



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 283 674**

51 Int. Cl.:
C09K 11/02 (2006.01)
C09K 11/81 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03009705 .9**
86 Fecha de presentación : **30.04.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1473348**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.11.2004**

54 Título: **Nanopartículas de núcleos/recubrimientos luminiscentes.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2007

73 Titular/es: **Centrum für Angewandte
Nanotechnologie (CAN) GmbH
Grindelallee 117
20146 Hamburg, DE**

72 Inventor/es: **Meyer, Christiane y
Haase, Markus**

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

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

Nanopartículas de núcleos/recubrimientos luminiscentes.

La presente solicitud se refiere a partículas luminiscentes, en particular a nanopartículas fotoluminiscentes que tienen un núcleo de un material luminiscente rodeado por un revestimiento específico y a su síntesis.

Antecedentes de la presente solicitud

A lo largo de la última década, las nanopartículas, es decir, partículas con tamaños por debajo de 1 micrómetro, han atraído una gran cantidad de interés en la investigación y en la industria debido a sus propiedades únicas. La investigación y desarrollo en el área optoelectrónica se han centrado en partículas luminiscentes en vista de su posible aplicación en diodos emisores de luz (LED), pantallas, dispositivos optoelectrónicos de dimensiones nanométricas o como fuente de luz en láseres de umbral bajo.

Entre los materiales luminiscentes, a menudo se hace una distinción entre materiales semiconductores y no semiconductores.

Las nanopartículas semiconductoras, tales como los semiconductores II-VI o III-V que pueden estar dopados o no, se caracterizan por un confinamiento cuántico tanto del electrón como del agujero en las tres dimensiones que da lugar a un incremento en el ancho de banda eficaz del material con la disminución del tamaño cristalino. En consecuencia, es posible desplazar tanto la absorción como la emisión óptica de nanopartículas semiconductoras al azul (energías superiores) a medida que el tamaño de las nanopartículas se hace más pequeño. No obstante, para muchas aplicaciones no es deseable la dependencia del tamaño de la emisión puesto que requiere un control muy estricto de la distribución del tamaño de partícula o las etapas de selección del tamaño antes de que se puedan contemplar aplicaciones industriales.

En el documento WO 00/17655, por ejemplo, se describen nanocristales semiconductores de núcleo/revestimiento solubles en agua.

En contraste con esto, constituye el atractivo particular de los materiales luminiscentes basados en no semiconductores nanocristalinos, en particular, óxidos o sales de metales dopados con lantánidos, que su emisión fluorescente es relativamente estrecha y no depende en un mayor grado del material huésped y del tamaño de las nanopartículas. Mejor dicho, es sólo el tipo de metal lantánido el que determina el color de emisión. El documento PCT/DE 01/03433 (= US 2003/0032132 A1) concedido a los mismos solicitantes describe un procedimiento de síntesis aplicable en general para nanopartículas dopadas con lantánidos de este tipo. Estas nanopartículas se pueden producir en tamaños (por debajo de 30 nm) que dejan de interactuar con la longitud de onda de la luz visible, dando así dispersiones transparentes, por ejemplo, en disolventes orgánicos o acuosos.

El documento DE 10 131 173 A1 describe un procedimiento para la fabricación de nanopartículas de núcleo/revestimiento en las que el núcleo está compuesto por nanopartículas oxídicas inorgánicas con un tamaño inferior a 100 nm y el material del revestimiento se selecciona entre óxidos/hidróxidos inorgánicos, metales, polímeros o cristales. Este documento describe que el material del núcleo se puede seleccionar entre óxidos, fosfatos, silicatos, zirconatos, aluminatos, estannatos, sulfuros, carburos, nitruros u óxidos mixtos tales como óxido de metal-estaño, por ejemplo, óxido de indio-estaño (ITO), óxido de antimonio-estaño, óxido de estaño dopado con flúor y Al_2O_3 dopado con cinc, pigmentos luminiscentes con compuestos que contienen Y o Eu u óxidos mixtos que tienen estructura perovskita. En los dos ejemplos de esta solicitud, el óxido de aluminio y el rutilo, respectivamente, están recubiertos con polímeros.

Un parámetro importante que determina la utilidad de las nanopartículas dopadas con lantánidos es su rendimiento cuántico. Como rendimiento cuántico, nosotros se entiende la relación de fotones emitidos por aquellos absorbidos. K. Riwotzki y col., *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 2824-2828, "Liquid phase synthesis doped nanoparticles: colloids of luminescent $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ and $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ particles with a narrow particle size distribution", por ejemplo presenta rendimientos cuánticos inferiores al 10% para el $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ después de la excitación a 277 nm y rendimientos cuánticos del 16% para el $\text{CePO}_4\text{:Tb}$, si se incluye la emisión del cerio, y del 11% si sólo se considera la emisión del terbio. Los valores observados están muy alejados de los rendimientos cuánticos teóricos del 89% y el 38% calculados para el $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ y el $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ nanocristalinos, respectivamente. Los autores de este artículo asumen que el estado excitado del huésped se agota por la transferencia de energía no sólo a los centros luminiscentes sino también a centros en los que se produce recombinación sin radiación. Los centros probables para esto último pueden ser los mismos iones inactivadores a los cuales se transfiere la energía procedente de los iones luminiscentes o los estados de la superficie de las nanopartículas. En este contexto mencionan que aumentar un revestimiento de material inerte alrededor de cada nanopartícula ya se ha aplicado con éxito a nanopartículas semiconductoras incrementando así sus rendimientos cuánticos de la luminiscencia a valores entre el 30% y superiores al 60% (referencias 37-44 de K. Riwotzki y col.).

Jan W. Stouwdam y Frank C. J. M. van Veggel, *Nano Letters*, ASAP article, publicación web 15 de Mayo de 2002, "Near-infrared emission of redispersible Er^{3+} , Nd^{3+} and Ho^{3+} doped LaF_3 nanoparticles" describe la preparación de nanopartículas que pueden ser materiales prometedores para componentes ópticos basados en polímeros, debido a que presentan luminiscencia y longitudes de onda entre 1300 y 1600 nm cuando las fibras ópticas basadas en silicio tienen su máxima transparencia. Los autores midieron una desintegración bi-exponencial para la

luminiscencia de estas nanopartículas y especulan en este contexto que una forma de mejorar la luminiscencia de iones localizados en o próximos a la superficie podría ser hacer crecer una capa de LaF_3 no dopado alrededor de las partículas.

5 K. Riwotzki y col., *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 12709-12713, "Colloidal $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ and $\text{YP}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_4\text{:Eu}$ particles: Luminescence and Energy transfer process" describe un recubrimiento de YPO_4 para núcleos de $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ como medio concebible para mejora el bajo rendimiento cuántico del 15% observado para el $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ nanocristalino.

10 No obstante, la síntesis de partículas de núcleo/revestimiento se encuentra con obstáculos importantes. En primer lugar se debe prevenir un crecimiento independiente de los materiales de partida usados para el revestimiento puesto que dicho crecimiento daría lugar a nanopartículas homogéneas coexistentes de composición diferente. Simultáneamente, se deben suprimir los procesos de intercambio entre las nanopartículas individuales y la maduración de Oswald. La maduración de Oswald es un fenómeno que ocurre en dispersiones de partículas pequeñas a temperaturas elevadas y que supone el crecimiento de partículas más grandes a expensas de las partículas más pequeñas. Este mecanismo también conduce a la formación al azar de las diferentes composiciones usadas para el núcleo y el revestimiento.

20 M. Haase y col., *Journal of Alloys and Compounds*, 303-304 (2000) 191-197, "Synthesis and properties of colloidal lanthanide-doped nanocrystals" compara las propiedades de nanocristales dopados con lantánidos que se prepararon hidrotérmicamente (en disolución acuosa) y en disolventes orgánicos de elevado punto de ebullición (tributilfosfato), respectivamente. Los autores informan de un rendimiento cuántico de la luminiscencia del 15% a temperatura ambiente para nanopartículas de $\text{YVO}_4\text{:Eu}$.

25 También se mencionan rendimientos cuánticos de la luminiscencia del mismo orden (15%) en G. A. Hebbink y col., *Advanced Materials* 2002, 14, N° 16, páginas 1147-1150, "Lanthanide(III)-doped nanoparticles that emit in the near-infrared", para partículas de LaPO_4 dopadas con Nd^{3+} y Er^{3+} .

Por tanto, hasta la fecha, aún no se han sintetizado partículas no semiconductoras de núcleo/revestimiento.

30 Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar una síntesis para partículas no semiconductoras de núcleo/revestimiento específicas.

35 Además, la presente solicitud se dirige a incrementar el rendimiento cuántico de partículas no semiconductoras luminiscentes homogéneas.

Resumen de la presente invención

Los objetos técnicos anteriores se han resuelto mediante:

40 Nanopartículas luminiscentes que comprenden

(a) un núcleo hecho de una sal metálica luminiscente, opcionalmente dopada, seleccionada entre fosfatos, sulfatos o fluoruros, rodeado por

45 (b) un revestimiento hecho de una sal u óxido de metal capaz de prevenir o reducir la transferencia de energía desde el núcleo después de su excitación electrónica a la superficie de la nanopartícula,

50 así como un procedimiento para la preparación de estas nanopartículas, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de preparación de una primera mezcla que comprende nanopartículas de sulfato, fosfato o fluoruro metálico luminiscentes dopadas en un medio orgánico,

55 la reacción de dicha primera mezcla, una fuente de aniones para que se forme el revestimiento y una segunda mezcla que comprende iones metálicos que forman el revestimiento y un agente de complejación orgánico para dichos iones metálicos a una temperatura de 50 a 350°C hasta que se forme un revestimiento alrededor de dichas nanopartículas luminiscentes.

Figuras

60 La Figura 1 muestra el espectro de fluorescencia de nanopartículas de $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ homogéneas (línea continua) y partículas de núcleo/revestimiento según la presente invención (línea de puntos) en la que se creció un revestimiento de LaPO_4 alrededor de núcleos de $\text{CePO}_4\text{:Tb}$.

65 La Figura 2 muestra los resultados del análisis por TEM (microscopía electrónica de transmisión) de una partícula de núcleo/revestimiento según la invención, específicamente (D) la imagen Hellfeld de una nanopartícula de $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ rodeada por un revestimiento de LaPO_4 (diámetro de 7 nm aproximadamente), (E) la imagen del espectro a una pérdida de energía de 860 eV así como los perfiles a través de la superficie de la partícula (A, C) y del centro (B).

Descripción detallada de la presente invención

I. Nanopartículas luminiscentes

5 Las partículas luminiscentes, en particular las partículas fotoluminiscentes de la presente invención comprenden un núcleo hecho de una sal metálica inorgánica luminiscente, opcionalmente dopada, seleccionada entre fosfatos, sulfatos o fluoruros.

10 La "luminiscencia" caracteriza la propiedad de las nanopartículas reivindicadas de absorber energía (por ejemplo, en forma de fotones, electrones, rayos X, etc.) que a continuación se emite en forma de luz de menor energía. Se debe entender que el término "luminiscente" a lo largo de la descripción y las reivindicaciones también incluye el significado más específico y preferido "fotoluminiscente".

15 Como "fotoluminiscencia" se entiende la capacidad de la sal metálica inorgánica de absorber fotones de una energía específica (por ejemplo, UV, visible) y emitir luz de menor energía (mayores longitudes de onda, por ejemplo, UV, visible, IR) durante un cierto periodo de tiempo. El periodo de emisión de luz se puede corresponder a tiempos de vida del estado excitado de hasta 10^{-7} ó 10^{-8} segundos, que normalmente se denomina fluorescencia, pero también periodos mucho más prolongados. Para los sulfatos, fosfatos o fluoruros dopados con lantánidos, normalmente se observan tiempos de vida del estado excitado del orden de milisegundos (por ejemplo, 1-20 ms).

20 "Dopar" se debe entender en un sentido amplio. El límite superior del dopante que se va a usar debe ser suficientemente bajo para que la luminiscencia generada no se reduzca por el fenómeno de inactivación por concentración. De manera correspondiente, este límite superior depende de factores como las distancias entre los iones metálicos dopantes en la estructura reticular que son específicas de cada material del núcleo. Preferentemente, el material huésped se sustituye por el dopante en una cantidad de hasta el 50% en moles, preferentemente del 0,1 al 45% en moles, por ejemplo, del 0,5 al 40% en moles, o del 1 al 20% en moles.

Según una primera forma de realización de la presente invención, un material del núcleo preferentemente dopado se recubre con sales metálicas no luminiscentes, en particular fosfatos, sulfatos o fluoruros.

30 El material huésped usado para el núcleo no está limitado específicamente. Se puede seleccionar entre sulfatos, fosfatos y fluoruros conocidos dependiendo del dopante a incorporar en la estructura reticular. Puesto que la mayoría de dopantes luminiscentes son iones metálicos di- o trivalentes, se prefiere usar sulfatos, fosfatos o fluoruros de átomos de metales di- o trivalentes no luminiscentes tales como los metales del grupo 2 (metales alcalinotérreos, tales como Mg, Ca, Sr, o Ba), o del grupo 3 (Sc, Y o La) o del grupo 13 (por ejemplo, Al, Ga, In o Tl) o Zn. Cuando se selecciona un material huésped adecuado para un dopante específico, además se debe tener en cuenta, como es sabido en la técnica, que el huésped y el metal dopante preferentemente deberían tener la misma valencia y diámetros iónicos similares o idénticos (por ejemplo, una tolerancia del $\pm 20\%$). Simultáneamente, normalmente se incrementa la compatibilidad del dopante y del metal huésped si éstos son capaces de formar, con un anión específico, cristales del mismo tipo reticular o similar con la misma constante(s) reticular o similar (por ejemplo, una tolerancia del $\pm 20\%$).

45 Los criterios anteriores se pueden cumplir con el Ba y el Sr como metal del material huésped para el núcleo, puesto que estos metales presentan diámetros iónicos que son muy similares a aquellos de los dopantes lantánidos divalentes (+II). Por la misma razón, las sales de La e Y son materiales huésped adecuados para dopantes lantánidos trivalentes (+III).

50 Tampoco hay restricciones específicas respecto al tipo de metal dopante a incorporar, mientras éste sea capaz de convertir los fotones absorbidos en radiación luminiscente. Así, por ejemplo, se pueden usar metales como el Cr, Ag, Cu, Co o Mn (por ejemplo, en combinación con cinc como metal huésped). Entre éstos, el Cr^{3+} y Mn^{2+} son dopantes preferidos para átomos metálicos huésped de los grupos 13 y 2, respectivamente. No obstante se prefiere el dopaje con metales lantánidos puesto que la luminiscencia de los metales lantánidos es particularmente independiente de su entorno reticular. Generalmente, se prefiere el uso de dopantes di- o trivalentes, en particular dopantes lantánidos. Los lantánidos divalentes (estado de oxidación +II) se caracterizan por una absorción relativamente fuerte, pero bandas de emisión relativamente anchas. Por esta razón, convenientemente se pueden usar como sensibilizadores que transfieren la energía a otros metales luminiscentes (por ejemplo, Eu^{2+} a Mn^{2+}). La capacidad de los lantánidos trivalentes (estado de oxidación +III) de emitir luz en forma de bandas relativamente estrechas también los hace dopantes particularmente atractivos para aplicaciones específicas. Estos dopantes se pueden usar en forma de metal dopante solo o en combinación, como se explica posteriormente para algunas combinaciones de lantánidos trivalentes.

60 El ión(es) lantánido dopante se puede seleccionar de manera conveniente entre Ce (elemento número 58), Pr (59), Nd (60), Sm (62), Eu (63), Gd (64), Tb (65), Dy (66), Ho (67), Er (68), Tm (69), o Yb (70). Los dopantes preferidos son el Ce, Nd, Eu, Tb, Dy, Ho, Er e Yb. El Er^{3+} , Nd^{3+} y Ho^{3+} son de interés particular para el área de las telecomunicaciones puesto que emiten entre 1300 y 1600 nm. El Ce se usa preferentemente en combinación con otro material dopante, tal como Nd, Dy o Tb. El Ce es conocido por absorber fuertemente radiación UV con una longitud de onda entre 250 y 300 nm y presenta una banda de luminiscencia bastante ancha alrededor de los 330 nm, dependiendo del entorno reticular (por ejemplo, en una estructura reticular fosfato). Si se usa Ce en combinación con otros dopantes a los cuales se puede transferir la energía absorbida, se pueden generar sistemas luminiscentes muy eficaces. Otra combinación atractiva de metales dopantes es Yb y Er, que es de gran importancia en amplificadores ópticos dopados con Er^{3+} en

los que el Er^{3+} se bombea indirectamente a través del Yb^{3+} que tiene una sección eficaz de absorción 10 veces superior y un máximo más ancho a 980 nm que el Er^{3+} .

Como se ha indicado anteriormente, no sólo es posible usar estas combinaciones de metales lantánidos como dopantes para el núcleo. Es igualmente eficaz emplear como metal huésped aquel ión metálico lantánido (por ejemplo, Ce^{3+} , Yb^{3+}) que tenga una sección eficaz de absorción superior y reemplazar una parte por menores cantidades del otro metal (por ejemplo, Tb^{3+} , Er^{3+}), (por ejemplo, del 0,1 al 40% en moles, preferentemente del 0,5 al 30% en moles). Por esta razón, también se puede usar como material huésped del núcleo sulfatos, fosfatos o fluoruros de lantánidos (por ejemplo, Ce^{3+} , Yb^{3+}).

Según la presente invención, el material de revestimiento, es decir, una sal u óxido de metal, es capaz de prevenir o reducir la transferencia de energía desde el núcleo, en su estado electrónicamente excitado, a la superficie de la partícula de núcleo/revestimiento, en la que se inactivaría. Se cree que estos fenómenos de inactivación, que se observan con núcleos de nanopartículas luminiscentes sin revestimiento, están causados bien por la interacción de centros luminiscentes en la superficie con moléculas del entorno (por ejemplo, disolvente) que se ponen en contacto o se unen a la superficie o bien por estados de la superficie insaturados. En cuanto al último efecto, se asumen valencias libres de átomos de metales superficiales para dar como resultado estados de baja energía a los cuales se puede transferir fácilmente la energía absorbida por átomos metálicos localizados por debajo de la superficie.

El requerimiento para prevenir o reducir la transferencia de energía se puede cumplir siempre con sales u óxidos de metales en los que la distancia energética entre el estado electrónico fundamental y el primer estado electrónicamente excitado es superior a la distancia energética correspondiente del núcleo seleccionado. Bajo estas circunstancias la energía (por ejemplo, UV, visible, IR) absorbida por el núcleo no se puede transmitir al revestimiento, en particular a los átomos metálicos del revestimiento. La localización de la energía conseguida en el núcleo previene así el fenómeno de inactivación superficial e incrementa el rendimiento cuántico. Según la primera forma de realización anteriormente mencionada de la presente invención, la sal u óxido del revestimiento es no luminiscente y así carece de estados electrónicos de baja energía a los cuales se podría transferir la energía desde el núcleo excitado.

Según una segunda forma de realización de la presente invención, el núcleo consta de un sulfato, fosfato o fluoruro de lantánido luminiscente y el revestimiento consta de una sal u óxido de lantánido que es diferente del material del núcleo y que previene o reduce la transferencia de energía desde el núcleo después de su excitación electrónica a la superficie de la nanopartícula. El núcleo y el átomo del metal lantánido se pueden seleccionar convenientemente entre Ce (elemento número 58), Pr (59), Nd (60), Sm (62), Eu (63), Gd (64), Tb (65), Dy (66), Ho (67), Er (68), Tm (69), o Yb (70) siempre que, como se ha explicado anteriormente, las respectivas distancias energéticas entre el estado electrónico fundamental y el primer estado excitado no permitan la transferencia de la energía de excitación desde el núcleo al revestimiento. Preferentemente el núcleo está compuesto por un sulfato, fosfato o fluoruro de Nd y el núcleo está compuesto por una sal u óxido de Gd. Esta combinación de estos átomos metálicos es particularmente atractiva puesto que el revestimiento de Gd no sólo incrementa el rendimiento cuántico del sulfato, fosfato o fluoruro de Nd, sino que también proporciona unas propiedades de contraste en RMN excelentes, que se cree que son el resultado de la localización del Gd en la superficie de las partículas. Las propiedades luminiscentes y de contraste en RMN combinadas hacen esta forma de realización particularmente atractiva para fines diagnósticos.

En cuanto a la constitución química del revestimiento, se puede usar cualquier anión u óxido adecuado mientras sea capaz de crecer sobre las partículas del núcleo junto con el átomo metálico seleccionado.

Los aniones adecuados que forman el revestimiento incluyen, pero no están limitados a, fosfatos, halofosfatos, arsenatos, sulfatos, boratos, aluminatos, galatos, silicatos, germanatos, óxidos, vanadatos, niobatos, tantalatos, wolframatos, molibdatos, alcalihalogenatos, otros haluros, nitruros, sulfuros, selenuros, sulfoselenuros distintos de oxisulfuros. En el documento PCT/DÉ 01/03433 se describen sales metálicas nanoparticuladas de este tipo.

Según la presente invención, el único criterio que gobierna la selección de los átomos metálicos del revestimiento es su falta de capacidad para transmitir la energía de la luminiscencia desde el núcleo excitado a la superficie después de irradiación. Los iones metálicos preferidos que se pueden usar para este propósito son los mismos que se han mencionado anteriormente para el material del núcleo. Incluyen, pero no están limitados a metales del grupo 2 (metales alcalinotérreos, tales como Mg, Ca, Sr o Ba), metales del grupo 3 (tales como Sc, Y o La), cinc, o metales del grupo 13 (tales como Al, Ga, In o Tl). Para incrementar la aptitud del material del revestimiento para crecer sobre la superficie del material del núcleo, además se prefiere, pero no es absolutamente necesario seleccionar como material del revestimiento el mismo sulfato, fosfato o fluoruro metálico que constituye el huésped del núcleo. Si no se cumple este requerimiento, se prefiere que el material huésped del núcleo y el material del revestimiento que pertenezcan al mismo tipo de estructura reticular y presenten constantes reticulares muy similares o idénticas (por ejemplo, una tolerancia del $\pm 20\%$).

Las partículas del núcleo/revestimiento de la presente invención constituyen preferentemente materiales cristalinos. Esto se puede confirmar con patrones de difracción en polvo de rayos X.

La forma de las partículas del núcleo/revestimiento reivindicadas puede ser, por ejemplo, de tipo aguja, elipsoide o esférica, prefiriéndose las dos últimas opciones.

Las nanopartículas del núcleo/revestimiento reivindicadas preferentemente tienen un tamaño medio medido a lo largo de su eje más largo de 1 a 100 nm, más preferentemente de 1 a 50 nm. Incluso son más deseables tamaños medios de un máximo de 30 nm, un máximo de 20 nm, un máximo de 10, por ejemplo de 2 a 8 nm, o incluso más deseable de 4-6 nm. En cada caso, la desviación estándar preferentemente es inferior al 30%, en particular inferior al 10%.

El tamaño y la distribución de las partículas se puede medir según técnicas descritas en profundidad en los artículos ya citados de K. Riwotzki y col. y M. Haase y col., por ejemplo, con electromicrografías de transmisión (TEM).

El grosor medio del revestimiento preferentemente corresponde a, al menos, una o dos monocapas. Un grosor del revestimiento demasiado grande, por otra parte, puede afectar de manera adversa a las propiedades de fotoluminiscencia globales de la partícula del núcleo/revestimiento. Así, un límite superior preferido para el grosor del revestimiento es el diámetro del núcleo, más preferentemente 2/3 del diámetro, incluso más preferentemente 1/2 del diámetro.

II. Síntesis de nanopartículas del núcleo/revestimiento

Las nanopartículas del núcleo/revestimiento de la presente invención descritas anteriormente se sintetizan en un procedimiento según se establece en las reivindicaciones que comprende al menos las siguientes dos etapas:

1. La preparación de una denominada “primera mezcla” que comprende las nanopartículas (núcleos) de sulfato, fosfato o fluoruro metálico luminiscentes, opcionalmente dopadas, en un medio orgánico.

2. hacer reaccionar dicha primera mezcla, una fuente de aniones para el revestimiento que se va a formar, en particular una fuente de fosfato, sulfato o fluoruro, y una “segunda mezcla” que comprende iones metálicos que forman el revestimiento y un agente de complejación orgánico para dichos iones metálicos a una temperatura de 50 a 350°C hasta que se haya formado un revestimiento alrededor de dichas nanopartículas luminiscentes.

II.1 Primera etapa del procedimiento y síntesis de las partículas del núcleo

Las nanopartículas proporcionadas en forma de material del núcleo y que están presentes en la denominada “primera mezcla” se pueden sintetizar según procedimientos conocidos en la técnica. Generalmente, se prefieren técnicas de síntesis en húmedo sobre procedimientos de formación en seco puesto que las primeras permiten un mejor control de los tamaños de partícula. Además, la agregación de las nanopartículas formadas se puede suprimir más fácilmente en técnicas de síntesis en húmedo.

Entre las técnicas de síntesis en húmedo conocidas, se pueden usar procedimientos de sol-gel, la síntesis hidrotérmica, o la síntesis orgánica con agentes de complejación que regulan el crecimiento de los cristales. Además, es posible producir específicamente los fluoruros en una técnica de síntesis descrita en el artículo ya mencionado de J. W. Stouwdam y F. C. J. M. Van Veggel. Por consiguiente, se pueden preparar nanopartículas de LaF_3 y otros fluoruros calentando una disolución de di-n-octadecilditiofosfato de amonio y NaF en etanol/agua. Posteriormente, se añade gota a gota las disoluciones de los nitratos metálicos correspondientes en agua, seguido de la agitación de la disolución durante dos horas a 75°C y el enfriamiento a temperatura ambiente. No obstante, la desventaja de esta técnica es que las partículas generadas aún presentan una distribución de tamaños de partícula relativamente amplia que necesita de unas etapas de purificación posteriores por centrifugación.

La “síntesis hidrotérmica” de fosfatos dopados con lantánidos se describe, por ejemplo, en “Wet-chemical synthesis of doped colloidal nanomaterials: particles and fibres of $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$, $\text{LaPO}_4\text{:Ce}$ and $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ ” de H. Meyssamy y col., *Advanced Materials* (1999), Vol. 11, Nº 10, páginas 840 y siguientes. Como materiales de partida para las nanopartículas del sulfato, fosfato o fluoruro, preferentemente se usan cloruros, nitratos o acetatos metálicos. La reacción se realiza en agua como medio de reacción en un autoclave para mantener presiones elevadas, preferentemente presiones de 10-20 bar durante la reacción.

La síntesis hidrotérmica da como resultado partículas relativamente grandes que a menudo tienen una forma tipo aguja. Además, una distribución de tamaños de partícula relativamente amplia caracteriza normalmente al producto. En el procedimiento anteriormente mencionado por H. Meyssamy y col., el porcentaje de nanopartículas con diámetros inferiores a 25 nm es, por ejemplo, de sólo el 20% aproximadamente. Éstas se pueden aislar mediante etapas de centrifugación posteriores.

Además, es posible producir sulfatos opcionalmente dopados a presión ambiente en un medio orgánico seleccionado entre polioles y sulfóxidos que se cree que regulan el crecimiento de los cristales mediante la actividad de complejación de metales. Esta técnica se denominará en lo sucesivo “síntesis en poliol o sulfóxido”.

Los polioles que se van a usar preferentemente tienen dos o tres grupos hidroxilo y se pueden ejemplificar por el glicerol, etilenglicol, o polietilenglicol, por lo que preferentemente se usa el polietilenglicol de bajo peso molecular (número medio preferido de unidades de etilenglicol de hasta 4). Como sulfóxido se puede usar dimetilsulfóxido (DMSO). Esta técnica de síntesis se emplea preferentemente en la preparación de sulfatos de metales alcalinotérreos, tales como sulfato de magnesio, calcio, estroncio o bario como material huésped dopado.

Las fuentes de átomos metálicos preferidos son los cloruros correspondientes y sus hidratos. Como material de partida para el sulfato, preferentemente se emplean sulfatos de metales alcalinos, sulfatos de amonio o sulfatos con un catión orgánico. Los hidrogenosulfatos correspondientes son igualmente adecuados.

5 El catión orgánico se selecciona preferentemente entre sustancias alifáticas, aromáticas y alifáticas/aromáticas que contienen N básicos que tienen preferentemente entre 4 y 30, preferentemente entre 4 y 20 átomos de carbono. Los cationes adecuados suponen, por ejemplo,

10 • de amonio o fosfonio cuaternario en los que los cuatro sustituyentes se pueden seleccionar independientemente entre alquilos que tienen preferentemente entre 1 y 10 átomos de carbono (preferentemente de 1 a 5) o bencilo, o

• bases aromáticas protonadas, tales como hidracina, amantadina, piridina o colidina.

15 En consecuencia, se pueden producir nanopartículas de sulfato a partir de materiales de partida tales como hidrogenosulfato de tetrabutilamonio, sulfato de tetrametilamonio, sulfato de bis-tetrabutilamonio, o hidrogenosulfato de trietilamonio. Otros materiales de partida adecuados son hidrogenosulfato de amonio, sulfato de amonio, hidrogenosulfatos de metales alcalinos, sulfatos de amantadina, sulfato de etilendiamonio y sulfato de hidracinio.

20 Para dopar el material huésped sulfato, se pueden usar nitratos o haluros del dopante correspondiente, en particular el cloruro metálico correspondiente.

25 Si los hidrogenosulfatos están contenidos en el material de partida, preferentemente se añaden al medio de reacción bases orgánicas, tales como imidazol, como secuestradores de ácidos. La reacción se lleva a cabo preferentemente a temperaturas entre 50 y 240°C, por lo que se prefiere el intervalo de menor temperatura de entre 50 y 100°C para el glicerol y son más adecuadas temperaturas superiores en el intervalo de 160 a 240°C, en particular de 160 a 180°C para los otros disolventes poliol o sulfóxido. Las partículas obtenidas tienen un diámetro medio del orden de 0,2 a 50 nm y se dispersan fácilmente en medios acuosos.

30 Los núcleos de nanopartículas obtenidos mediante procedimientos de sol-gel, la síntesis hidrotérmica o la denominada “síntesis en poliol o sulfóxido” a veces no son dispersables en el medio orgánico que se va a usar en la primera etapa del procedimiento reivindicado, especialmente si el medio de reacción para el núcleo y el procedimiento de la invención (síntesis del revestimiento), respectivamente, difieren considerablemente en términos de polaridad. Por esta razón, puede volverse necesario someter a las nanopartículas a un tratamiento posterior con un compuesto orgánico polar adecuado, para incrementar su capacidad de dispersión. Preferentemente, este tratamiento posterior se lleva a cabo con el mismo medio orgánico que se usará en la síntesis del revestimiento o en un medio orgánico de polaridad similar.

35 Si por ejemplo la síntesis del revestimiento se tiene que llevar a cabo en un medio que contiene N o P, el tratamiento posterior puede suponer de manera conveniente someter a las partículas obtenidas en los procedimientos de sol-gel, la síntesis hidrotérmica o la denominada “síntesis en poliol o sulfóxido” a un tratamiento posterior con un medio que contiene N o P.

45 Este tratamiento posterior supone el calentamiento de las nanopartículas en el compuesto orgánico correspondiente. Tiene el efecto de que el agua, u otros restos hidrófilos unidos a la superficie de la nanopartícula son reemplazados por el compuesto orgánico polar. Por las razones dadas anteriormente, el compuesto orgánico polar se selecciona preferentemente entre agentes de complejación que contienen N o P para iones metálicos como se describirá en profundidad a continuación en el contexto de la “síntesis orgánica” y la segunda etapa del procedimiento. No obstante, también se pueden usar otros compuestos orgánicos polares funcionalizados.

50 Este tratamiento posterior no es necesario para sulfatos, como se produce en la síntesis en “poliol o sulfóxido”, si las posteriores etapas de fabricación se llevan a cabo en polioles y/o sulfóxidos.

55 Según una técnica adicional y preferida, en lo sucesivo denominada “síntesis orgánica”, el procedimiento para la preparación de los núcleos de nanopartícula luminiscentes comprende las etapas de:

a) la reacción, en un medio de reacción orgánico que comprende al menos un agente de complejación metálico, y opcionalmente al menos un disolvente adicional, una fuente de metal soluble o dispersable en el medio de reacción y una fuente de fosfato, sulfato o fluoruro soluble o dispersable en el medio de reacción,

60 b) opcionalmente la retirada del medio de reacción del fosfato, sulfato o fluoruro metálico nanoparticulado así formado, y

c) opcionalmente la recuperación de la sal nanoparticulada.

65 Como “medio orgánico” se entiende disolventes orgánicos que, aparte de trazas inevitables, no contienen agua. El punto de ebullición de este medio orgánico preferentemente es superior a las temperaturas de reacción dadas a continuación. Por ejemplo, está entre 150 y 400°C, preferentemente por encima de 180°C, en particular por encima de 210°C (a presión ambiente).

Dependiendo de la susceptibilidad a la oxidación de la fuente de metal, se prefiere llevar a cabo la reacción en un gas inerte tal como nitrógeno o argón.

Respecto al grado de pureza de los materiales de partida, es recomendable el uso de sales metálicas con una pureza de al menos el 99,9%. Todos los reactivos y los disolventes usados preferentemente están exentos de agua y/o se secan antes de su uso. No obstante, los cloruros metálicos que se emplean frecuentemente en forma de hidratos preferentemente no se deberían someter a un proceso de secado prolongado puesto que esto puede potenciar la formación de oxiclорuros insolubles en el medio de reacción.

La reacción se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 50 a 350°C, por ejemplo de 120 a 320°C, en particular de 180 a 290°C. Una persona experta puede determinar fácilmente una temperatura adecuada controlando la reacción de los reactivos a temperaturas incrementadas gradualmente, determinando así la temperatura mínima de síntesis a la cual transcurre la reacción con velocidad suficiente. Para este propósito las nanopartículas se pueden precipitar, por ejemplo, a partir de muestras del medio de reacción que permite el estudio del crecimiento de la partícula con tiempos de reacción crecientes.

Los tiempos de reacción adecuados se pueden determinar de la misma manera y preferentemente abarcan entre 10 min y 48 horas, en particular entre 30 min y 20 horas.

Después de que se haya completado la reacción, la mezcla de reacción se puede enfriar a temperatura ambiente. Si las nanopartículas aún no han precipitado completamente durante la reacción o después del enfriamiento, es posible añadir metanol al medio de reacción o viceversa para obtener los máximos rendimientos.

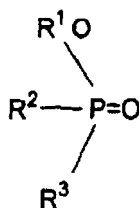
Sin estar limitado por la teoría, se cree que el agente de complejación metálico usado en la "síntesis orgánica" se coordina con átomos metálicos de la superficie de las nanopartículas formadas y así termina su crecimiento después de que los materiales de partida hayan reaccionado. Se cree que este agente de complejación metálico permanece unido a la superficie de la partícula y de esta manera previene o reduce los procesos de aglomeración y de intercambio del tipo maduración de Oswald entre las partículas. Así la síntesis orgánica da lugar a partículas bastante pequeñas en las que el diámetro medio medido en el eje más largo es preferentemente de 1-10 nm, en particular de 2-8 nm, por ejemplo de 4-6 nm con unas distribuciones del tamaño estrechas (desviación estándar < 30%, en particular < 10%). El agente de complejación metálico se caracteriza por la presencia de un grupo polar capaz de coordinar el ión metálico y al menos una segunda fracción de la molécula (menos polar, preferentemente hidrófoba), por ejemplo, una fracción alifática, aromática/alifática, o puramente aromática de la molécula que tiene preferentemente de 4 a 20, en particular de 6 a 14 átomos de carbono.

El agente de complejación metálico es preferentemente un compuesto orgánico de fósforo o una amina mono- o di-sustituida.

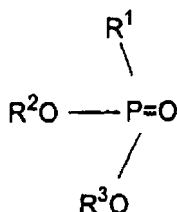
Entre estas últimas, las formas de realización más preferidas son mono- o dialquilaminas en las que el resto alquilo preferentemente tiene entre 4 y 20, en particular 6 y 14 átomos de carbono, tal como dodecilamina o bis(etilhexil) amina.

En cuanto a los compuestos orgánicos de fósforo, se prefiere el uso de al menos una de las siguientes sustancias:

a) ésteres del ácido fosfónico

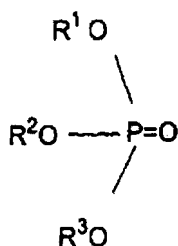


b) diésteres del ácido fosfónico

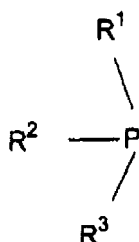


ES 2 283 674 T3

c) triésteres del ácido fosfórico, más preferentemente trialquilfosfatos tales como tributilfosfato o tris(etilhexil) fosfato,

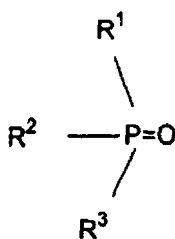


d) trialquilfosfinas, tales como trioctilfosfina (TOP),



o

e) óxidos de trialquilfosfinas, tales como óxido de trioctilfosfina (TOPO)



en las que R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan independientemente entre restos alifáticos (preferentemente alquilo), alifáticos/aromáticos o aromáticos, lineales o ramificados, que tienen entre 4 y 20, más preferentemente entre 4 y 14, en particular entre 4 y 10 átomos de carbono. Los restos aromáticos se pueden ejemplificar con fenilo y los restos alifáticos/aromáticos con tolilo, xililo o bencilo.

El uso de los compuestos orgánicos de fósforo (a) a (c) y (e), en particular (a) a (c) es particularmente preferido.

El agente de complejación metálico puede ser el único disolvente en el medio de reacción orgánico. Se usa preferentemente en una cantidad de al menos 10 mol en relación a la cantidad molar del átomo(s) metálico usado como fuente de metal, si representa el único disolvente. Un límite superior preferido es de 1000 mol aproximadamente.

Dependiendo de la elección del agente de complejación metálico y, en particular, de la longitud de la fracción hidrófoba de la molécula, puede ser inconveniente el uso de cantidades mayores puesto que puede impedir una precipitación completa de las nanopartículas formadas.

Por tanto, se prefiere usar adicionalmente “al menos un disolvente adicional”. En esta forma de realización, el agente de complejación metálico (“primer disolvente”) se usa preferentemente en una cantidad molar inferior a 10 mol, más preferentemente de 0,9 a 6 mol, en relación a un mol de los iones metálicos (usados como fuente de metal). La cantidad del “disolvente(s) adicional” está preferentemente entre 5 y 100 mol, en relación a un mol de átomos metálicos (usados como fuente de metal).

El “disolvente(s) adicional” debería ser miscible con el agente de complejación metálico y tener un punto de ebullición por encima de la temperatura mínima de síntesis, preferentemente un punto de ebullición por encima de 150°C, más preferentemente por encima de 180°C, lo más preferentemente por encima de 210°C. Puntos de ebullición por encima de 400°C pueden ser no deseables.

ES 2 283 674 T3

El “disolvente(s) adicional” puede estar basado en hidrocarburos o tener al menos un grupo polar. Se prefiere el uso de este último, si en los materiales de partida de la sal metálica está presente agua de cristalización y dicho agua se debe reemplazar por un disolvente que sea capaz de coordinarse al metal. El “disolvente(s) adicional” se selecciona preferentemente entre

• disolventes que tienen al menos una función éter; en particular dialquiléteres que tienen entre 5 y 10 átomos de carbono por grupo alquilo, tales como dipentiléter, dihexiléter, diheptiléter, dioctiléter, o diisoamiléter; diariléter o diaralquiléter, que tiene en total entre 12 y 18 átomos de carbono, tal como difeniléter o dibenciléter; o dialquiléter de mono- o polietilenglicol (PEG) (en el que cada alquilo tiene preferentemente entre 1 y 4 átomos de carbono y el número medio de unidades de PEG es de preferentemente hasta 10), tal como dibutiléter de dietilenglicol, dibutiléter de trietilenglicol, y/o dimetiléter de tetraetilenglicol;

• alcanos ramificados o no ramificados que tienen preferentemente entre 10 y 18 átomos de carbono, en particular entre 12 y 16 átomos de carbono, tal como dodecano o hexadecano; y/o

• una base orgánica de elevado punto de ebullición, preferentemente una base alifática que contiene N, más preferentemente una amina trisustituída, en particular compuestos de trialquilamina que tienen entre 5 y 10 átomos de carbono por grupo alquilo, tal como trioctilamina o tris(2-etilhexil)amina o una base aromática que contiene N que tiene preferentemente entre 3 y 20 átomos de carbono, tal como imidazol.

Estos disolventes también se pueden usar en combinación. La base orgánica de elevado punto de ebullición puede servir no sólo como disolvente, sino que también puede funcionar como secuestrador de ácidos. Por ejemplo, si se emplea un ácido como fuente de iones, tal como ácido fosfórico, entonces se prefiere usar la base en una cantidad aproximadamente equimolar (por ejemplo, de 0,6 a 1,4 mol aproximadamente) respecto al átomo(s) de hidrógeno del ácido.

La “fuente de cationes” se puede seleccionar entre cualquier sal metálica adecuada (suficientemente reactiva) y es preferentemente un cloruro metálico, un alcóxido metálico (en el que el alcóxido tiene preferentemente entre 1 y 6 átomos de carbono, en particular entre 1 y 4 átomos de carbono), un nitrato metálico o un acetato metálico. El uso de cloruros metálicos es particularmente preferido. También se pueden usar sales metálicas hidratadas. No obstante, se prefiere eliminar el agua de cristalización antes de la reacción.

La “fuente de aniones” se selecciona preferentemente entre

a. Ácido sulfúrico, ácido fosfórico o HF

b. Sales fosfato, sulfato o fluoruro que son solubles o al menos dispersables en la mezcla de síntesis, en particular sales que tienen un catión orgánico o sales de metales alcalinos.

Como opción b, el catión se selecciona preferentemente entre sustancias alifáticas, aromáticas y alifáticas/aromáticas que contienen N básicos que tienen preferentemente entre 4 y 30, preferentemente entre 4 y 20 átomos de carbono. Los cationes adecuados incluyen, por ejemplo, amonio o fosfonio cuaternario como se ha descrito anteriormente o bases aromáticas protonadas, tales como piridina o colidina. Para la preparación de nanopartículas de fosfato, se puede usar como fuente de aniones dihidrogenofosfato de tetrabutilamonio, dihidrogenofosfato de tetrametilamonio, o dihidrogenofosfato de trietilamonio. En consecuencia, se pueden producir nanopartículas de sulfato a partir de materiales de partida tales como hidrogenosulfato de tetrabutilamonio, hidrogenosulfato de tetrametilamonio, sulfato de bis-tetrabutilamonio, o hidrogenosulfato de trietilamonio. Para la preparación de nanopartículas con aniones que contienen flúor, se puede usar trifluorhidrato de trietilamina, fluoruro de tetrabutilamonio, hidrogenodifluoruro de tetrabutilamonio, fluorhidrato de dodecilamina o los menos solubles fluorhidrato de piridina, o fluorhidrato de colidina.

Si el ión metálico (fuente de cationes) se disuelve demasiado lentamente en el medio orgánico, se prefiere disolverlo en un alcohol inferior, preferentemente metanol, antes de la adición del agente de complejación metálico y el disolvente de reacción. A continuación el metanol y el agua de cristalización se retiraron por destilación y secado, antes de que se añadan reactivos adicionales.

Según el procedimiento reivindicado, las nanopartículas obtenibles según una de las técnicas de síntesis anteriores se proporcionan como una dispersión en un medio orgánico (denominado “primera mezcla”).

El medio orgánico está basado preferentemente en uno o más disolventes polares con un punto de ebullición superior a 120°C, en particular superior a 180°C, pero inferior a 400°C. Preferentemente se selecciona entre “agentes de complejación metálicos”, en particular dichas mono- o dialquilaminas en las que los restos alquilo tienen entre 4 y 20 átomos de carbono, compuestos orgánicos de fósforo, polioles y sulfóxidos. Preferentemente, el medio orgánico contiene el agente de complejación metálico y opcionalmente “al menos un disolvente adicional” descrito en el contexto de la síntesis orgánica.

En consecuencia, es posible y se prefiere emplear nanopartículas producidas en una síntesis “orgánica” o en “poliol o sulfóxido” en la primera etapa del procedimiento reivindicado sin aislar las mismas.

Nótese que el medio orgánico sirve como medio de dispersión para los núcleos de las nanopartículas. Así, debido a la capacidad del medio orgánico para coordinarse con el átomo metálico, las nanopartículas se mantienen en su estado coloidal (no disuelto) antes de que pueda crecer un revestimiento sobre ellas.

II.2. Segunda etapa del procedimiento

En la segunda etapa

- la primera mezcla descrita anteriormente,

- una fuente de aniones para el revestimiento que se va a formar, en particular una fuente de fosfato, sulfato o fluoruro, y

- una denominada “segunda mezcla” que comprende iones metálicos que forman el revestimiento (y sus contraiones) y un agente de complejación orgánico para dichos iones metálicos

se hacen reaccionar a una temperatura de 50 a 350°C hasta que se haya formado un revestimiento alrededor de dichas nanopartículas luminiscentes.

Generalmente, se prefiere mantener separadas la fuente de aniones y la primera mezcla para evitar una reacción prematura.

La segunda etapa del procedimiento se puede llevar a cabo según las siguientes tres formas de realización (A), (B) y (C):

El procedimiento (A) comprende las etapas de

preparar una primera mezcla que comprende nanopartículas de sulfato, fosfato o fluoruro metálico luminiscentes opcionalmente dopadas, en un medio orgánico,

calentar dicha primera mezcla a una temperatura de 50 a 350°C,

añadir a dicha primera mezcla a esta temperatura, gota a gota y por separado, una fuente de aniones para el revestimiento que se va a formar y una segunda mezcla que comprende iones metálicos que forman el revestimiento y un agente de complejación orgánico para dichos iones metálicos, y

hacer reaccionar la mezcla resultante a esta temperatura hasta que se haya formado un revestimiento alrededor de dichas nanopartículas luminiscentes.

La adición separada, pero simultánea, de la fuente de aniones y la segunda mezcla, por ejemplo, por medio de dos embudos de adición reduce la concentración de materiales de partida activos para el revestimiento y así incrementa la selectividad de la reacción disminuyendo el crecimiento independiente de las partículas de los materiales de partida para el revestimiento.

El procedimiento (B) comprende las etapas de

preparar una primera mezcla que comprende nanopartículas de sulfato, fosfato o fluoruro metálico luminiscentes opcionalmente dopadas, en un medio orgánico,

añadir una fuente de aniones que forman el revestimiento a dicha primera mezcla,

calentar la mezcla resultante a una temperatura de 50 a 350°C,

añadirle gota a gota una segunda mezcla que comprende iones metálicos que forman el revestimiento y un agente de complejación orgánico para dichos iones metálicos, y

hacer reaccionar la mezcla resultante a esta temperatura hasta que se haya formado un revestimiento alrededor de dichas nanopartículas luminiscentes.

El procedimiento (A) y (B) tienden a formar partículas más uniformes, que además contienen un menor porcentaje de partículas de materiales que forman el revestimiento que crecen independientemente.

El procedimiento (C) comprende las etapas de

preparar una primera mezcla que comprende nanopartículas de sulfato, fosfato o fluoruro metálico luminiscentes opcionalmente dopadas, en un medio orgánico,

ES 2 283 674 T3

combinar dicha primera mezcla, una fuente de aniones para el revestimiento que se va a formar y una segunda mezcla que comprende los iones metálicos que forman el revestimiento y un agente de complejación orgánico para dichos iones metálicos, preferentemente añadiendo dicha primera mezcla y dicha fuente de aniones a dicha segunda mezcla, y

calentar la mezcla resultante a una temperatura de 50 a 350°C hasta que se haya formado un revestimiento alrededor de dichas nanopartículas luminiscentes.

Sorprendentemente, se encontró que no es absolutamente necesaria una adición gradual, por ejemplo gota a gota, de los materiales de partida. Aunque, según el procedimiento (C), los materiales de partida se pueden combinar mezclando las fracciones completas, el material del núcleo/revestimiento deseado se forma con una alta selectividad y poco crecimiento independiente de las partículas. Así, el procedimiento (C) se maneja más fácilmente que los procedimientos (A) y (B).

Si no se indica otra cosa, las siguientes formas de realización preferidas se aplican a los tres procedimientos (A), (B) y (C).

Como fuente de iones metálicos se puede usar cualquier sal metálica suficientemente reactiva, preferentemente cloruros o alcóxidos del ión metálico del revestimiento. El grupo alcóxido tiene preferentemente entre 1 y 4 átomos de carbono.

Se puede usar cualquier fuente de aniones adecuada mientras sea capaz de formar un revestimiento alrededor de las partículas del núcleo proporcionadas en la primera etapa.

Los aniones adecuados que forman el revestimiento incluyen, pero no están limitados a, fosfatos, halofosfatos, arsenatos, sulfatos, boratos, aluminatos, galatos, silicatos, germanatos, óxidos, vanadatos, niobatos, tantalatos, wolframatos, molibdatos, alcalihalogenatos, otros haluros, nitruros, sulfuros, selenuros, sulfoselenuros distintos de oxisulfuros.

Para la formación del revestimiento se prefiere el uso de aniones que reaccionan de manera conveniente en un medio orgánico en condiciones similares o idénticas a aquellas descritas en el documento PCT/DE 01/03433. Los ejemplos incluyen silicatos, boratos, arsenatos, sulfuros, sulfatos, fosfatos, y fluoruros, en particular sulfatos, fosfatos y fluoruros. Este documento también enseña qué fuentes de aniones se pueden usar para generar el material nanoparticulado correspondiente.

En cuanto a una fuente de fosfato, sulfato o fluoruro adecuada, también se hace referencia a fuentes de aniones descritas anteriormente para la primera etapa del procedimiento reivindicado, en particular aquellas empleadas en la síntesis en “poliol o sulfóxido” y/u “orgánica”.

La fuente de aniones se añade preferentemente en forma de dispersión o disolución fina en al menos uno de los disolventes descritos para la síntesis en “poliol o sulfóxido” u “orgánica”.

La fuente de aniones, en particular la fuente de fosfato, fluoruro o sulfato se usa preferentemente en cantidades de 0,75 a 3 mol, en particular de 0,75 a 2, en relación a la cantidad molar estequiométricamente necesaria para reaccionar con todos los átomos metálicos añadidos que forman el revestimiento. Con sales binarias (AB) la relación B (anión) a A (metal) abarca así entre 0,75:1 y 2:1.

Las fuentes de fosfato y fluoruro, tales como ácido fosfórico o HF, se emplean preferentemente en cantidades en exceso en la síntesis “orgánica” del núcleo o de las partículas del núcleo/revestimiento hechas a partir de fosfato o fluoruro. La cantidad molar en exceso es preferentemente al menos 1,05 mol, más preferentemente de 1,1 a 2 mol, en particular de 1,2 a 1,6 en relación a la cantidad molar estequiométricamente necesaria.

De manera similar se prefiere usar fuentes de sulfato, tales como sales de (hidrógeno) sulfato de amonio cuaternario en cantidades en exceso en la síntesis en “poliol o sulfóxido” del núcleo de sulfato o de las partículas del núcleo/revestimiento. La cantidad molar en exceso es preferentemente al menos 1,05 mol, más preferentemente de 1,1 a 3 mol, en particular de 1,2 a 2 en relación a la cantidad molar estequiométricamente necesaria.

El agente de complejación orgánico contenido en la segunda mezcla también se puede seleccionar entre los agentes de complejación orgánicos explicados anteriormente en el contexto de la síntesis orgánica de nanopartículas o los disolventes descritos para la “síntesis en poliol o sulfóxido”.

Generalmente, es deseable mantener la concentración efectiva de los iones que forman el revestimiento tan baja como sea posible. De acuerdo con la presente invención, esto se consigue mediante el uso de un agente de complejación metálico. Sin estar limitado por la teoría, se cree que sólo una pequeña concentración de iónicos metálicos (no complejados) reactivos favorece el crecimiento del revestimiento respecto a la formación independiente de nuevas partículas.

Según una forma de realización preferida, el medio orgánico usado para la primera mezcla y el agente de complejación que está presente en la segunda mezcla representan el mismo compuesto orgánico polar, por ejemplo, uno de los compuestos orgánicos de fósforo, aminas mono/di-sustituidas, polioles o sulfóxidos mencionados anteriormente.

Además, también se prefiere usar el “al menos un disolvente adicional” anteriormente mencionado en la misma relación al agente de complejación orgánico. Esto permite el uso de cantidades inferiores del agente de complejación metálico como si constituyera el único disolvente. Entonces la relación molar del agente de complejación metálico y los iones metálicos que forman el revestimiento es de nuevo preferentemente de 0,9:1 a 6:1.

Si la fuente de aniones para el material del revestimiento posee átomos de hidrógeno ácidos, se prefiere usar las bases descritas anteriormente. Por ejemplo, la base orgánica con elevado punto de ebullición descrita anteriormente (por ejemplo, triálquilamina) se usa preferentemente como secuestrador de ácidos para fuentes de aniones como el ácido fosfórico o el HF en las condiciones descritas. Según el procedimiento (A) o (B), la base se añade preferentemente como principio de la “segunda mezcla” que comprende la fuente de metal y el agente de complejación.

La cantidad total de disolvente(s), incluyendo el agente de complejación metálico se puede determinar fácilmente por alguien experto en la materia, puesto que generalmente se prefiere disolver o dispersar homogéneamente todos los materiales de partida. En el procedimiento (A) y (B), se prefiere usar aproximadamente las mismas cantidades de disolventes para disolver la fuente de aniones y la fuente de metal (segunda mezcla).

Hablando de manera general, la reacción puede transcurrir en las mismas condiciones o en condiciones similares a las descritas anteriormente bajo el título II.1 para la síntesis en “poliol o sulfóxido” u “orgánica”, si no se indica otra cosa. Esto también se aplica al uso de gases inertes protectores y al secado de los reactivos.

La cantidad de núcleos nanopartículas a combinar con el resto de materiales de partida no está limitada específicamente y depende principalmente del grosor pretendido del revestimiento.

Según el procedimiento de la presente invención, el medio de reacción se calienta a una temperatura de entre 50 y 350°C, en particular de 120 a 320°C hasta que se haya formado un revestimiento alrededor de los núcleos de nanopartículas luminiscentes preparados en la primera etapa del procedimiento.

La reacción se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de entre 160 y 240°C, en particular de 180 a 220°C para los fluoruros y fosfatos, y de 160 a 180°C para los sulfatos. La formación de los revestimientos de sulfato en glicerol también puede permitir temperaturas mucho más bajas (por ejemplo, de 50 a 100°C). Una persona experta puede determinar fácilmente una temperatura adecuada controlando el crecimiento del revestimiento a temperaturas incrementadas gradualmente, determinando así la temperatura mínima de síntesis a la cual transcurre la reacción con velocidad suficiente, pero sin reacciones secundarias no deseadas, como la formación de nuevas partículas a partir de los materiales de partida empleados para el revestimiento.

En aquellos procedimientos (A y B) en los que los materiales de partida se añaden gota a gota, el tiempo de adición abarca preferentemente entre 0,5 y 10 horas, en particular entre 1 y 5 horas.

Los tiempos de reacción preferidos abarcan entre 30 min y 48 horas, en particular entre 1 hora y 20 horas, específicamente entre 1,5 y 16 horas. De nuevo, controlando la reacción, por ejemplo precipitando las nanopartículas procedentes de muestras tomadas del medio de reacción y estudiando la distribución del tamaño de partícula en micrografías de TEM, permite la determinación de un tiempo de reacción adecuado. La reacción se debe detener, por ejemplo, enfriando, tan pronto como se observe la maduración de Oswald, es decir, cuando las partículas más grandes comiencen a crecer a expensas de las partículas más pequeñas.

Después de completar la reacción, el medio de reacción se enfría a temperatura ambiente. Esto ya mejora la precipitación de las nanopartículas del núcleo/revestimiento formadas. Si la precipitación es incompleta, la adición de disolventes precipitantes (por ejemplo, metanol) al medio de reacción o viceversa permite una recuperación completa del producto de reacción. Alternativamente, es posible destilar el exceso de disolventes orgánicos, incluyendo el agente de complejación orgánico o llevar a cabo una ultrafiltración a través de membranas con un tamaño de poro preferido correspondiente a valores en Dalton del orden de 5000 a 10.000. Estos valores corresponden a un límite de 3 nm aproximadamente, que en muchos casos es suficientemente grande para permitir el paso del disolvente y suficientemente pequeño para prevenir la penetración y pérdida de nanopartículas. Normalmente, es necesaria una presión de 2 a 5 bar para el intercambio de los disolventes en las celdas de ultrafiltración correspondientes.

Además, se prefiere lavar las nanopartículas obtenidas, por ejemplo, con metanol, etanol o isopropanol.

De las formas indicadas a continuación, se puede confirmar que realmente ha tenido lugar el crecimiento del revestimiento.

Una opción supone el control continuo de la reacción precipitando pequeñas muestras y analizando su distribución del tamaño de partícula, por ejemplo, en micrografías de TEM. Las muestras sacadas de esta manera mostrarán si se ha producido el crecimiento del revestimiento a lo largo de todo el tiempo de reacción o también se puede observar la

formación independiente de partículas más pequeñas. El análisis por EDX (análisis por dispersión de energía de rayos X) puede probar la composición total de las nanopartículas. La espectroscopia XPS puede proporcionar información adicional respecto a la distribución de la composición desde las porciones externas a las porciones internas de las partículas, si la XPS se lleva a cabo a diferentes energías de excitación. Además, los rendimientos cuánticos de las partículas del núcleo/revestimiento se pueden distinguir fácilmente de las nanopartículas del núcleo empleadas en la reacción.

Si se ha crecido un revestimiento de material no luminiscente alrededor de un núcleo de nanopartícula luminiscente, opcionalmente dopado, el rendimiento cuántico de este último se incrementará. Esto se puede sacar de la Figura 1 que muestra el espectro de fluorescencia de nanopartículas de $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ homogéneas (línea continua) y partículas del núcleo/revestimiento según la presente invención (línea de puntos) en la que se crece un revestimiento de LaPO_4 alrededor de núcleos de $\text{CePO}_4\text{:Tb}$. Ambos espectros se midieron a la misma densidad óptica ($10^{-3}\%$ en peso) en i-propanol ($\lambda_{\text{exc}} = 274 \text{ nm}$).

De la Figura 1 se puede observar que la intensidad de fluorescencia de los núcleos de $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ se incrementó considerablemente recubriéndolos con el revestimiento de LaPO_4 .

III. Uso de partículas del núcleo/revestimiento

Las partículas del núcleo/revestimiento reivindicadas se pueden usar para diversos dispositivos y productos industriales en los que la fotoluminiscencia es de interés.

Para este propósito normalmente se preparan en un medio sólido o fluido en forma de dispersión.

Los medios fluidos adecuados comprenden, por ejemplo, un medio en dispersión acuoso u orgánico, una composición de recubrimiento, una tinta o un colorante, una composición polimérica, o un aerosol. Los medios de dispersión orgánicos adecuados incluyen, pero no están limitados a, tolueno, xileno, CHCl_3 o CH_2Cl_2 .

La síntesis con agentes de complejación/medios que contienen N o P, como se ha descrito anteriormente, asegura una capacidad de dispersión sencilla de las partículas del núcleo/revestimiento según la presente invención en medios orgánicos.

La preparación de una dispersión acuosa puede requerir un tratamiento posterior en el que los restos de materiales orgánicos usados en la síntesis son reemplazados por disolventes que tienen una función que se une a la superficie de las partículas y una fracción hidrófila en la molécula que asegura la compatibilidad necesaria en agua, opcionalmente en combinación con disolventes miscibles en agua.

El medio de dispersión sólido se puede seleccionar entre un recubrimiento, una tinta o colorante, una composición polimérica, en particular una película polimérica.

Las nanopartículas como tales, o normalmente un medio fluido o sólido que las contiene, se pueden usar, por ejemplo, para la generación de luz, la impresión o el marcaje de artículos y materiales

Tales aplicaciones comprenden, por ejemplo, diodos emisores de luz, pantallas, dispositivos optoelectrónicos, por ejemplo, amplificadores con dimensiones nanométricas y fuentes de luz en láseres de umbral cero. También se pueden usar como tintas en dispositivos de impresión que es de gran interés en el marcaje de seguridad de documentos o billetes.

IV. Ejemplos

Ejemplo 1

Núcleos de nanopartículas de $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ que tienen un revestimiento de LaPO_4

En un matraz de fondo redondo de 100 ml provisto con un condensador de reflujo de alto rendimiento, una sonda de temperatura y una manta calefactora, se disolvieron 2,79 g (7,5 mmol) de $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ y 0,934 g (2,5 mmol) de $\text{TbCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ en 10 ml de metanol aproximadamente, seguido de la adición a la disolución de 10,9 ml (40 mmol) de tributilfosfato. Como etapa siguiente, el metanol se retiró a vacío a una temperatura de 20 a 30°C. A continuación, se añadió 30 ml de difeniléter y el resto de principios volátiles, principalmente el agua de cristalización, se destilaron a vacío a 80°C.

En un segundo matraz, se disolvió ácido orto-fosfórico seco (20 mmol) en 10 ml de dimetiléter de tetraetilenglicol.

Se añadieron 10,2 ml (30 mmol) de trihexilamina y 7,0 ml (14 mmol de ácido fosfórico) de disolución de ácido orto-fosfórico/dimetiléter de tetraetilenglicol a la disolución de $\text{CeCl}_3/\text{TbCl}_3$ anterior, seguido del calentamiento a 200°C durante 24 horas a temperatura de reflujo. Después de este periodo de tiempo, se obtuvo una dispersión clara ("primera mezcla") de nanopartículas de $\text{CePO}_4\text{:Tb}$.

En un segundo matraz de fondo redondo de 100 ml provisto con un condensador de reflujo de alto rendimiento, una sonda de temperatura y una manta calefactora, se disolvieron 3,71 g de $\text{LaCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ (10 mmol) en 10 ml de metanol aproximadamente, seguido de la adición a la disolución resultante de 10,9 ml de tributilfosfato (40 mmol). Como etapa siguiente, el metanol se retiró a temperatura ambiente a vacío. A continuación se añadió 30 ml de difeniléter a la disolución resultante y el resto de componentes volátiles, principalmente el agua de cristalización se retiraron a 80°C aproximadamente a vacío para obtener la denominada “segunda mezcla”.

Se añadieron 13,1 ml (30 mmol) de trihexilamina, 7 ml (14 mmol de ácido fosfórico) de disolución de ácido *orto*-fosfórico/dimetiléter de tetraetilenglicol y 14,5 ml de dispersión de $\text{CePO}_4\cdot\text{Tb}$ (enfriada a 20-30°C.) a la disolución anterior de LaCl_3 (“segunda mezcla”) que a continuación se calentó a 200°C durante 16 horas.

Para tratar la mezcla de reacción, primero se destiló el difeniléter a vacío de 80 a 150°C, seguido de la adición al resto de 200 ml de etanol aproximadamente para precipitar las nanopartículas. El precipitado se centrifugó (5500 rpm), se lavó con metanol y se secó.

Las partículas del núcleo/revestimiento obtenidas tienen un diámetro medio a lo largo de su eje más largo de 7 nm aproximadamente determinado por micrografías de TEM.

Su espectro de fotoluminiscencia se muestra en la Figura 1. A partir de los datos espectrales, se calculó un rendimiento cuántico del 91%.

Además, se llevó a cabo el siguiente análisis espectroscópico con las partículas del núcleo/revestimiento obtenidas. Para este propósito las partículas se montaron sobre una película de carbono provista de agujeros y se estudiaron en un microscopio Philips CM300UT.

a) La EELS (espectroscopia por pérdida de energía electrónica) mostró que la composición química media de los cationes era $\text{Ce/La} = 0,34 \pm 0,05$, $\text{Tb/La} = 0,12 \pm 0,03$ que significa que $\text{La/Ce} = 3,0 \pm 0,4$ y $\text{Ce/Tb} = 2,8 \pm 0,8$, este último valor que corresponde aproximadamente a la relación molar de Ce/Tb (3,14/1) usada.

b) La HREM (microscopia electrónica de alta resolución) confirmó la cristalinidad de las partículas del núcleo/revestimiento obtenidas.

c) Además, se tomó una imagen Hellfeld con un ligero desenfoque a una velocidad de barrido de 0,48 nm/punto de imagen para cubrir también partículas más pequeñas. El análisis de esta imagen mostró que la clase de partículas mayores en términos de volumen presentaban diámetros 5 y 9 nm. Seis de estas partículas se sometieron a EFTEM (microscopia electrónica de transmisión por filtración de energía), específicamente el denominado “método de imagen del espectro” que fue desarrollado por el “Landeszentrum für Hochleistungsspektroskopie, Institut für Anorganische Chemie” en Bonn, Alemania para análisis cuantitativos. Para este propósito se centraron seis partículas cristalinas a una magnificación muy alta en la cámara CCD detrás del filtro de energía de obtención de imágenes. A continuación se insertó la pantalla objetivo más pequeña (4,6 mrad) y la pantalla de entrada más grande (3 mm) y se usó el filtro de energía en su modo espectroscópico. Así, la intensidad total que pasa por la pantalla de entrada toma la imagen línea a línea en el detector. Debido a la aberración cromática de la lente este proceso sólo toma la imagen de una sección de ± 40 eV con una definición elevada (por debajo de nm) de manera que se enfocó sobre los bordes de $\text{La}_{\text{M5,4}}$ y $\text{Ce}_{\text{M5,4}}$ a 832, 849, 884 y 902 eV. A la magnificación primaria seleccionada de 99K el diámetro de la pantalla de entrada fue siempre de 11,2 nm.

La Figura 2 muestra (D) la imagen Hellfeld (con la pantalla de entrada) de una nanopartícula de $\text{CePO}_4\cdot\text{Tb}$ rodeada por un recubrimiento de LaPO_4 (diámetro de 7 nm aproximadamente), (E) la imagen del espectro a una pérdida de energía de 860 eV así como los perfiles a través de la superficie de la partícula (A, C) y el centro (B). Los perfiles (A, B y C) muestran los picos $\text{La}_{\text{M5,4}}$ y $\text{Ce}_{\text{M5,4}}$, cuya intensidad relativa corresponde aproximadamente a la composición local.

Los diferentes perfiles confirman la existencia de la estructura del núcleo/recubrimiento de un núcleo rico en Ce y un recubrimiento rico en La. Las seis partículas seleccionadas tenían un diámetro medio de $7,5 \pm 1,9$ nm compuestas de un núcleo rico en Ce con un diámetro de $4,0 \pm 1,1$ nm y un recubrimiento rico en La con un grosor de $1,9 \pm 0,7$ nm (el Tb no se determinó en este análisis).

Ejemplo 2

Núcleos de nanopartículas de $\text{BaSO}_4\cdot\text{Eu(II)}$ que tienen un recubrimiento de BaSO_4

En un matraz de fondo redondo de 50 ml provisto con un condensador de reflujo de alto rendimiento, una sonda de temperatura y una manta calefactora se disolvieron 540 mg (2,2 mmol) de $\text{BaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ en una mezcla de metanol/agua (5 ml, 50/50 en v/v). A continuación se añadieron 10 ml de DMSO y 545 mg de imidazol (8 mmol). Después de aplicar vacío a este matraz de fondo redondo, primero se retiró el metanol y el agua a temperatura ambiente (1 a 2 horas) y a continuación a 35°C (2 horas).

ES 2 283 674 T3

En un matraz adicional, se disolvió 1,32 g (3,9 mmol) de hidrogenosulfato de tetrabutilamonio en 10 ml de DMSO.

Se añadió 0,401 g (1,8 mmol) de EuCl_2 a la disolución de BaCl_2 anterior, seguido de la adición de la disolución de hidrogenosulfato de tetrabutilamonio anteriormente mencionada en DMSO. La mezcla de reacción se calentó a 170°C durante 30 minutos que dio lugar a una dispersión clara ("primera mezcla") de núcleos de nanopartículas de $\text{BaSO}_4\cdot\text{Eu}$ (II).

En un segundo matraz de fondo redondo de 100 ml provisto con un condensador de reflujo de alto rendimiento, una sonda de temperatura y una manta calefactora, se disolvieron 977 mg (4 mmol) de $\text{BaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ en una mezcla de metanol/agua (8 ml, 50/50 en v/v), seguido de la adición de 10 ml de dimetilsulfóxido (DMSO) y 545 ml (8 mmol) de imidazol. Después de aplicar vacío al matraz de fondo redondo, primero se retiró el metanol y el agua a temperatura ambiente (1 a 2 horas) y a continuación a 35°C (2 horas). En atmósfera de nitrógeno y con agitación, se añadieron la dispersión de $\text{BaSO}_4\cdot\text{Eu}$ enfriada y una disolución de hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (2,64 g, 7,8 mmol) en 10 ml de DMSO a la disolución de BaCl_2 resultante ("segunda mezcla"), seguido del calentamiento de la mezcla de reacción 1 hora por encima de 170°C. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se echó en metanol. El precipitado resultante se centrifugó (a 5500 rpm), se lavó con metanol y se secó.

Ejemplo 3

20 *Núcleos de nanopartículas de NdPO_4 que tienen un recubrimiento de GdPO_4*

En un matraz de fondo redondo de 100 ml provisto con un condensador de reflujo de alto rendimiento, una sonda de temperatura y una manta calefactora, se disolvieron 3,0 g (8,4 mmol) de $\text{NdCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ en 6 ml de metanol aproximadamente seguido de la adición a la disolución resultante de 37 ml de tris-2-etilhexilfosfato (TEHP). Se aplicó vacío al matraz de fondo redondo para retirar el metanol y el agua de cristalización, primero a temperatura ambiente (1 a 2 horas) y a continuación a 50°C (varias horas).

En un segundo matraz, se disolvió ácido *orto*-fosfórico seco (20 mmol) en 5 ml de dimetiléter de tetraetilenglicol.

En atmósfera de nitrógeno y a 50°C, se añadieron 12,0 ml (27,4 mmol) de trioctilamina y 2,1 ml de una mezcla de ácido *orto*-fosfórico/dimetiléter de tetraetilenglicol a la disolución de NdCl_3 en TEHP. Después de eso la mezcla se calentó 16 horas a 200°C. Después de este periodo de tiempo, se obtuvo una dispersión clara ("primera mezcla") de partículas de NdPO_4 .

En un segundo matraz de fondo redondo de 100 ml provisto con un condensador de reflujo de alto rendimiento, una sonda de temperatura y una manta calefactora, se disolvieron 1,45 g (6,6 mmol) de $\text{GdCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ en 10 ml de metanol aproximadamente seguido de la adición a la disolución de 17,6 ml de tris-2-etilhexilfosfato (TEHP). Después de aplicar vacío a este matraz de fondo redondo, primero se retiró el metanol y el agua de cristalización a temperatura ambiente (1 a 2 horas) y a continuación a 50°C (varias horas). En atmósfera de nitrógeno y a 50°C, se añadieron 5,3 ml (12,1 mmol) de trioctilamina y 0,99 ml (3,96 mmol de ácido fosfórico) de una disolución de ácido *orto*-fosfórico/dimetiléter de tetraetilenglicol así como toda la cantidad de la dispersión de NdPO_4 (enfriada a 20-30°C aproximadamente) a la disolución de GdCl_3 ("segunda mezcla"), seguido del calentamiento a 200°C durante 16 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se echó en metanol (300 ml) para precipitar las nanopartículas del núcleo/recubrimiento. El precipitado se centrifugó (a 5500 rpm) y las partículas resultantes se lavaron dos veces con metanol y se secaron.

REIVINDICACIONES

1. Nanopartículas luminiscentes que comprenden

(a) un núcleo hecho de una sal metálica luminiscente seleccionada entre fosfatos, sulfatos o fluoruros, estando rodeado por

(b) un recubrimiento hecho de una sal u óxido de metal capaz de prevenir o reducir la transferencia de energía desde el núcleo después de su excitación electrónica a la superficie de la nanopartícula.

2. Nanopartículas luminiscentes según la reivindicación 1, en las que la sal del núcleo y del recubrimiento comprenden el mismo anión, seleccionándose dicho anión entre fosfatos, sulfatos o fluoruros.

3. Nanopartículas luminiscentes según la reivindicación 1 ó 2 que tienen un diámetro medio en relación a su eje más largo inferior a 30 nm.

4. Nanopartículas luminiscentes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en las que el grosor medio del recubrimiento no excede el diámetro medio del núcleo.

5. Nanopartículas luminiscentes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en las que el núcleo está hecho de un sulfato, fosfato o fluoruro metálico, preferentemente dopado, y el recubrimiento está compuesto por un material no luminiscente.

6. Nanopartículas luminiscentes según la reivindicación 5, en las que el núcleo está hecho de un sulfato, fosfato o fluoruro de un metal huésped dopado, en el que el metal huésped se selecciona entre el grupo 2 (metales alcalinotérreos), grupo 3 (Sc, Y o La), grupo 13 (por ejemplo, Al, Ga, In o Tl) o Zn y el dopante es al menos un metal lantánido seleccionado entre Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, o Yb, o un metal de transición seleccionado entre Cr y Mn.

7. Nanopartículas luminiscentes según la reivindicación 5, en las que el núcleo está hecho de un sulfato, fosfato o fluoruro de un metal huésped dopado, en el que el metal huésped y el dopante se seleccionan entre Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, o Yb.

8. Nanopartículas luminiscentes según la reivindicación 7 en las que el núcleo está compuesto por $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ y el recubrimiento en LaPO_4 .

9. Nanopartículas luminiscentes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en las que el núcleo está compuesto por un sulfato, fosfato o fluoruro de lantánido luminiscente y el recubrimiento está compuesto por una sal u óxido de lantánido diferente del material del núcleo y que previene o reduce la transferencia de energía desde el núcleo después de su excitación electrónica a la superficie de la nanopartícula.

10. Nanopartículas luminiscentes según la reivindicación 9 en las que el núcleo consiste preferentemente en un sulfato, fosfato o fluoruro de Nd y el recubrimiento está compuesto por una sal u óxido de Gd.

11. Procedimiento para la preparación de las nanopartículas según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende las etapas de

preparar una primera mezcla que comprende nanopartículas de sulfato, fosfato o fluoruro metálico luminiscentes opcionalmente dopadas, en un medio orgánico,

hacer reaccionar dicha primera mezcla, una fuente de aniones para el recubrimiento a formar y una segunda mezcla que comprende iones metálicos que forman el recubrimiento y un agente de complejación orgánico para dichos iones metálicos a una temperatura de 50 a 350°C hasta que se haya formado un recubrimiento alrededor de dichas nanopartículas luminiscentes.

12. Procedimiento (A) según la reivindicación 11, que comprende las etapas de

preparar una primera mezcla que comprende nanopartículas de sulfato, fosfato o fluoruro metálico luminiscentes opcionalmente dopadas, en un medio orgánico,

calentar dicha primera mezcla a una temperatura de 50 a 350°C,

añadir a esta primera mezcla a esta temperatura, gota a gota y por separado, una fuente de aniones para el recubrimiento a formar y una segunda mezcla que comprende iones metálicos que forman el recubrimiento y un agente de complejación orgánico para dichos iones metálicos, y

ES 2 283 674 T3

hacer reaccionar la mezcla resultante a esta temperatura hasta que se haya formado un recubrimiento alrededor de dichas nanopartículas luminiscentes.

13. Procedimiento (B) según la reivindicación 11, que comprende las etapas de

preparar una primera mezcla que comprende nanopartículas de sulfato, fosfato o fluoruro metálico luminiscentes opcionalmente dopadas, en un medio orgánico,

añadir una fuente de aniones a dicha primera mezcla,

calentar la mezcla resultante a una temperatura de 50 a 350°C,

añadirle gota a gota una segunda mezcla que comprende iones metálicos que forman el recubrimiento y un agente de complejación orgánico para dichos iones metálicos, y

hacer reaccionar la mezcla resultante a esta temperatura hasta que se haya formado un recubrimiento alrededor de dichas nanopartículas luminiscentes.

14. Procedimiento (C) según la reivindicación 11, que comprende las etapas de

preparar una primera mezcla que comprende nanopartículas de sulfato, fosfato o fluoruro metálico luminiscentes opcionalmente dopadas, en un medio orgánico,

combinar dicha primera mezcla, una fuente de aniones para el recubrimiento a formar y una segunda mezcla que comprende los iones metálicos que forman el recubrimiento y un agente de complejación orgánico para dichos iones metálicos, y

calentar la mezcla resultante a una temperatura de 50 a 350°C hasta que se haya formado un recubrimiento alrededor de dichas nanopartículas luminiscentes.

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que el medio orgánico presente en la primera mezcla y el agente de complejación orgánico presente en la segunda mezcla son idénticos.

16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, en el que el medio orgánico y el agente de complejación se seleccionan entre mono- o dialquilaminas en las que los restos alquilo tienen entre 4 y 20 átomos de carbono, compuestos orgánicos de fósforo, polioles y sulfóxidos.

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, que comprende las etapas de síntesis por los núcleos de nanopartículas en dicho medio orgánico seguido de la reacción de estos núcleos sin aislamiento previo.

18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, en el que la fuente de aniones, en particular la fuente de fosfato, sulfato o fluoruro se usa en cantidades en exceso molar en relación a la cantidad estequiométrica necesaria para reaccionar con los átomos metálicos disponibles que forman el recubrimiento.

19. Medio sólido o fluido que contiene las nanopartículas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

20. Medio fluido según la reivindicación 19 seleccionado entre un medio de dispersión orgánico o acuoso, una composición de recubrimiento, una tinta o colorante, una composición polimérica, o un aerosol.

21. Medio sólido según la reivindicación 19 seleccionado entre un recubrimiento, una tinta o colorante, una composición polimérica, en particular una película polimérica.

22. Uso de nanopartículas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o el medio de las reivindicaciones 19 a 21 para la generación de luz, artículos y materiales para impresión o marcaje.

Figura 1

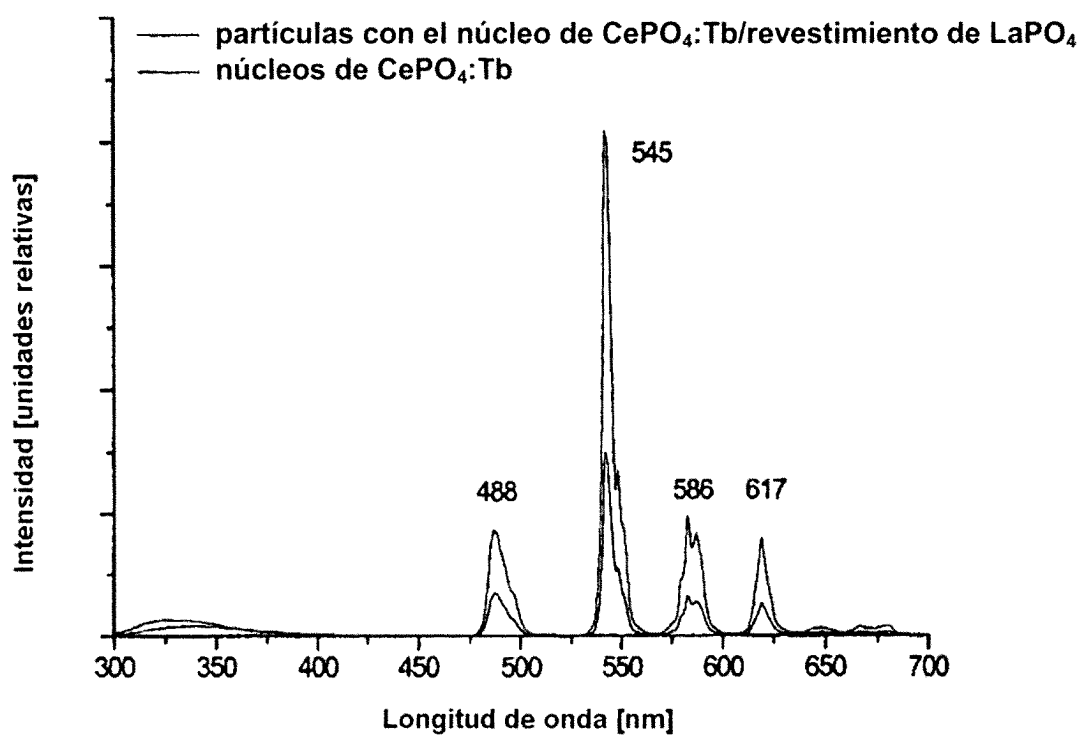


Figura 2

