El término “decorar” se refiere a la incorporación de un pigmento fosforescente con el fin de producir un efecto estético sobre un objeto. Ejemplos no limitativos en los que el pigmento fosforescente de la presente invención se puede emplear para decorar es en el sector textil o en construcción.

20 El término “autenticar” se refiere a garantizar la autenticidad, procedencia o función de un artículo o producto. Los autores de la presente invención han observado además que el pigmento fosforescente nanoestructurado desarrollado presenta señales únicas de Raman. Esto le permite ser detectado mediante combinación de fluorometría y espectroscopía Raman.

25 Por tanto, la invención se refiere también a un artículo de seguridad que comprende el pigmento fosforescente nanoestructurado como se definió anteriormente para asegurar su autenticidad, procedencia o función.

Así mismo, la incorporación de al menos dos pigmentos con diferente tamaño de nanocristales de $\text{MAl}_2\text{O}_4\cdot\text{X}$ da lugar a diferentes respuestas fosforescentes y Raman, lo que permite establecer un código de identificación del artículo de seguridad.

30 En una realización particular, el artículo de seguridad comprende al menos dos pigmentos fosforescentes nanoestructurados como se definió anteriormente con diferente tamaño de nanocristales de $\text{MAl}_2\text{O}_4\cdot\text{X}$.

35 El término “artículo de seguridad” se refiere a cualquier artículo del que se desee asegurar su autenticidad, determinar su procedencia o función tales como papel de seguridad, un sobre, un cheque, un pagaré, un billete de banco, una tarjeta de identidad, un pasaporte, un ticket, un sello, un pase, un certificado, etiquetas o rótulo identificativo de productos farmacéuticos, textiles, dispositivos electrónicos, joyas, obras de arte, tabaco, bebidas alcohólicas o CD/DVDs. El pigmento fosforescente nanoestructurado de la presente invención puede estar integrado tanto en la masa del artículo de seguridad como en su superficie o como recubrimiento superficial.

40 El término “artículo de seguridad” incluye también a los documentos de seguridad de manera que un artículo de seguridad puede comprender o constar de uno o varios documentos de seguridad. Un “documento de seguridad” es, por tanto, un artículo de seguridad el cual está formado por un sustrato concreto normalmente en formato de papel o plástico, mientras que el artículo de seguridad en general puede contener sustratos muy diversos, incluyendo papel o plástico.

45 En una realización particular, el artículo de seguridad que comprende el pigmento fosforescente nanoestructurado como se definió anteriormente integrado es un documento de seguridad.

50 El término “artículo de seguridad” incluye también a los elementos de seguridad de manera que un artículo de seguridad puede comprender o constar de uno o varios elementos de seguridad. El término “elemento de seguridad” se refiere a un elemento que está integrado en un documento o artículo de seguridad con el fin de autenticarlo.

55 En una realización particular, la presente invención se refiere a un artículo de seguridad que comprende el pigmento fosforescente nanoestructurado como se definió anteriormente donde el pigmento está integrado dentro de un elemento de seguridad.

60 Un ejemplo de artículo de seguridad es un pasaporte (formado por diferentes sustratos como cartulina, papel, film plástico, chip) que contiene una colección de documentos (o artículos) de seguridad (página de datos de identificación, páginas interiores para visados, etc.) y elementos de seguridad (por ejemplo, hilo fluorescente de costura de la libreta). A su vez los documentos de seguridad mencionados que lo integran (páginas de datos) pueden tener varios elementos de seguridad (fibrillas fluorescentes en la masa del papel, hilo de seguridad en las páginas interiores, tintas impresas, láminas holográficas adheridas, etc.). Un ejemplo de artículo de seguridad formado por un sustrato concreto, por ejemplo papel, puede ser un cheque donde se han escrito la firma del titular de los fondos a retirar de la entidad bancaria y otros datos relacionados que lleva pre-impresas otras informaciones. Dicho cheque es considerado un documento. Este documento puede contener distintos elementos de seguridad en la masa del papel o en su superficie a partir de impresión con las tintas de seguridad utilizadas, etc.

Ejemplos

5 La presente invención se describirá ahora por medio de ejemplos que sirven para ilustrar la construcción y prueba de realizaciones ilustrativas. Sin embargo, se entiende que la presente invención no se limita en modo alguno a los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1: Caracterización del material de referencia.

10 El material basado en $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ comercial se denominó "material de referencia" y fue suministrado por Jinan Chenghao Technology Co., Ltd.

15 La fosforescencia del material fue medida con un espectrofluorímetro Flurolog 3 (FL32iHR, Horiba Jobin Yvon) equipado con una lámpara de xenón de 450 W como fuente de excitación. El espectro de emisión para el material de referencia se adquirió excitando la muestra con una longitud de onda de excitación igual a 380 nm ($\lambda_{\text{EXC}}=380$ nm). La muestra en forma de polvo se dispuso en una cubeta de cuarzo y la radiación incidente se focalizó sobre la superficie de la muestra. La radiación monocromática obtenida se dirigió hacia un espejo semitransparente, donde el 10% de la intensidad fue recogido por un fotodiodo (señal R, unidades: mA). La radiación atravesó un segundo monocromador (monocromador de emisión) y fue recogida con un fotomultiplicador R2658P (Hamamatsu) (señal S, unidades: cps ("counts per second", cuentas por segundo)). La señal considerada fue la señal registrada como S/R (cps/mA) ya que en esta señal se verifica la respuesta lineal del fotomultiplicador y el fotodiodo.

20 El material de referencia presentaba una banda de emisión ancha centrada alrededor de $\lambda=510$ nm (verde) correspondiente a la transición de espín permitido $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ del Eu^{2+} (figura 1). Las curvas de decaimiento de la fosforescencia se obtuvieron mediante excitación de la muestra con radiación a $\lambda_{\text{EXC}}=380$ nm durante un período de 10 minutos y al interrumpir la excitación. La curva de decaimiento de la luminiscencia (figura 2) se fijó para una $\lambda_{\text{EM}}=510$ nm y la intensidad inicial adquirida corresponde con la intensidad recogida 1 minuto después de que fue interrumpida la excitación. Se recogió la señal (señal S, unidades: cps). La intensidad recogida a 1 minuto corresponde con 158950 cps y la intensidad recogida posteriormente tras 1 hora corresponde a 1287 cps.

25 Mediante un medidor de luminancia LS-100 de Konica Minolta se obtuvo el valor de la luminancia (cd/m^2) del material siguiendo la norma DIN67510-1 y al activar el material mediante una lámpara OSRAM (XB04450W) que simula las condiciones de 1 Sol de iluminación (1367 W m^{-2}). La intensidad recogida 1 minuto después que se ha interrumpido la excitación corresponde a $30 \text{ cd}/\text{m}^2$.

30 El material de referencia fue molturado mediante el proceso de molienda en seco de alta energía (MSAE) durante 5, 10 y 25 minutos y mediante un proceso de molienda en seco de baja energía (MSBE) descrito en [Rojas-Hernandez, R.E. *et al. RSC Adv.* 2015, 5, 42559]. Para el material de referencia se obtiene una intensidad de la fotoluminiscencia de 10.42 E^{+06} (cps/mA).

35 En la figura 3 se representa el % de la intensidad de la fotoluminiscencia en función del tamaño de cristalito. El 100% de la intensidad de la fotoluminiscencia corresponde al del material de referencia. En la figura 3 se incorporan así mismo datos de la literatura de materiales comparativos basados en SrAl_2O_4 sintetizados mediante síntesis por combustión con diferentes contenidos de urea [Rojas-Hernandez, R.E. *et al. RSC Adv.* 2015, 5, 4, 3104-3112]. Se observó una disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia con la disminución del tamaño de cristalito para el conjunto de materiales de la misma composición química.

40 Ejemplo 2. Síntesis y caracterización de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ mediante síntesis en presencia de sales fundidas y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de tamaño de partícula de $0.1 \mu\text{m}$.

45 Se sintetizó un pigmento mediante síntesis en presencia de sales fundidas, SrCO_3 , un precursor de alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) de un tamaño de partícula de $0.1 \mu\text{m}$ y precursores de las tierras raras Eu_2O_3 y Dy_2O_3 . Se incorporó una concentración molar de 0.02 de Eu y 0.01 de Dy. La relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{X}$) está comprendida dentro de una relación molar 1:1 a 5:1, siendo preferente la relación 3:1. Los materiales se sintetizaron durante 2 horas en una atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$ empleando temperaturas de 800 a 1200°C .

50 En la figura 4 se representa el material sintetizado empleando una relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{X}$) de 3:1 a las diferentes temperaturas de síntesis. En los difractogramas se observan las diferentes fases cristalinas presentes para cada temperatura.

55 A partir de los 900°C el SrCO_3 se descompone en su totalidad. El material sintetizado a 900°C (figura 5(a)) y 1000°C (figura 5(b)) tiene una morfología pseudo-esférica y poligonal con un tamaño de partícula $\leq 0.5 \mu\text{m}$. Por encima de los 1100°C existe un crecimiento del tamaño de partícula y se empiezan a crear cuellos de sinterización. Por tanto, se establece como rango de trabajo 900 y 1000°C .

60 En la figura 6 se observan los difractogramas del material sintetizado a 1000°C empleando las diferentes relaciones de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{X}$) de 1:1, 3:1 y 5:1. La fase mayoritaria corresponde con el SrAl_2O_4 , que tiene una estructura del tipo

tridimita. En la figura 7 se presentan los espectros de emisión del material tratado a 900 y 1000°C. El material sintetizado a 1000°C presenta una mayor intensidad de la fotoluminiscencia. En la figura 8 se observan las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de transmisión (MET) de las partículas sintetizadas 1000°C durante 2 horas en N₂-H₂ para una relación de sal:(SrAl₂O₄:X) correspondiente a 3:1. En la micrografía de mayor magnificación se distinguen pequeños filamentos o varillas que salen de las partículas de morfología esférica. A partir de análisis químicos del material sintetizado mediante espectroscopía de dispersión de energías (EDX), este tipo de crecimiento se atribuye a la nanocristalizaciones de sal.

Ejemplo 3. Síntesis y caracterización de SrAl₂O₄:Eu,Dy mediante síntesis en presencia de sales fundidas y α-Al₂O₃ de tamaño de partícula de 6 μm.

Se sintetizó un pigmento a 1000°C durante 2 horas en N₂-H₂ para una relación de sal:(SrAl₂O₄:X) correspondiente a 3:1 empleando como precursor de alúmina α-Al₂O₃ de un tamaño de partícula de 6 μm (denominación: SAO-6 μm Al₂O₃). En la figura 9 se observa el difractograma del material sintetizado.

En la figura 10(a-b) se observan las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido (MEB-EC) de las partículas sintetizadas. Se observa que tienen un tamaño de partícula de 10 μm que comprende partículas con diámetros menores de 500 nm y nanocristalizaciones de sales. El tamaño de cristalito fue 50±3 nm.

En la figura 11 se presentan los espectros de emisión del material de SrAl₂O₄:Eu,Dy tratado a 1000°C durante 2 horas en atmósfera reductora para una relación de sal:(SrAl₂O₄:Eu,Dy) de 3:1 sintetizado a partir de Al₂O₃ de 6 μm en comparación con el material de referencia. Se obtiene un 83% de la intensidad del material comercial de referencia.

El análisis Raman (figura 12) da lugar a dos tipos de espectros Raman que corresponden con las dos regiones (11) y (12) en la figura 13 caracterizadas por poseer ambas como modo Raman principal el modo Raman asociado a la vibración del enlace Al-O-Al correspondiente a la fase del SrAl₂O₄, en la cual se encuentra localizado a 470 cm⁻¹. Además se pueden apreciar un modo de vibración menos intenso y asociado al SrAl₂O₄ próximo a 795 cm⁻¹. La región (12) además presenta otros modos Raman localizados a 418 cm⁻¹ y 757 cm⁻¹, asociados a Al₂O₃, indicando que en el núcleo existe alúmina sin reaccionar.

En la figura 14 se observan los espectros de emisión de las partículas tratadas a 1000°C durante 2 horas en atmósfera de N₂-H₂ para una relación de sal:(SrAl₂O₄:Eu,Dy) de 3:1 y empleando diferentes relaciones de Al₂O₃:SrCO₃ de 1.25, 1.43, 1.66 y 2. La intensidad de la luminiscencia de la banda centrada en 510 nm crece ligeramente. La concentración de dopantes se reduce a la mitad cuando se emplea una relación de Al₂O₃:SrCO₃ de 2.

En la figura 15 se observa el decaimiento de la luminiscencia, la intensidad inicial una vez se ha interrumpido la excitación es 60% de la intensidad del producto de referencia para el material SrAl₂O₄:Eu,Dy sintetizado mediante sales fundidas con una relación de sal:(SrAl₂O₄:Eu,Dy) de 3:1 sintetizado durante 2 horas en una atmósfera de N₂-H₂ empleando una temperatura de 1000°C a partir de la alúmina de 6 μm fijando la emisión a 510 nm empleando la relación de Al₂O₃:SrCO₃ de 2.

Ejemplo 4. Síntesis y caracterización de SrAl₂O₄:Eu,Dy mediante síntesis en presencia de sales fundidas y γ-Al₂O₃ reactiva.

Se sintetizó un pigmento de SrAl₂O₄:Eu,Dy mediante sales fundidas con una relación de sal:(SrAl₂O₄:Eu,Dy) de 3:1 durante 2 horas en una atmósfera de N₂-H₂ empleando una temperatura de 1000°C empleando como precursor de alúmina γ-Al₂O₃ y se incorpora un exceso de esta alúmina (Al₂O₃:SrCO₃ de 2) (material denominado: SAO-γ-Al₂O₃ Al/Sr=2). Además se incorpora un 1.25, 2.5, 3.75 y 5% en peso de ZnO (material denominado: SAO-γ-Al₂O₃ Al/Sr=2+%ZnO).

En la figura 16 se presentan los difractogramas del material sintetizado. Al emplear como alúmina precursora γ-Al₂O₃ e incorporar un exceso de esta alúmina (Al₂O₃:SrCO₃ de 2) se estabiliza la fase hexagonal del SrAl₂O₄. Los valores obtenidos para el tamaño de cristalito son 38, 34, 31, 29 y 30 nm para las muestras que incorporan un 0, 1.25, 2.5, 3.75 y 5% en peso, respectivamente.

Se observa que el espectro de emisión (figura 17) presenta una banda centrada en 510 nm. Además se observa que la incorporación de ZnO hasta un 5% aumenta la intensidad de la fotoluminiscencia. Con mayores concentraciones de ZnO la intensidad de la fotoluminiscencia se reduce, en la figura 16 se presenta el espectro de emisión de las partículas con una incorporación de 10% en peso de ZnO como ejemplo. Los análisis, MET y HR-MET, del material de SrAl₂O₄:Eu,Dy sintetizado a partir de γ-Al₂O₃ incorporando un exceso de Al₂O₃ (Al₂O₃:SrCO₃ de 2) tratado a 1000°C durante 2 horas en N₂-H₂ para una relación de sal:(SrAl₂O₄:Eu,Dy) de 3:1 se ilustran en la figura 18. El dominio de coherencia cristalina ≤ 20 nm favorece la mejora cuántica de la fotoluminiscencia. La mejora en la fotoluminiscencia se puede atribuir a diferentes factores que pueden ser complementarios: (1) el ZnO como agente mineralizador tiende a acomodar los dopantes en la red cristalina. (2) El ZnO disminuye el tamaño de cristalito significativamente.

Ejemplo 5. Propiedades del material de referencia en comparación con los resultados de los materiales sintetizados en los ejemplos 2-4.

5 En la tabla 1 se recoge las diferentes propiedades de los materiales sintetizados en comparación con el material de referencia.

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)	Intensidad de la fotoluminiscencia (cps/mA)	% de la Intensidad de la fotoluminiscencia	Tamaño de partícula d ₅₀ (µm)
Referencia	108	10.42 E+06	100	20
SAO MS 6 µm Al ₂ O ₃ (Al/Sr= 1) del ejemplo 3	50	8.74 E+06	83	10
SAO MS 6 µm Al ₂ O ₃ (Al/Sr= 2) del ejemplo 3	51	9.38 E+06	90	10
Pigmento de SrAl ₂ O ₄ :Eu,Dy del ejemplo 4 (Al/Sr= 2) + 5%ZnO	30	6.98 E+06	67	0.1

10 Tabla 1. Propiedades del material de referencia en comparación con los resultados de los materiales sintetizados en los ejemplos 2-4 y de los materiales sintetizados por sales fundidas denominados (13) SAO MS 6 µm Al₂O₃ (Al/Sr= 1) del ejemplo 3, (14) SAO MS 6 µm Al₂O₃ (Al/Sr= 2) del ejemplo 3 y (15) pigmento de SrAl₂O₄:Eu,Dy del ejemplo 4 (Al/Sr= 2) + 5%ZnO.

15 La intensidad de la fotoluminiscencia se muestra de forma comparativa con los valores de fotoluminiscencia en función del tamaño de cristalito en la figura 19. Los pigmentos de SrAl₂O₄:Eu,Dy de la presente invención presentaban valores de intensidad de fotoluminiscencia claramente superiores a los correspondientes a pigmentos con similar tamaño de cristalito. La mejora en la respuesta fotoluminiscente está relacionada con la presencia de nanocristales de la estructura tridimta crecidos sobre el substrato de partículas de alúmina y a la presencia de nanocristalizaciones de sales. La nanoestructura de los pigmentos de la presente invención favorece los procesos de eficiencia cuántica.

25 El color y el brillo de las muestras se obtuvieron en el sistema CIEL*a*b*, que es el espacio uniforme de color más utilizado para determinar el color en superficie. Este sistema se compone de las coordenadas L*, que mide la luminosidad del color desde el blanco (L*=100) hasta el negro (L*=0), la coordenada a*, que se extiende desde el verde (-a*) hasta el rojo (+a*), y la coordenada b*, que va del azul (-b*) al amarillo (+b*). En la tabla 2 se observa el resultado con las diferentes coordenadas cromáticas de espacio CIEL*a*b* para el patrón denominado blanco. Se puede analizar la diferencia de color entre dos muestras mediante la tolerancia (ΔE*).

Muestra	a*	b*	L*	Valor de tolerancia ΔE*
Patrón blanco	-0.06	-0.1	99.41	-
Referencia	-5.28	9.36	93.58	12.28
SAO MS 6 µm Al ₂ O ₃ (Al/Sr= 1) del ejemplo 3	-0.56	5.66	94.12	7.84
SAO MS 6 µm Al ₂ O ₃ (Al/Sr= 2) del ejemplo 3	-6.12	10.56	95.54	6.94
Pigmento de SrAl ₂ O ₄ :Eu,Dy del ejemplo 4 (Al/Sr= 2) + 5%ZnO	-1.71	2.77	93.92	6.42

30 Tabla 2. Valores de las coordenadas cromáticas (L*, a* y b*) y la diferencia de color entre el material medido y el patrón blanco (ΔE*).

35 Los pigmentos de la invención presentaban una mejora en términos de coordenadas cromáticas al ser más cercanos al blanco. Este aspecto unido al tamaño de partícula es de particular interés para su empleo en impresión de artículos de seguridad.

Ejemplo 6. Ejemplo de respuesta Raman del pigmento de SrAl₂O₄:Eu,Dy en artículos de seguridad.

40 En la figura 20 se presenta el espectro Raman del material de referencia en el rango 60-3800 cm⁻¹. El modo Raman localizado a 470 cm⁻¹ esta atribuido a la vibración interna de las unidades [AlO₄] del SrAl₂O₄. Las bandas Raman en el rango 1300-3800 cm⁻¹ corresponden a bandas de luminiscencia debidas al centro activador Eu³⁺ al excitar al material con un láser (λ=532 nm).

45 En la figura 21 se presenta el espectro Raman del material de SrAl₂O₄:Eu,Dy sintetizado mediante sales fundidas con una relación de sal:(SrAl₂O₄:Eu,Dy) de 3:1 sintetizado durante 2 horas en una atmósfera de N₂-H₂ empleando una temperatura de 1000°C a partir de la alúmina de 6 µm empleando una relación de Al₂O₃:SrCO₃ de 1.

En la figura 22 se presenta el espectro Raman del material de SrAl₂O₄:Eu,Dy sintetizado mediante sales fundidas con una relación de sal:(SrAl₂O₄:Eu,Dy) de 3:1 sintetizado durante 2 horas en una atmósfera de aire empleando una

temperatura de 1400°C a partir de la alúmina de 0.1 µm empleando la relación de Al₂O₃:SrCO₃: 1.

Ejemplo 7. Uso del pigmento de SrAl₂O₄:Eu,Dy en impresión de etiquetas de seguridad.

- 5 Las instalaciones y los materiales empleados para la ejecución de este ejemplo fueron una máquina de impresión de serigráfica fabricada por Stork, una pantalla serigráfica fabricada por Stork, papel de composición fibrosa basada en celulosa natural fabricado en una máquina de papel de forma redonda, tinta iridiscente, antiespumante y pigmento de SrAl₂O₄:Eu,Dy sintetizado mediante sales fundidas con una relación de sal:(SrAl₂O₄:Eu,Dy) de 3:1 sintetizado durante 2 horas en una atmósfera de N₂-H₂ empleando una temperatura de 1000°C a partir de la alúmina de 6 µm
10 empleando una relación de Al₂O₃:SrCO₃ de 1 e incorporado a un medio acuoso para obtener una suspensión de partículas dispersas sobre micropartículas de caolín con un contenido en sólidos del 40% en peso.

A continuación se detallan las principales características de las instalaciones y materiales indicados:

15 • Condiciones de la máquina de impresión en cada cara del papel:

- Temperatura de túnel de secado: 145°C
- Velocidad de máquina: 70 m/min
- 20 - Velocidad de aspiración: 2500 rpm
- Velocidad de soplado: 2400 rpm
- 25 - Humedad residual del papel tras secado: 6,5%

• Condiciones de la pantalla serigráfica:

- Referencia: RSI900
- 30 - Desarrollo: 25 2/8"
- Malla: 105
- 35 - Área abierta: 15%
- Espesor: 105 micras

- Ancho: 910 mm

40 • Condiciones de la tinta iridiscente y aditivos:

- Denominación comercial de la tinta: Tinta serigráfica 5WR1241
- 45 - Denominación comercial del antiespumante: Aditivo 880775
- Denominación comercial del reticulante: Aditivo 370010
- Viscosidad de la tinta tras adición del reticulante: 20 s CP4
- 50 - Viscosidad de la tinta para impresión: 18 s CP4

• Condiciones principales del papel:

- 55 - Composición fibrosa: 100% celulosa de algodón
- Gramaje: 90 g/m²
- Gramaje tras el proceso de barnizado: 96 g/m²
- 60 - Espesor: 115 micras
- Lisura Bendtsen en cara de fieltro: <700 ml/min
- 65 - Lisura Bendtsen en cara de tela: <800 ml/min
- Porosidad Bendtsen: <20 ml/min

- Porosidad Bendtsen tras arrugado: <140 ml/min

- Grado Cobb: 40-70 g/cm²

5

- Cenizas: <3%

- Opacidad: 84%

10 Método de realización

Una vez puesta en marcha la máquina de impresión para alcanzar las condiciones de máquina establecidas, colocada la pantalla serigráfica, colocada la bobina de papel en el eje desbobinador y distribuida la banda de papel en el circuito de la máquina, se realizó la mezcla de la tinta con el reticulante en una proporción del 1,5% en peso del segundo sobre el primero, en condiciones de agitación suave en el propio bidón de 20 kg de la tinta. A esta mezcla se añadieron 100 ml del pigmento y antiespumante. Una vez asegurada la perfecta dispersión de los componentes se bombeó el contenido del bidón al tintero de la máquina de impresión y se accionó el posicionamiento del papel sobre la pantalla serigráfica de impresión comenzando la impresión de la tinta a través de los agujeros de la pantalla según el diseño gráfico establecido en la misma en una de las caras, controlando la humedad final del papel, viscosidad de la tinta y las condiciones de máquina en todo el proceso de impresión.

15

20

Ejemplo 8. Uso del pigmento de SrAl₂O₄:Eu,Dy en papel estucado de etiquetas de seguridad autoadhesivas.

Para la ejecución de este ejemplo se utilizó una máquina de estucado de labio soplador que se alimenta de una salsa de estucado preparada previamente con arreglo a la siguiente fórmula especialmente indicada para un uso del papel estucado en impresión por técnicas de offset para etiquetas autoadhesivas de seguridad:

25

- Cargas minerales: 80% de carbonato cálcico (ref. Albacar HO Slurry fabricado por Specialty Minerals) y 20% de caolín (referencia Supragloss 95 fabricado por Imerys) para obtener 50 partes de la salsa.

30

- Ligante sintético: 10 partes de látex de estireno-butadieno (referencia Styronal D-517 fabricado por BASF)

- Coligante sintético: 2 partes (referencia Acronal 700 L fabricado por BASF)

35

- Espesante: 1 parte de carboximetilcelulosa

- Insolubilizante: 1 parte (referencia Basocoll OV fabricado por BASF)

- Aditivos: 1 parte de hidróxido sódico

40

- Dispersión acuosa del pigmento de SrAl₂O₄:Eu,Dy: 1 parte

- Agua: El resto hasta las 100 partes.

45

El papel autoadhesivo que se usa para ser estucado tiene las siguientes características:

- Gramaje total: 200 g/m²

- Gramaje de soporte siliconado: 82 g/m²

50

- Gramaje de adhesivo: 20 g/m²

- Composición fibrosa del frontal: 100% celulosa procedente de pasta mecánica

55

• Condiciones de la máquina de estucado:

- Temperatura de túnel de secado: 145°C

- Velocidad de máquina: 150 m/min

60

- Humedad residual del papel tras secado: 6,5%

- Características del papel estucado:

65

- Gramaje total: 220 g/m²

- Gramaje de capa estuco: 20 g/m²

- Lisura Bekk en cara estucada: 200 seg

- Cenizas: 20%

5

- Opacidad: 84%

Método de realización:

10 Una vez puesta en marcha la máquina de estucar para alcanzar las condiciones de máquina establecidas, colocada la bobina de papel en el eje desbobinador y distribuida la banda de papel en el circuito de la máquina, se realizó la dosificación de la salsa de estuco a la bandeja del labio soplante y se comenzó el proceso de estucado según las condiciones de máquina establecidas hasta acabar la bobina. Tras el proceso de estucado, la bobina de papel se calandró hasta alcanzar la lisura establecida y se cortó al formato necesario para el posterior proceso de impresión en pliego o en bobina de las etiquetas de seguridad.

Ejemplo 9. Síntesis y caracterización de película delgada de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ mediante síntesis en presencia de sales fundidas sobre placas de alúmina policristalina.

20 Se sintetizaron películas delgadas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ empleando como sustrato de Al_2O_3 placas de alúmina policristalina sinterizadas.

25 Para ello se preparó una mezcla de SrCO_3 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 y $(\text{NaCl-KCl})_e$ y se homogenizó en un molino planetario durante 8 horas con un 40% en peso de vehículo orgánico compuesto de α -terpineol, etilcelulosa, y [2-(2-butoxi.etoxi-etil)]. Se obtuvo una pasta que se depositó sobre el sustrato de alúmina por serigrafía a 1000°C durante 2 horas en una atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$.

30 En la figura 23 se observa el difractograma de rayos X del sustrato de Al_2O_3 (difractograma inferior) y de la película de aluminato crecido sobre la placa de Al_2O_3 tratado térmicamente (difractograma superior). El difractograma del sustrato de Al_2O_3 presenta los picos de difracción característicos de la alúmina. En el difractograma de la película de aluminato crecido sobre la placa de alúmina se observan los picos característicos de la fase monoclinica $\text{P}2_1$ del aluminato de estroncio situados en el intervalo $28\text{-}30^\circ 2\theta$ (ficha JCPDS n.º 34-0379) y también los picos correspondientes al sustrato de alúmina.

35 En la figura 24 se observan las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB-EC) del (a) sustrato de Al_2O_3 y de (b y c) la película de aluminato sintetizada. Sobre los granos de alúmina sinterizada se observó la formación de nanocristales de aluminato de estroncio y restos de sal. Se realizaron análisis químicos de la película de aluminato sintetizada mediante espectroscopía de dispersión de energías (EDX). En los análisis químicos los elementos detectados son el Sr, Al, O, Eu y Dy. El porcentaje formulado de $\text{Sr}_{0.97}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.01}$ es 13.9, 28.6, 57.1, 0.3 y 0.1 para el Sr, Al, O, Eu y Dy respectivamente. El % atómico de los elementos presentes es 10.3, 31.5, 57.9, 0.20 y <0.10 para el Sr, Al, O, Eu y Dy para la película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ obtenida.

40 En la figura 25 se presentan los espectros de emisión del material de referencia y de la película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ obtenida. La intensidad de fotoluminiscencia para la película de aluminato de estroncio dopado es >80% respecto a la intensidad del material de referencia.

Ejemplo 10. Síntesis y caracterización de $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Nd}$ mediante síntesis en presencia de sales fundidas y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con tamaño de partícula de $6\ \mu\text{m}$.

50 Se sintetizó un pigmento a 1000 , 1200 y 1400°C durante 2 horas en $\text{N}_2\text{-H}_2$ para una relación de sal:($\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{X}$) correspondiente a 3:1 empleando como precursor de alúmina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con tamaño de partícula de $6\ \mu\text{m}$. La figura 26 muestra el difractograma del material sintetizado como se describió anteriormente.

55 La figura 27 muestra los espectros de emisión del material $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Nd}$ tratado a 1000 (línea discontinua), 1200 (línea continua) y 1400°C (línea con triángulos) durante 2 horas bajo atmósfera reductora para una relación de sal:($\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$) de 3:1 sintetizado a partir de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de $6\ \mu\text{m}$ en comparación con el material de referencia basado en $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ (línea con círculos). Los espectros de emisión se desplazan a bajas longitudes de onda, < $450\ \text{nm}$, como consecuencia del empleo de cationes de Ca en la estructura del aluminato. Una ventaja adicional interpretada de los datos es que la intensidad de emisión aumenta 45% respecto a la del material de referencia para el pigmento tratado a 1400°C debido a la gran formación de estructuras de aluminatos que tiene lugar.

Ejemplo 11. Síntesis y caracterización de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ mediante síntesis en presencia de sales fundidas y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con tamaño de partícula de $6\ \mu\text{m}$.

65 Se sintetizó un pigmento a 1200 y 1400°C durante 2 horas en $\text{N}_2\text{-H}_2$ para una relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{X}$) correspondiente a 3:1 empleando $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con tamaño de partícula de $6\ \mu\text{m}$ como precursor de alúmina. La figura 28 muestra el difractograma del material sintetizado.

- La figura 29 muestra los espectros de emisión del material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ tratado a 1200 (línea con estrellas) y 1400°C (línea con diamantes) durante 2 horas en atmósfera reductora para una relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$) de 3:1 sintetizado a partir de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 6 μm en comparación con el material de referencia (línea con círculos). El pigmento sintetizado mantuvo el tamaño de partícula debido a la limitación impuesta por el tamaño del precursor $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con partículas de 6 μm y el tamaño de cristalito obtenido fue 50 y 55 nm para el tratamiento térmico a 1200°C y 1400°C, respectivamente. Por comparación con el pigmento de referencia, se alcanzó un aumento de hasta el 45% en intensidad para el pigmento sintetizado térmicamente a 1400°C.
- 10 La figura 31 muestra los espectros Raman del material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ sintetizado mediante sales fundidas para una relación de sal:($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$) de 3:1 sintetizado a partir de α -alúmina de 6 μm durante 2 horas bajo una atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$, empleando una temperatura de 1400°C y una relación de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SrCO}_3$ de 2, para dos líneas de excitación diferentes a 532 (línea discontinua) y 785 (línea continua) nm. La incrustación muestra en detalle el espectro obtenido a 532 (línea discontinua). El pigmento fosforescente nanoestructurado de la presente invención tiene picos Raman entre 900 y 3500 cm^{-1} , preferiblemente picos Raman a 1000 y 2000 cm^{-1} obtenidos a 785 nm. La ventaja de los espectros Raman para este pigmento fue la alta intensidad de grabación.

REIVINDICACIONES

1. Pigmento fosforescente nanoestructurado que comprende:
 - 5 - un substrato de Al_2O_3 ;
 - nanocristales de $\text{MAl}_2\text{O}_4\cdot\text{X}$, donde M es un catión seleccionado de entre Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} y combinaciones de los mismos, y donde X es un catión seleccionado de entre Eu^{2+} , Dy^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} , Y^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} y combinaciones de los mismos, dispuestos sobre el substrato de Al_2O_3 ; y
 - 10 - nanocristales de sal fundida dispuestos sobre los nanocristales de $\text{MAl}_2\text{O}_4\cdot\text{X}$.
2. Pigmento fosforescente nanoestructurado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el tamaño de partícula del pigmento es $\leq 10 \mu\text{m}$.
3. Pigmento fosforescente nanoestructurado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el substrato de Al_2O_3 es $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- 20 4. Pigmento fosforescente nanoestructurado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el tamaño de los nanocristales de $\text{MAl}_2\text{O}_4\cdot\text{X}$ es $\leq 500 \text{ nm}$.
5. Pigmento fosforescente nanoestructurado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la sal fundida es una mezcla eutéctica.
- 25 6. Pigmento fosforescente nanoestructurado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la relación molar sal fundida:($\text{MAl}_2\text{O}_4\cdot\text{X}$) está comprendida entre 1:1 y 5:1.
7. Pigmento fosforescente nanoestructurado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además una capa externa que comprende nanopartículas híbridas de sílice.
- 30 8. Método de preparación del pigmento fosforescente nanoestructurado como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende las etapas de:
 - 35 i) mezclado de materiales de partida que comprenden un precursor del catión M, un precursor del catión X, Al_2O_3 y una sal fundida; y
 - ii) calentamiento en atmósfera reductora de la mezcla resultante de la etapa (i).
- 40 9. Método de preparación del pigmento fosforescente nanoestructurado de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el tamaño de partícula de Al_2O_3 de la etapa i) está comprendido entre 80 nm y 6 μm .
10. Método de preparación del pigmento fosforescente nanoestructurado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 9, en el que la etapa i) comprende una relación molar de Al_2O_3 :precursor del catión M ≤ 2 .
- 45 11. Método de preparación del pigmento fosforescente nanoestructurado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el calentamiento de la etapa ii) se realiza a una temperatura entre 900° y 1400°C.
- 50 12. Método de preparación del pigmento fosforescente nanoestructurado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que comprende una etapa iii) de adición de una disolución etanol/agua de un precursor de sílice y un ácido sobre el material resultante de la etapa ii).
- 55 13. Uso del pigmento fosforescente nanoestructurado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para autenticar, señalar, iluminar o decorar.
14. Artículo de seguridad que comprende el pigmento fosforescente nanoestructurado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 60 15. Artículo de seguridad de acuerdo con la reivindicación 14 que se selecciona de papel de seguridad, un sobre, un cheque, un pagaré, un billete de banco, una tarjeta de identidad, un pasaporte, un ticket, un sello, un pase, un certificado, una etiqueta o un rótulo.

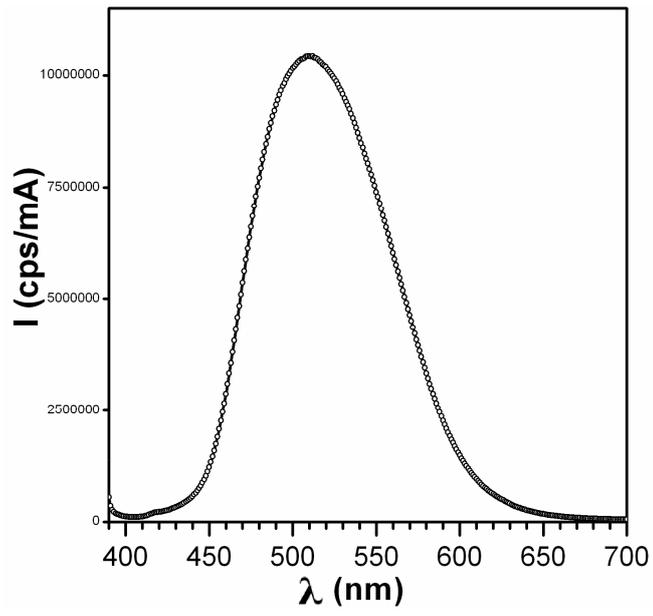


Figura 1

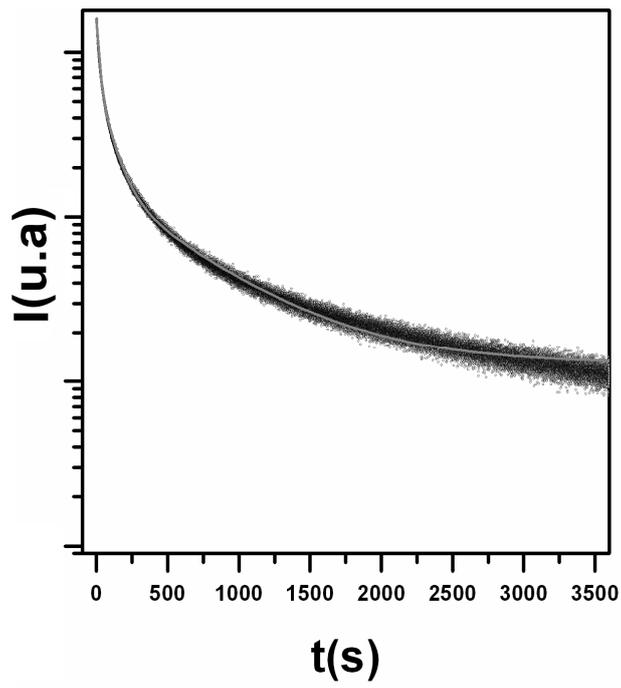


Figura 2

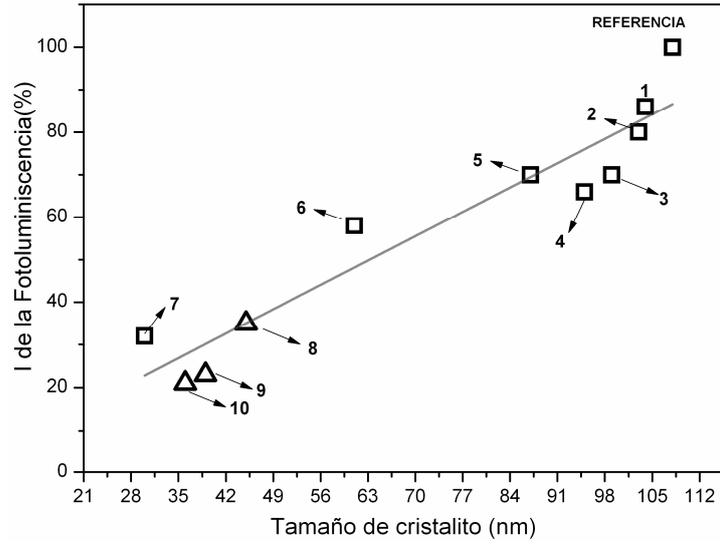


Figura 3

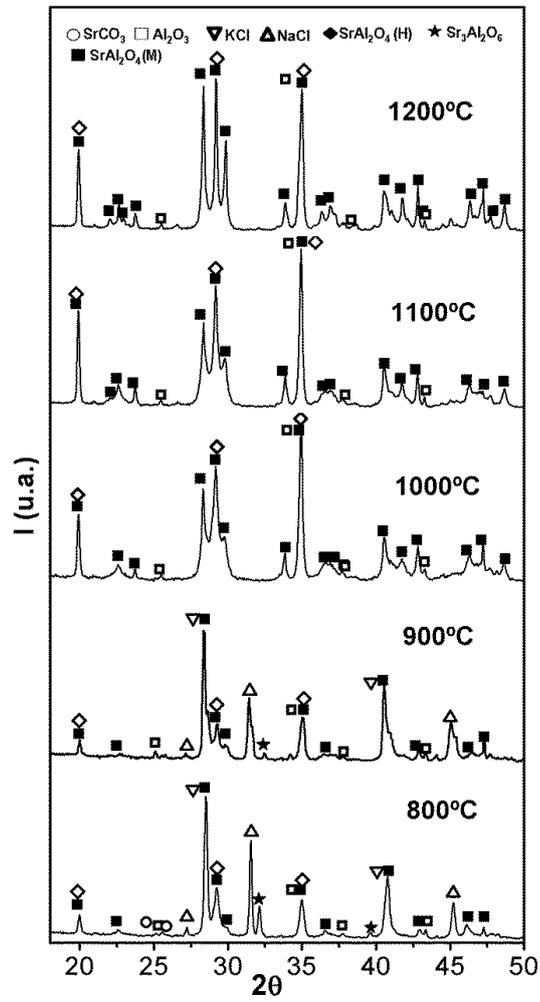


Figura 4

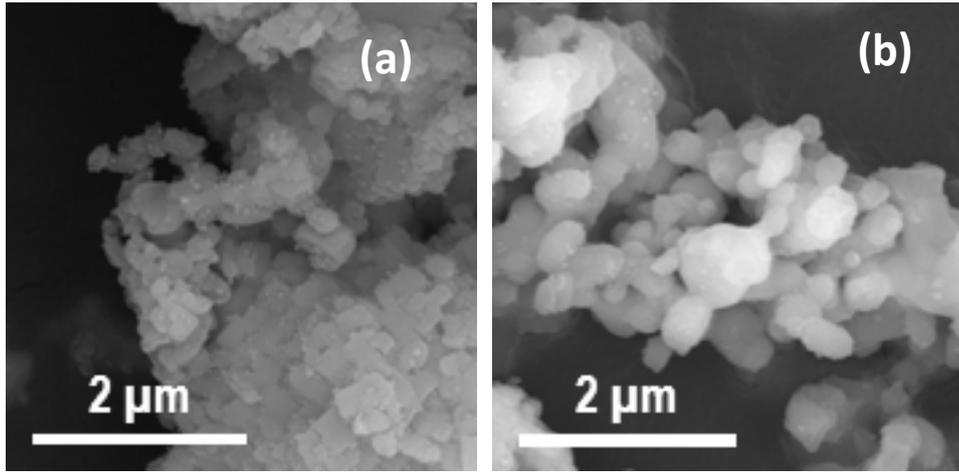


Figura 5

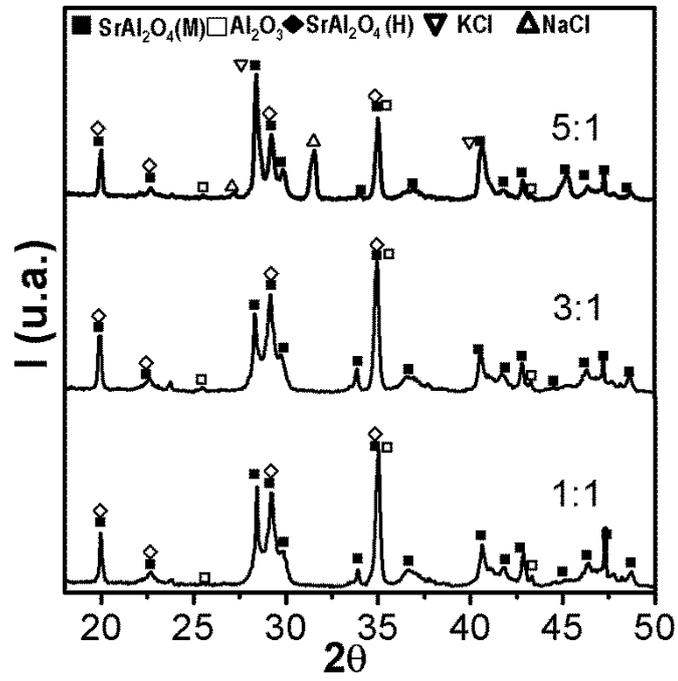


Figura 6

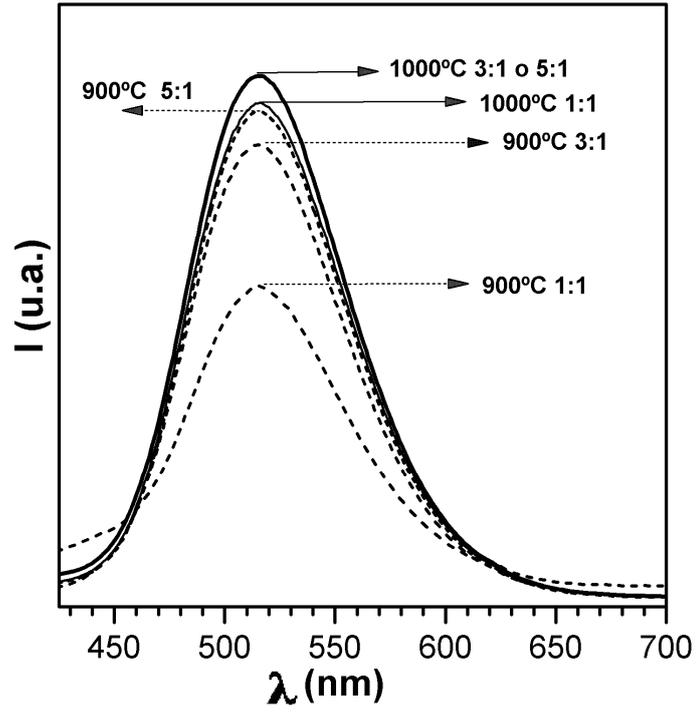


Figura 7

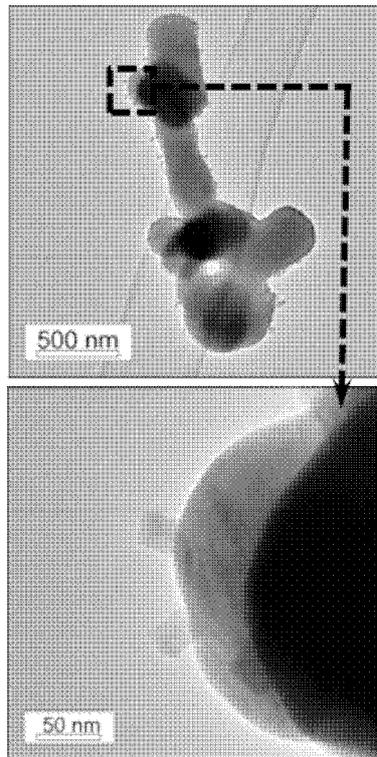


Figura 8

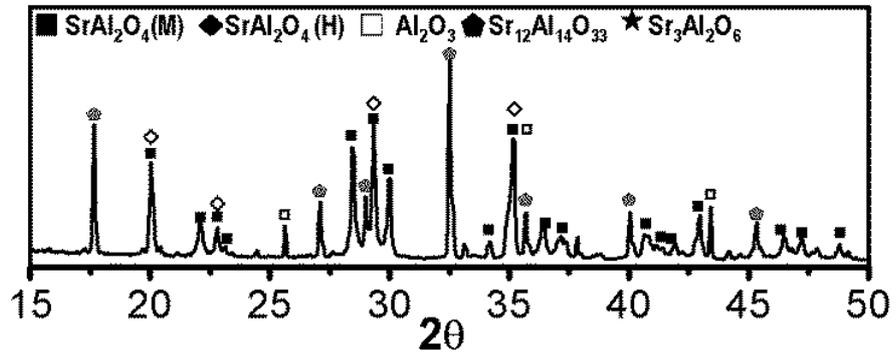


Figura 9

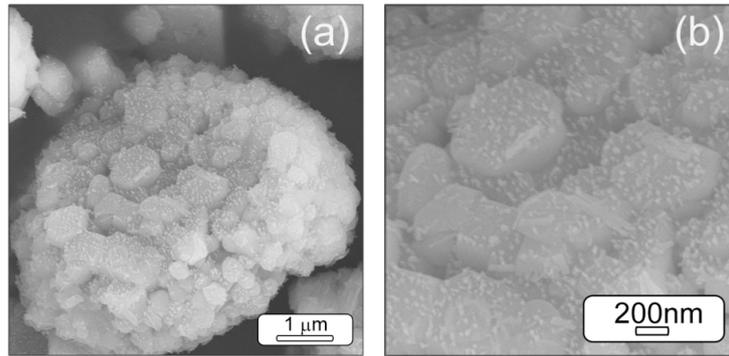


Figura 10

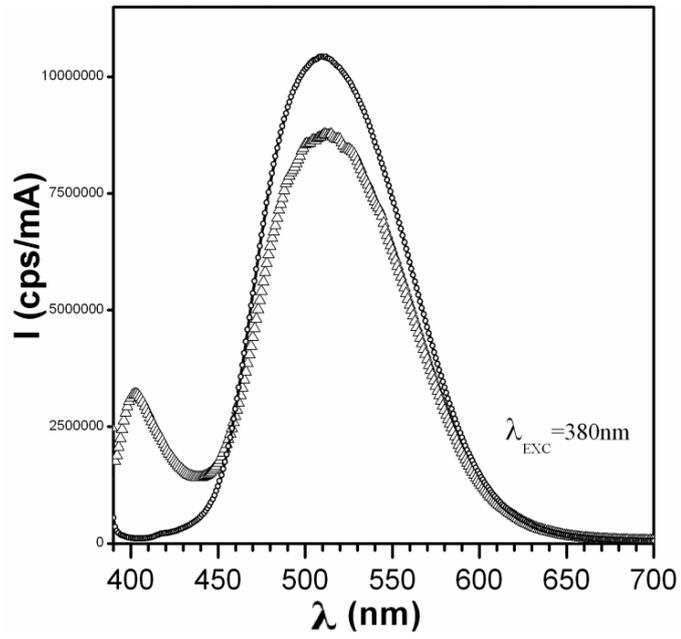


Figura 11

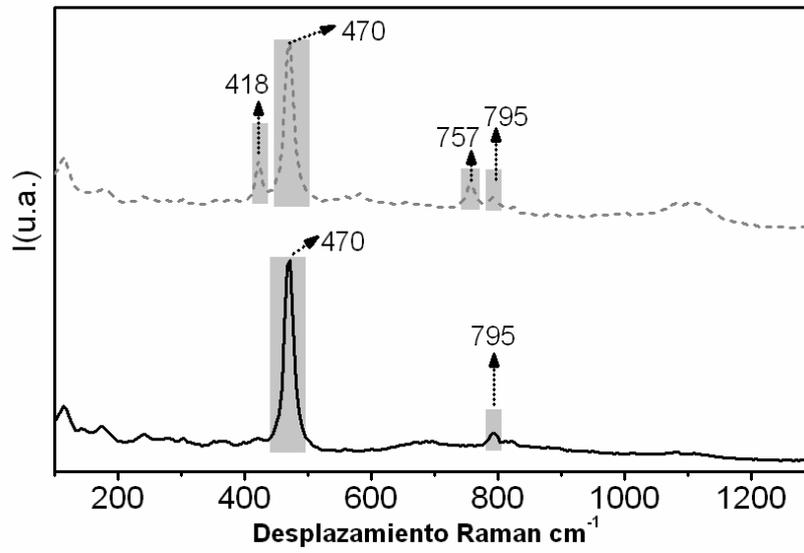


Figura 12

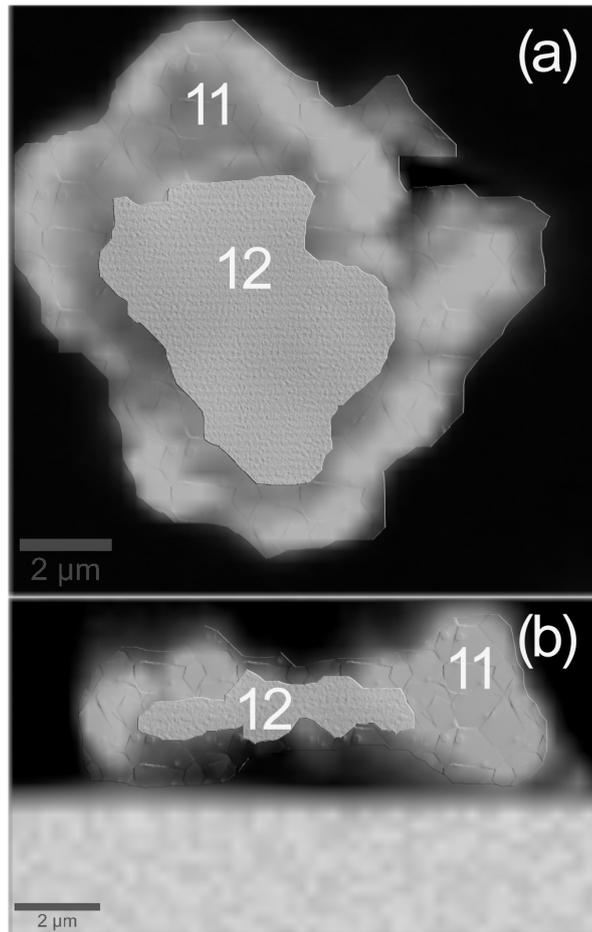


Figura 13

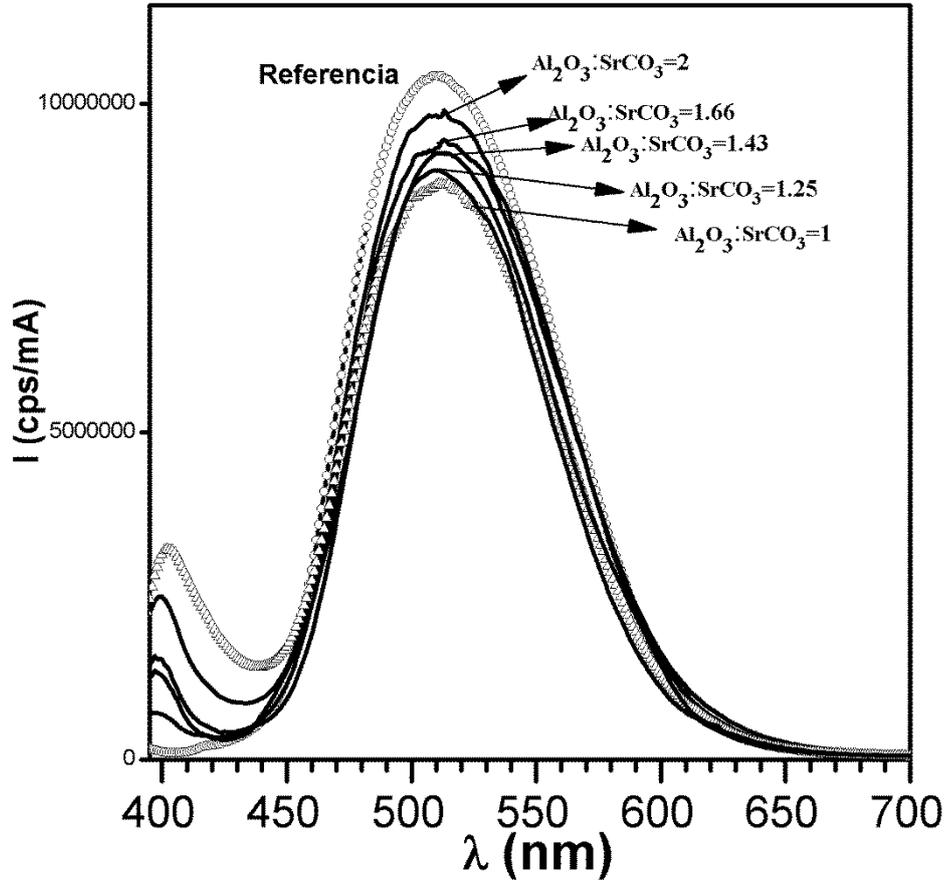


Figura 14

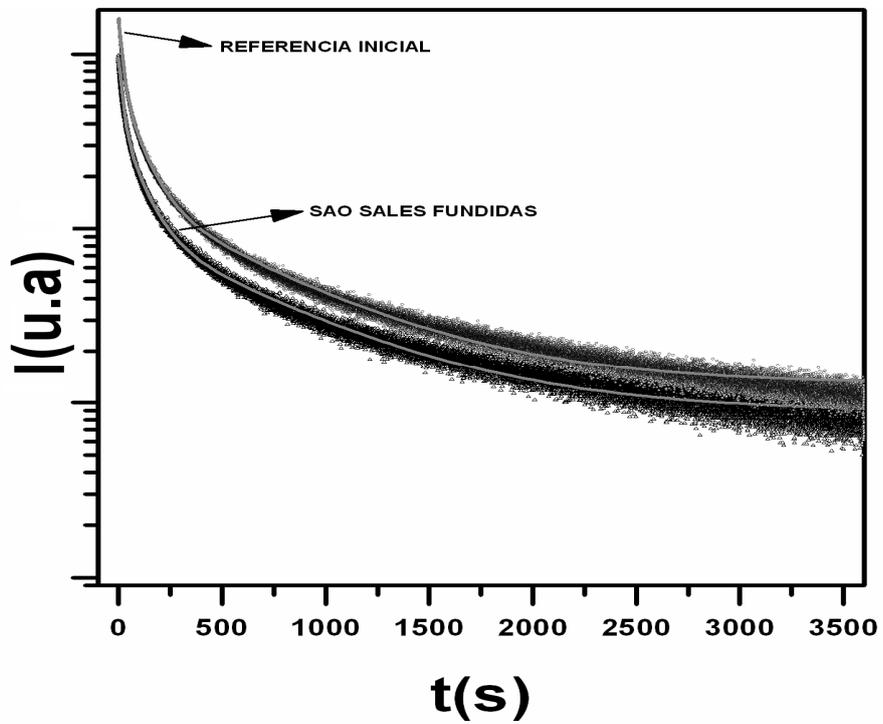


Figura 15

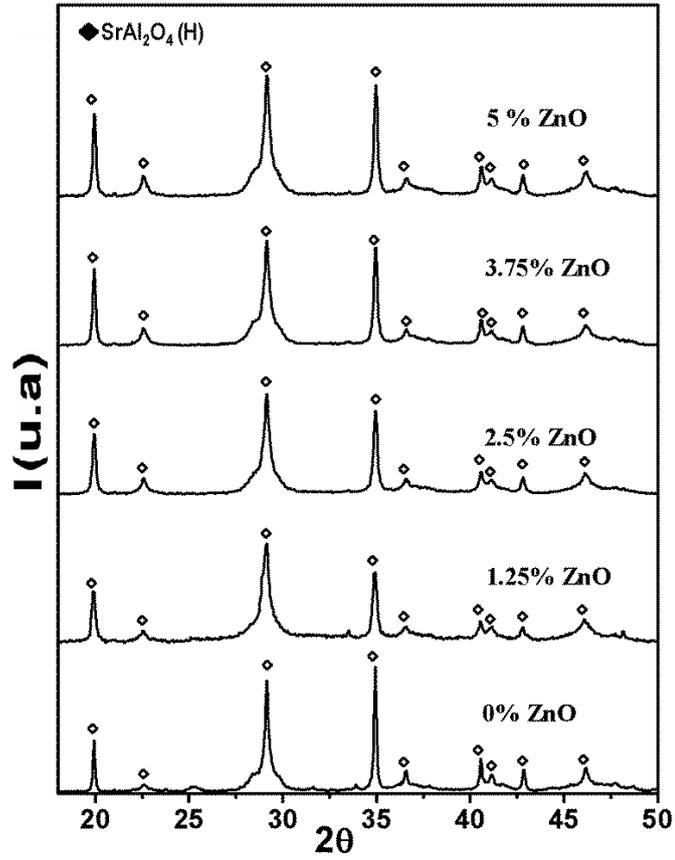


Figura 16

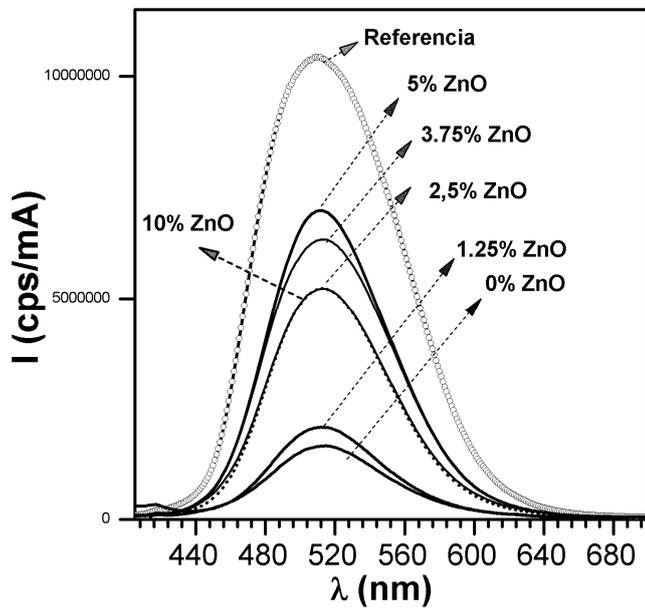


Figura 17

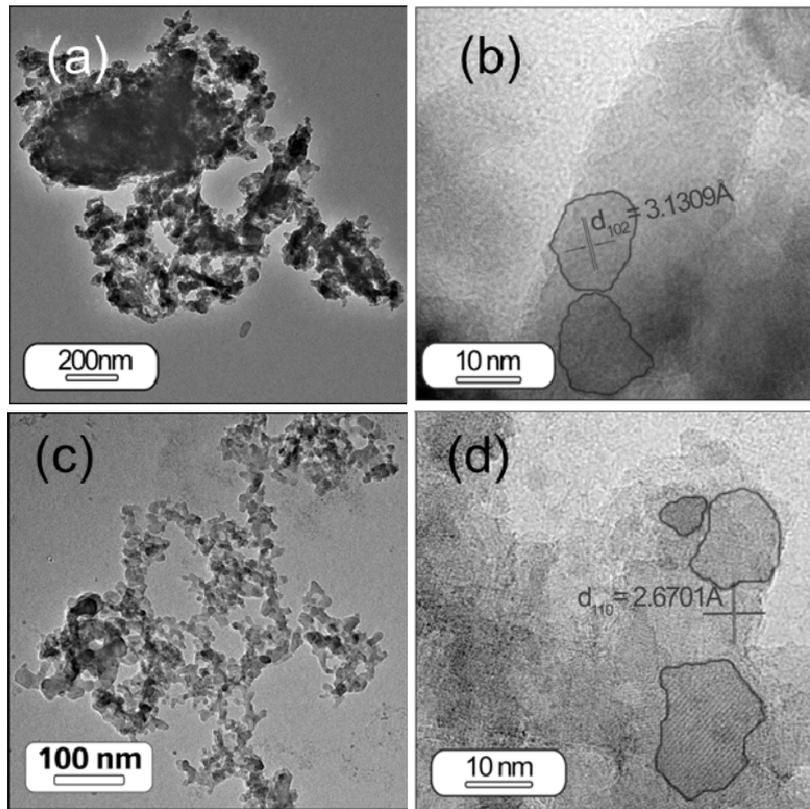


Figura 18

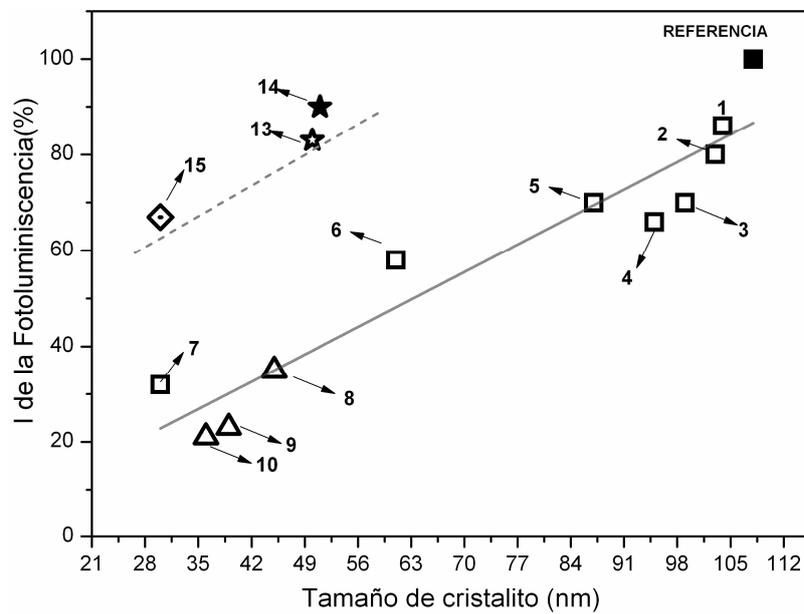


Figura 19

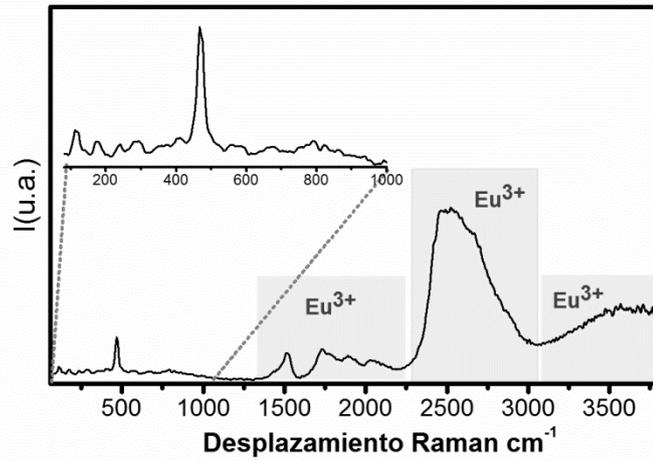


Figura 20

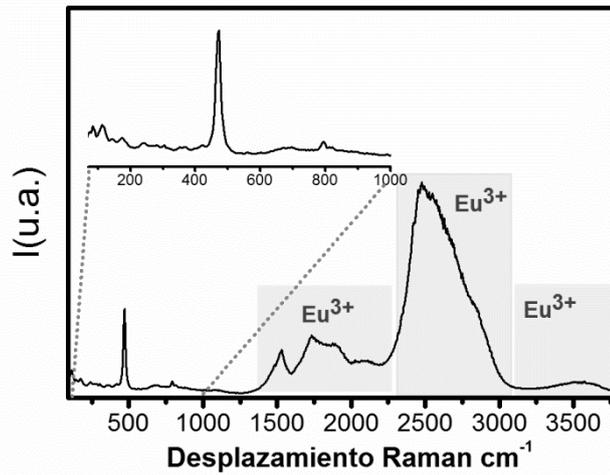


Figura 21

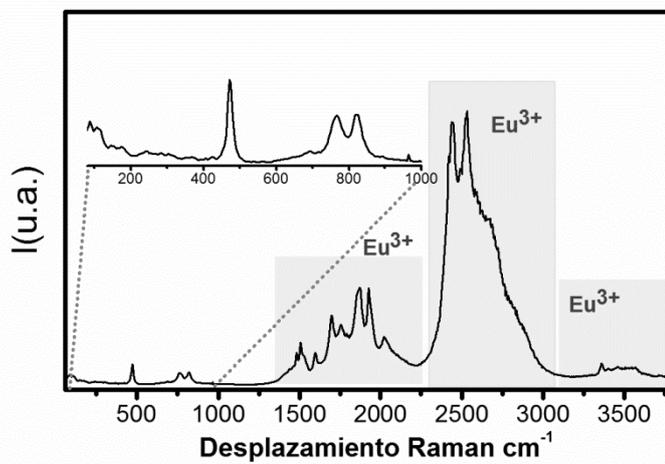


Figura 22

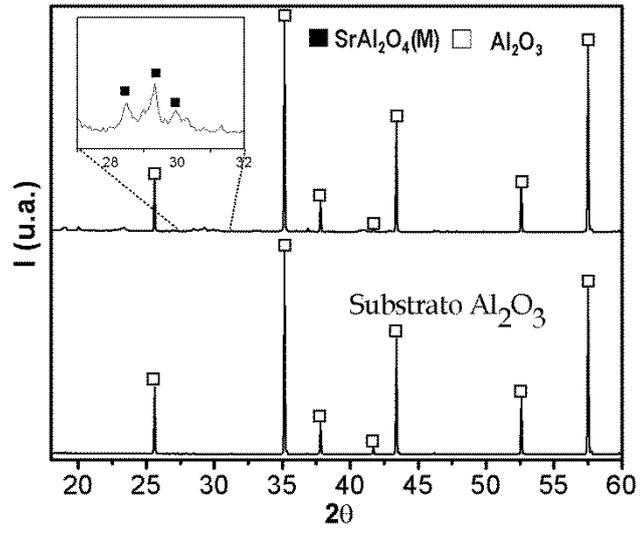


Figura 23

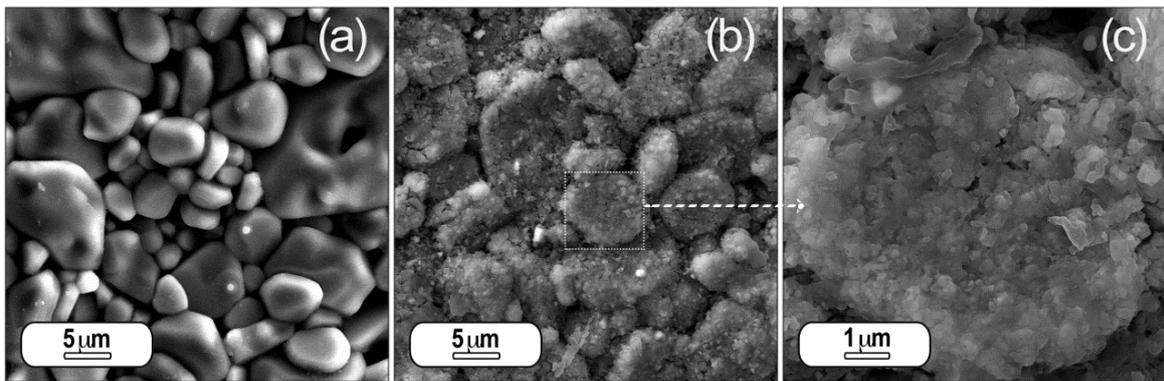


Figura 24

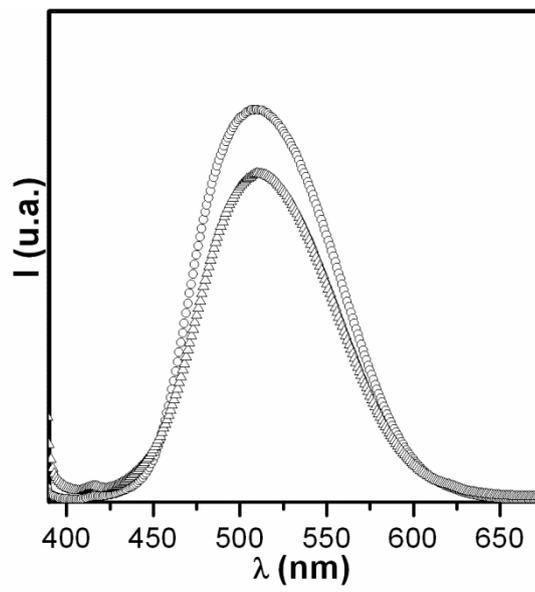


Figura 25

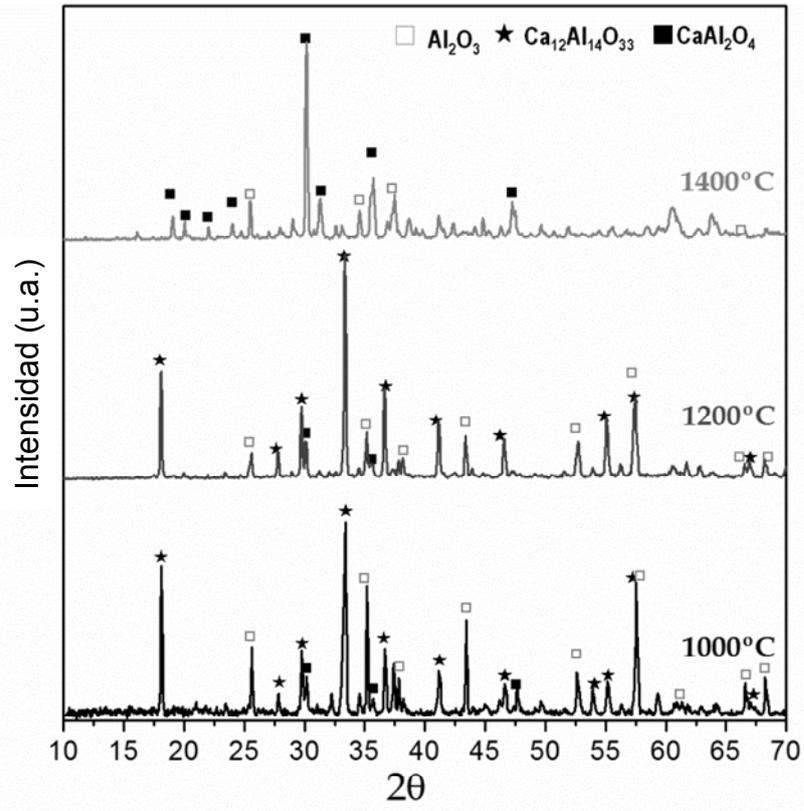


Figura 26

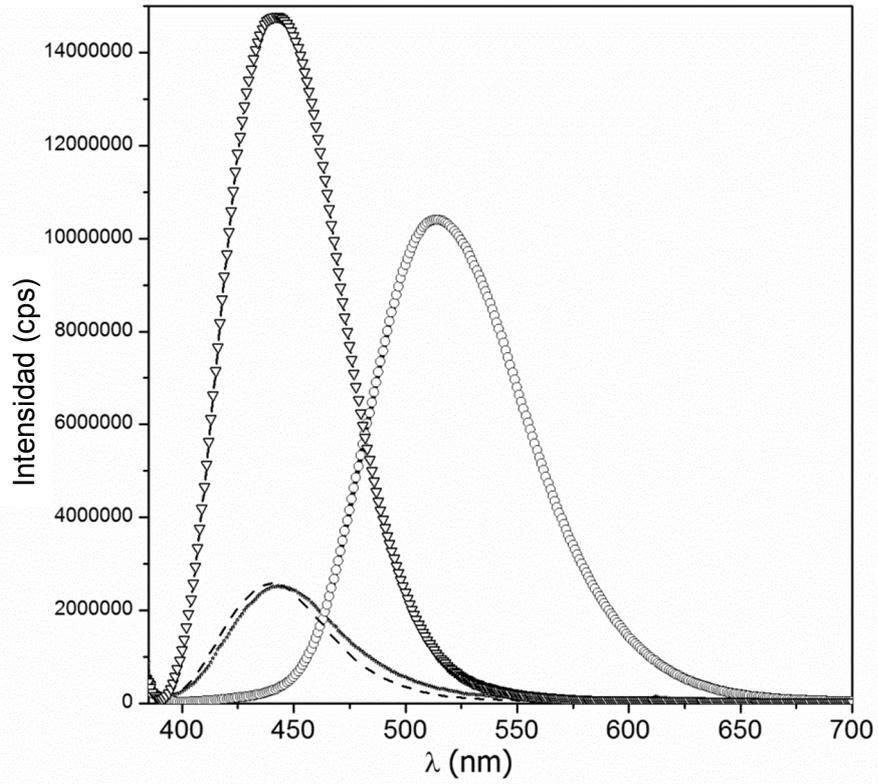


Figura 27

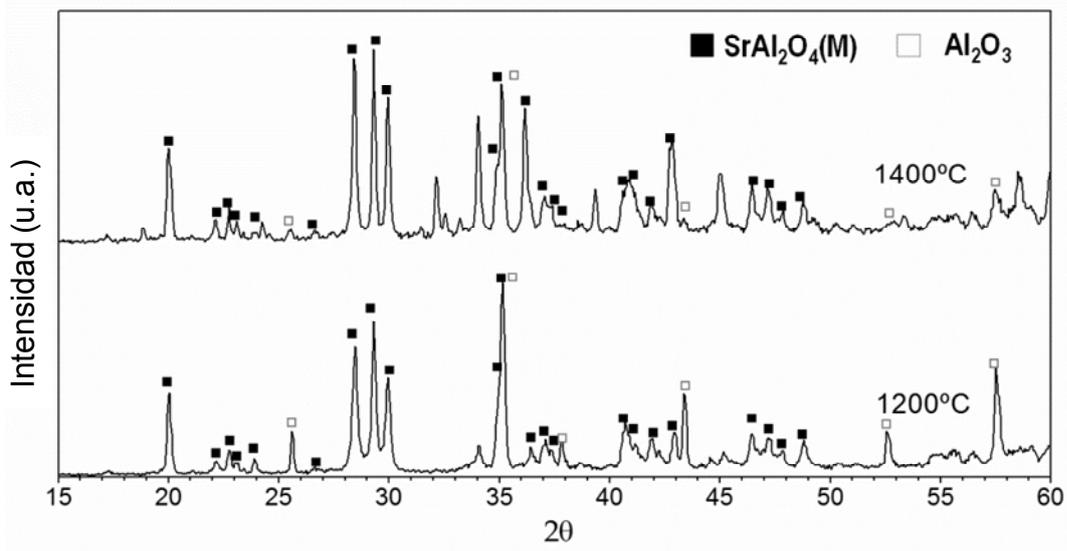


Figura 28

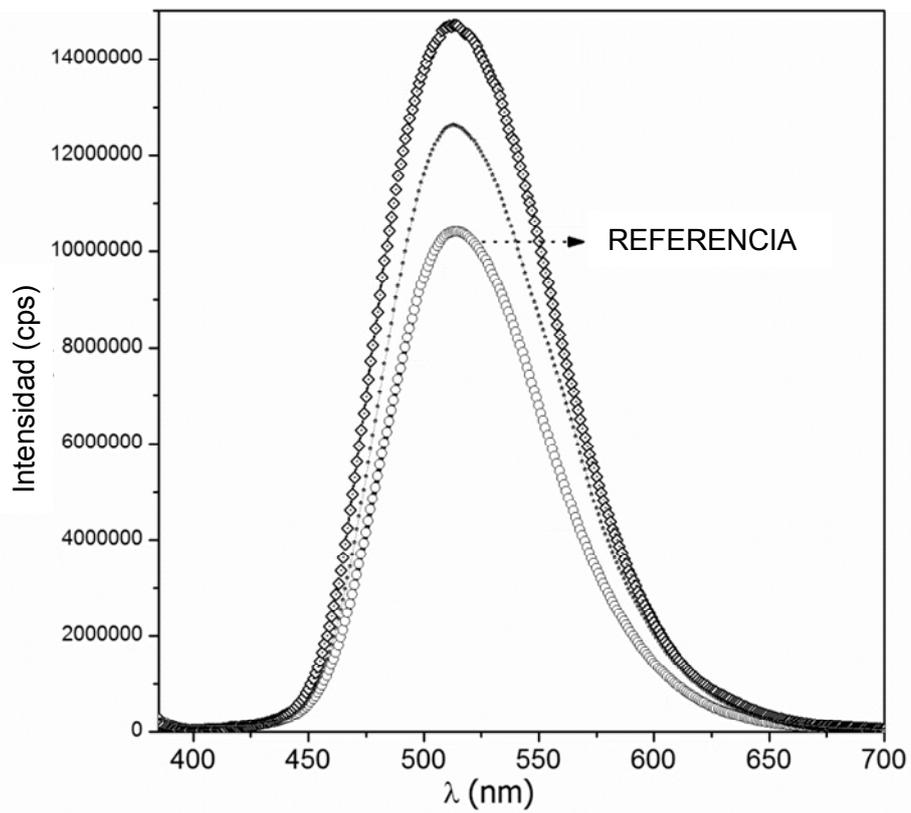


Figura 29

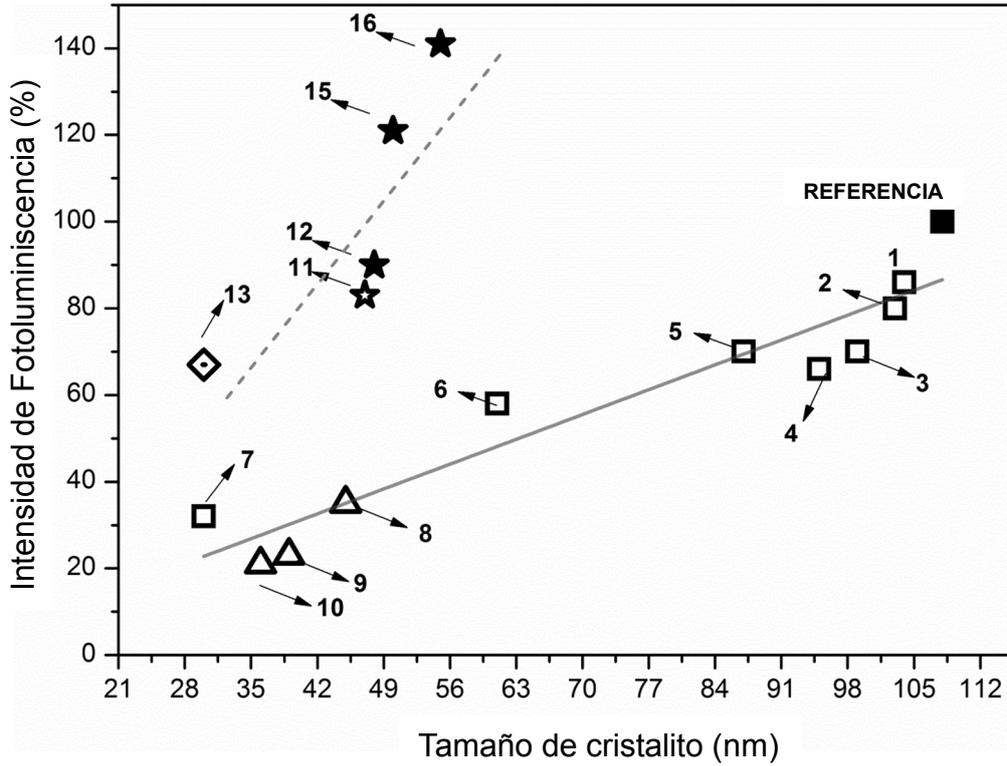


Figura 30

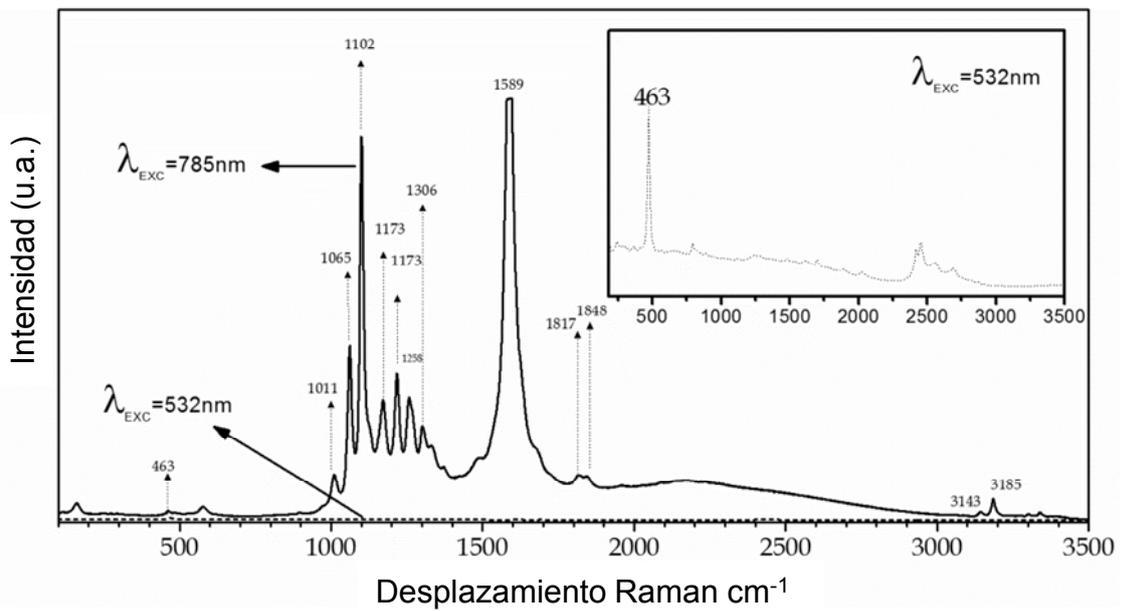


Figura 31