

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
10 de Febrero de 2005 (10.02.2005)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2005/012857 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: **G01J 3/02**,
3/443

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2004/070061

(22) Fecha de presentación internacional:
27 de Julio de 2004 (27.07.2004)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 200301935 1 de Agosto de 2003 (01.08.2003) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo
US): **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/ SERRANO, 117, E-28006
MADRID (ES). **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE
VALENCIA** [ES/ES]; Camino de Vera s/n, E-46022
VALENCIA (ES).

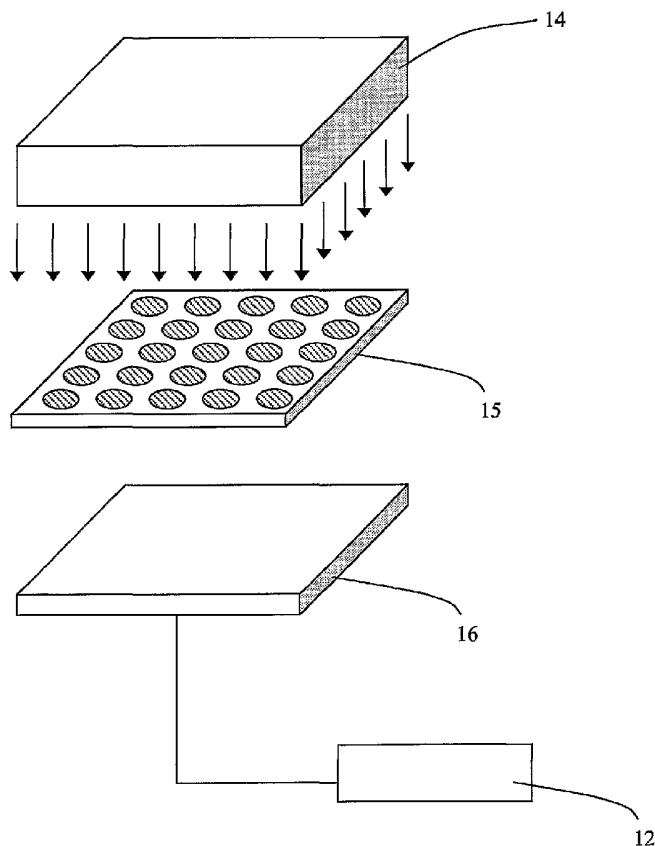
(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **CORMA
CANÓS, Avelino**, [ES/ES]; Instituto de Tecnología
Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas,
Avda. Los Naranjos, s/n, E-46022 VALENCIA (ES).
GARCÍA GÓMEZ, Hermenegildo, [ES/ES]; Instituto de
Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: APPARATUS FOR SIMULTANEOUS OR CONSECUTIVE CHARACTERIZATION OF MULTIPLE SOLID MATERIAL SAMPLES BY PHOTOLUMINESCENCE

(54) Título: UN APARATO PARA LA CARACTERIZACIÓN SIMULTANEA O CONSECUTIVA DE MÚLTIPLES MUESTRAS DE MATERIALES SÓLIDOS MEDIANTE FOTOLUMINISCENCIA



(57) Abstract: The invention relates to an apparatus for characterization using photoluminescence techniques of multiple solid material samples, comprising at least irradiation means (6,7,8,14) for applying at least one controlled radiation to the samples (1), at least one support (2,3,4,15) housing a plurality of samples (1) and detection and registering means (9,10,11,16) of the photoluminescence radiation produced by the samples (1) arranged on the support (2,3,4,15) as a result of the preceding irradiation. The apparatus enables multiple characterization of large libraries of solid materials by means of photoluminescence measures, particularly fluorescence, which do not alter the properties of the solids, of which only small amounts are required, thereby making it possible to increase the number of new materials that can be characterized within a given time.

(57) Resumen: Un aparato para la caracterización por técnicas de fotoluminiscencia de múltiples muestras de materiales sólidos, que comprende al menos medios de irradiación (6,7,8,14) para aplicar al menos una radiación controlada a las muestras (1), al menos un soporte (2,3,4,15) que alberga una pluralidad de muestras (1), y medios de detección y registro (9,10,11,16) de la radiación de fotoluminiscencia producida por las muestras

[Continúa en la página siguiente]

WO 2005/012857 A1



Científicas, Avda. Los Naranjos, s/n, E-46022 VALENCIA (ES). **SERRA ALFARO, José, Manuel** [ES/ES]; Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avda. Los Naranjos, s/n, E-46022 VALENCIA (ES).

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(1) dispuestas en el soporte (2,3,4,15) como efecto de su previa irradiación. El aparato permite la caracterización múltiple de grandes librerías de materiales sólidos mediante medidas de fotoluminiscencia, especialmente de fluorescencia, que no alteran en absoluto las propiedades del sólido del cual son necesarias cantidades reducidas, lo que permite aumentar el número de nuevos materiales que es posible caracterizar en un tiempo determinado.

TITULO

UN APARATO PARA LA CARACTERIZACION SIMULTÁNEA O CONSECUTIVA DE MÚLTIPLES MUESTRAS DE MATERIALES SÓLIDOS MEDIANTE FOTOLUMINISCENCIA

5

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La presente invención pertenece al campo de las técnicas de fotoluminiscencia y es particularmente aplicable al sector de la caracterización de muestras de materiales sólidos, y especialmente al análisis de catalizadores sólidos, al objeto de determinar la presencia y distribución de elementos luminiscentes en diferentes posiciones de la estructura del sólido.

15 **ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR DE LA INVENCION**

En el desarrollo de nuevos materiales, las técnicas de caracterización basadas en técnicas espectroscópicas son de gran importancia tanto en el campo de la investigación fundamental como en el de la investigación aplicada. La información proporcionada por las técnicas espectroscópicas para determinar la composición y propiedades de materiales sólidos, puede relacionarse con la actividad de estos sólidos en muchos campos como la catálisis de reacciones químicas y su capacidad de actuar como semiconductores. La caracterización de la superficie y del total de la partícula de materiales es de gran ayuda a la hora del diseño, desarrollo y optimización de nuevos catalizadores de interés industrial y de materiales con aplicaciones en fotónica, semiconductores, celdas solares y electroluminiscencia.

La fotoluminiscencia es una técnica espectroscópica de caracterización que consiste en registrar la luz que es emitida por una sustancia cuando previamente ésta es excitada con una radiación electromagnética de la región

ultravioleta visible (200-800 nm). Este fenómeno se basa en que la absorción de un cuanto de energía luminosa produce la excitación de la sustancia desde el nivel electrónico del estado fundamental hacia niveles electrónicos de mayor energía, los cuales tienen un tiempo de vida sumamente corto y se relajan hasta el primer estado excitado singlete. Este estado excitado singlete tiene un tiempo de vida típico en la escala de los nanosegundos y puede sufrir desactivación de varias maneras. Una forma de desactivación consiste en la conversión interna no emisiva en la cual el estado excitado singlete de más baja energía revierte al estado fundamental mediante colisiones intermoleculares y/o vibraciones de enlaces disipando la energía electrónica como energía mecánica y calor. Otra forma alternativa denominada 'cruzamiento intersistema' consiste en la transformación del estado singlete en un estado triplete de menor energía relativa, el cual debido a la violación de la conservación del spin, tiene un tiempo de vida muy superior. Una tercera vía de desactivación ocurre cuando se rompen enlaces y el grupo excitado se transforma en otra especie química.

De especial relevancia en la presente invención, es un cuarto mecanismo de desactivación consistente en la desactivación emisiva de los estados excitados, tanto singlete como triplete, al estado fundamental. Estos fenómenos se conocen, en general, con el nombre de 'fotoluminiscencia' o, más específicamente, 'fluorescencia' cuando la transición electrónica es entre estados excitados singletes, o 'fosforescencia' cuando la transición electrónica es entre un estado excitado triplete y uno singlete. Las diferencias fundamentales entre fluorescencia y fosforescencia son dos: la fluorescencia es en general mucho más intensa que la fosforescencia y además el perfil temporal de la fluorescencia es mucho más rápido que el de

la fosforescencia. Así, en la observación de la fosforescencia se requiere en general de temperaturas inferiores a la temperatura ambiente, siendo común el trabajar a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K). La
5 disminución de la temperatura favorece la desactivación mediante un proceso emisivo de relajación frente a las desactivaciones que requieren colisiones y vibraciones.

La fotoluminiscencia como técnica de caracterización de materiales proporciona información sobre la presencia de
10 determinados grupos funcionales "lumóforos" en la sustancia, permitiendo determinar su presencia, cuantificar su número, establecer su distribución en diferentes poblaciones y determinar el entorno químico y estructural de estos grupos. La fotoluminiscencia se ha aplicado
15 generalmente para caracterizar sustancias moleculares en disolución, pero más recientemente [Corma et. al, Chem. Commun. 20 (2001) 2148-2149; Corrent et al. Chem. Mat. 13 (2001) 715-722] se ha aplicado a la caracterización de muestras sólidas. La fotoluminiscencia como técnica de
20 caracterización presenta asimismo amplias ventajas con respecto a otras técnicas: se trata de medidas no destructivas que no alteran ni modifican el material, con alta sensibilidad y de gran rapidez.

En los últimos años, el desarrollo de nuevas técnicas
25 aceleradas de prueba catalítica está suponiendo una revolución en el campo de la catálisis heterogénea, denominándose a este campo catálisis combinatoria (Senkan, S.M, Nature, 394 350-353; Senkan, S.M., Angewandte Chemie Int. Ed. 2001, 40, 312-329), la cual está aportando
30 técnicas innovadoras y métodos (US-A-5.959.297, US-A-6.004.617, WO-A-99/21957) para el test rápido y simultáneo de grandes bibliotecas de catalizadores.

En vista del interés de estas metodologías de catálisis combinatoria, es conveniente encontrar nuevas

técnicas aceleradas para la caracterización físico/química de estos materiales que permitan alcanzar un mayor conocimiento de su composición y propiedades, y consecuentemente, que permitan mejorar el proceso de desarrollo y optimización de estos materiales para una determinada aplicación en los campos anteriormente mencionados.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención tiene por objeto proporcionar un aparato para la caracterización múltiple de grandes librerías de materiales sólidos mediante medidas de fotoluminiscencia, que no alteran en absoluto las propiedades del sólido del cual son necesarias cantidades reducidas, lo que permite aumentar el número de nuevos materiales a caracterizar.

Otro objeto de la invención es el de proporcionar una técnica de caracterización de alta capacidad para materiales sólidos con aplicación como catalizadores, materiales fotónicos, semiconductores, electroluminiscentes o celdas solares etc., basada en medidas de fotoluminiscencia.

De acuerdo con la invención, estos objetos se consiguen mediante un aparato para la caracterización por técnicas de fotoluminiscencia de múltiples muestras de materiales sólidos, que comprende al menos

medios de irradiación para aplicar al menos una radiación controlada a las muestras,

al menos un soporte para albergar una pluralidad de muestras

medios de detección y registro de radiación de fotoluminiscencia producida por las muestras dispuestas en el soporte como efecto de su previa irradiación.

Los medios de irradiación pueden estar diseñados para

5

aplicar una irradiación de excitación simultánea o consecutiva, de una librería de muestras, estando entre estos medios al menos una fuente luminosa, como lo son una lámpara o un dispositivo láser, siendo preferible también la presencia de medios para seleccionar una longitud de onda ó un rango determinado de longitudes de onda del espectro producido por la fuente luminosa; y de medios para enfocar adecuadamente la radiación de excitación, previamente acondicionada, sobre una o más muestras sólidas.

En una realización preferida, el sistema también comprende medios para la detección simultánea de un rango determinado de longitudes de onda de la radiación de emisión de las muestras excitadas; sistema para separar la emisión en las longitudes de onda que la componen (monocromador); medios para el enfoque de la radiación proveniente de las muestras sobre el dispositivo detector.

- medios para registro y análisis de la información generada a través de la detección de la radiación de luminiscencia producida por la pluralidad de materiales irradiados

Los medios para la generación de la radiación estarán preferiblemente compuestos por una lámpara de mercurio, con un rango de longitudes de onda 200-800 nm, o por uno varios láseres de longitudes de onda fija o variable en un cierto rango. Estos láseres pueden ser continuos o pulsados y emitirán preferiblemente luz UV, entre éstos pueden estar láseres gaseosos como los de diferentes excímeros de nitrógeno ó sólidos como los de Nd-YAG ó líquidos como los de colorantes.

Preferiblemente, la radiación que llegue a las muestras debe estar en el rango de 250-350 nm. Para ello puede ser preciso el empleo de filtros del tipo pasabanda. Otro aspecto deseable de la radiación incidente sobre la

muestra o muestras es que los rayos de las ondas electromagnéticas tengan direcciones paralelas, es decir, que se trate de una radiación colimada. Para este efecto, es necesario el empleo de un colimador. Ejemplos de
5 dispositivos colimadores son: lentes de cuarzo o vidrio pyrex biconvexas.

También pueden ser de utilidad medios ópticos para enfocar la radiación sobre una determinada superficie, que debe incluir al menos una muestra del conjunto de muestras
10 dispuestas en el soporte.

Un soporte para la caracterización por luminiscencia múltiple de materiales sólidos comprende

una pluralidad de ubicaciones para el depósito de al menos una muestra en cada ubicación,

15 un soporte, preferiblemente plano, con una superficie portamuestras que comprende las ubicaciones para las muestras, estando definida cada ubicación en una posición predeterminada, y

Al menos parte de las ubicaciones puede estar
20 distribuida en la superficie portamuestras, paralelamente, sectorialmente o en espiral o concéntricamente alrededor de un eje. Asimismo, En una realización del soporte, al menos parte de las muestras está depositada en las ubicaciones en la superficie portamuestras en forma de película fina de
25 sólidos.

El material del que está constituido el soporte portamuestras debe resistir, sin deformarse ni sufrir cambios en su estructura, a las temperaturas que se aplican a la hora de analizarse las muestras en él depositadas y
30 transparente a las radiaciones UV-visible, en el rango tanto de la radiación de excitación como de emisión en fotoluminiscencia. Un soporte útil para la casi totalidad de los rangos de temperaturas que se aplican en ensayos y caracterizaciones de este tipo, puede estar fabricado en un

material termorresistente a temperaturas entre -200 a 600°C y transparente a las radiaciones UV-visible.

El soporte y el aparato de la invención, permiten confeccionar un sistema ventajoso que permite la
5 caracterización eficiente de materiales sólidos, basado en medidas simultáneas o sucesivas de fotoluminiscencia. Así, el soporte puede albergar en su superficie una pluralidad de muestras de materiales, estando éstos en forma de películas adheridas de distintos grosores, polvos de granulometría
10 variada o pellets, pudiendo estar la superficie convenientemente conformada para albergar la pluralidad de sólidos. En el caso de que los materiales estén en forma de película, los distintos materiales pueden estar fabricados/depositados en manera continua, de forma que el
15 soporte está recubierto por una película cuya composición varía en función de la posición.

En otra realización, el soporte puede estar asimismo dentro de una cámara hermética, con el fin de mantener a las muestras dispuestas en contacto con un medio,
20 preferiblemente gaseoso, totalmente controlado, así como poder realizar medidas a presiones superiores o inferiores a la presión atmosférica. La cámara debe ser totalmente transparente o poseer ventanas transparentes a las radiaciones, tanto de excitación como de emisión,
25 convenientemente ubicadas.

En una realización del aparato de la invención, los medios de control comprenden medios de regulación térmica susceptibles de mantener las muestras a una temperatura en un rango desde -200°C hasta 600°C, de regulación de la
30 presión y composición química de la atmósfera en contacto con las muestras.

Concerniente a los medios de detección de la radiación de fotoluminiscencia, para la detección de la radiación de fotoluminiscencia se puede utilizar un fotomultiplicador o

bien dispositivos CCD —(charge-coupled device) (US 6,339,633, US 6,335,757 ó EP1168833). Se pueden emplear asimismo matrices de fotomultiplicadores. Estos dispositivos permiten la detección, es decir, la
5 transformación de los fotones, de la radiación proveniente de una superficie, en impulsos eléctricos de forma resuelta tanto espacialmente como temporalmente, siendo, por tanto, posible el registro simultáneo (CCDs y matrices de fotomultiplicadores) o consecutivo (fotomultiplicador) de
10 la intensidad para una de las ubicaciones donde se encuentran las muestras excitadas, a lo largo del tiempo durante el que se produce la fotoluminiscencia

Asimismo, es de relevancia el registro del espectro de fotoluminiscencia de cada muestra, es decir, el registro de
15 las intensidades lumínicas para cada una de las longitudes de onda que integran la radiación de fotoluminiscencia de un material. Para ello es necesario disponer de un dispositivo específico, como:

- medios para descomponer la radiación en sus
20 distintas longitudes de onda y su posterior detección. Un ejemplo, es el empleo de un prisma óptico o una red de difracción, que descomponen el haz emitido de forma espacial en cada una las componentes que lo integran y posteriormente estas componentes son detectadas de forma
25 simultánea empleando un dispositivo CCD. El dispositivo CCD mide la intensidad luminosa en cada punto (píxel) de la pantalla. Este sistema realiza una separación de las longitudes de onda de emisión mediante su separación espacial.

30 - Medios en los que en un intervalo de tiempo se selecciona un rango estrecho de longitudes de onda, es decir, para *monocromar* el haz de radiación y posteriormente detectarlo, de forma que variándose con el tiempo la longitud de onda seleccionada, este sistema realiza una

separación de las componentes del haz resuelta temporalmente. A este respecto, existen sistemas integrados CCD-monocromador que permiten obtener la información de los espectros (Intensidad vs. Lambda) para intervalos de tiempo
5 muy cortos (del orden de pico segundos), en comparación con el tiempo total del proceso de fotoluminiscencia, para cada píxel de la cámara CCD.

Mediante el empleo de fibras ópticas que recogen, concentran y enfocan la luz de cada ubicación y la dirigen
10 y dividen en varios haces de igual intensidad, es posible desarrollar un sistema que tenga varios tipos de detección con lo que de forma simultánea se pueden registrar espectros de fotoluminiscencia y, en otro detector, realizar medidas de decaimiento temporal de la señal

15 Asimismo se requieren:

- medios para enfocar la señal proveniente de la muestra o muestras radiantes y transmitir adecuadamente esa radiación hasta otros dispositivos ópticos o de detección. Estos pueden ser lentes o fibras ópticas.

20 - medios para colimar la radiación de fotoluminiscencia

- medios para evitar que la radiación producida por una muestra llegue al detector dispuesto para detectar otra muestra distinta, es decir, medios para evitar la
25 contaminación por radiación entre muestras y del medio ambiente. Un ejemplo de ello, sería el empleo de una estructura que absorbiera o reflejara las radiaciones de una muestra que no fueran en la dirección del detector objetivo para esa muestra y que sí podrían llegar a incidir
30 en el detector de otra muestra, interfiriendo la correcta medida de esta otra muestra.

- medios para filtrar longitudes de onda que están en el rango de la radiación de excitación y que no deben llegar al detector.

Modalidades de realización de la invención y descripción del método asociado para la ejecución del proceso de caracterización mediante fotoluminiscencia.

La configuración del aparato objeto de la invención
5 puede ser variada en función de que el proceso de caracterización se realice de forma simultánea o secuencial para todas las muestras y de que se trate de muestras opacas o transparentes.

Si el proceso de caracterización se realiza de forma
10 secuencial, es decir, que cada cierto tiempo se realiza el experimento en una o varias muestras distintas, son necesarios medios que permitan irradiar y detectar alternativamente muestras que en ese momento están siendo objeto de caracterización. Para ello se dispone de al menos

15 - medios mecánicos y/o ópticos que permitan el movimiento del sistema de irradiación y/o sistema de detección para realizar el test de fotoluminiscencia sobre una o varias muestras.

- medios mecánicos que permitan el movimiento del
20 soporte para posicionar una o varias muestras determinadas en la zona de actuación de los sistemas de irradiación y detección

Para el movimiento del soporte (giratorio y/o lineal) pueden ser necesarios medios tales como motores paso a
25 paso. Asimismo, para el movimiento del haz o haces de radiación son necesarios medios mecánicos y ópticos que aseguren el control y precisión de la posición o posiciones irradiadas en todo momento.

Si el proceso de caracterización se realiza de forma
30 simultánea para todas las muestras que alberga el soporte, es decir, todas las muestras son excitadas a la vez y la radiación de fotoluminiscencia es detectada y registrada simultáneamente para todas las muestras, es necesario que los medios de irradiación y detección puedan actuar sobre

la totalidad de muestras. A este respecto existen cámaras CCD con suficiente número de píxeles para capturar una imagen del soporte donde la información de la intensidad luminosa de fluorescencia de cada muestra es capturada en
5 uno o varios píxeles de coordenadas constantes.

Desde el punto de vista de la disposición geométrica de los componentes integrantes del sistema en el caso de muestras opacas, los medios de irradiación y detección deben situarse necesariamente al mismo lado del soporte
10 donde están las muestras, geometría del tipo *front face geometry*. De esta forma, es posible la detección de la radiación de fotoluminiscencia que produce la misma superficie de muestra que había sido previamente excitada.

En el caso de muestras transparentes, los medios de
15 detección pueden situarse a ambos lados del soporte, ya que la radiación de fotoluminiscencia puede atravesar las muestras y el mismo material soporte.

Los medios de control pueden también incluir medios de regulación de fluidos gaseosos para controlar la
20 composición de fluidos gaseosos en contacto con la superficie del soporte y/o de las muestras. También pueden contener medios para el control de la presión a la que se encuentran las muestras, para ello se dispondrán de medidores de presión y bombas de vacío y/o recipientes de
25 gases a presión, permitiéndose realizar las medidas a presión reducida o a sobrepresión. Las muestras podrán ser calentadas o enfriadas simultáneamente a temperaturas entre -200 y 600°C. Pudiendo de esta manera llevar a cabo las medidas al mismo tiempo que se pueden realizar reacciones
30 químicas *in situ*.

El aparato de la presente invención también puede comprender

* medios magnetizadores para poder someter a las muestras a un campo magnético, ya sea constante o variable;

y/o

* medios para someter a las muestras a un campo eléctrico, ya sea constante o variable; y/o

* medios de irradiación que comprenden al menos un
5 dispositivo emisor de rayos láser que preferentemente comprende medios de ajuste para modificar la frecuencia o el rango de frecuencias de emisión de rayos láser; y/o

* medios generadores de luz polarizada.

La señal de lectura de la respuesta a la irradiación
10 de los distintos materiales puede ser corregida con blancos para evitar la influencia del material del soporte portamuestras.

Una modalidad destacable de la presente invención, es la posibilidad de efectuar el proceso de radiación cuando
15 el soporte con los distintos materiales sólidos se encuentra en presencia de una atmósfera determinada (gases, vapores), que puede ser estática o renovada gracias a un flujo de dichos gases o vapores, y de composición constante o variable. De esta forma es posible realizar también un
20 seguimiento *in situ* de la interacción del sólido con las distintas moléculas, e incluso si existe reacción química, determinar indirectamente la actividad catalítica de cada uno de la pluralidad de materiales. Para este efecto, el sistema dispone de los medios necesarios para poder
25 controlar y regular la temperatura de los materiales, así como de medios para regular la presión (vacío o sobrepresión) en la cámara donde está ubicado el soporte con los materiales. De esta forma, es posible el uso de moléculas sonda, que permite el estudio de la interacción
30 de los distintos sólidos con ellas.

Asimismo, los medios para regular la temperatura, presión y tipo de atmósfera en la que se encuentran los materiales, pueden ser de uso para diferentes tratamientos físico/químicos del conjunto de materiales previamente a la

caracterización por fotoluminiscencia.

La luz emitida en fotoluminiscencia, que corresponde a la transición entre estados excitados y el estado fundamental, contiene diferentes longitudes de onda, típicamente entre 200 y 1500 nanómetros, denominándose espectro de fotoluminiscencia a la determinación de la intensidad relativa de emisión frente a la longitud de onda. Para conseguir la excitación electrónica y por tanto la aparición de la fotoluminiscencia se requiere la iluminación de la muestra con una radiación de longitud de onda adecuada, por lo general en el rango del ultravioleta visible.

La manera general para determinar la longitud de excitación óptima consiste en la observación de los máximos de banda en el espectro de absorción de ultravioleta visible. Relacionado con la selección de la longitud de excitación óptima existe una variante de la fotoluminiscencia en la que se fija el detector a una longitud de onda de emisión mientras que se hace un barrido de todas las longitudes de onda de excitación. La longitud de onda de excitación siempre tiene que ser más corta que la longitud de onda de emisión. El registro que se obtiene se conoce como espectro de excitación y proporciona información sobre cuál es la intensidad de emisión para cada longitud de onda de excitación. Por otra parte, existen variantes (mapas de fluorescencia) en los que se disponen en un eje de forma paralela espectros de emisión registrados para todas las longitudes de excitación, correspondiendo la intensidad de emisión al eje Z, y en el eje perpendicular se disponen los espectros de excitación. Estos mapas de fotoluminiscencia contienen la máxima información posible en cuanto a emisión y excitación.

La determinación de la longitud de onda óptima para la excitación de una muestra sólida se realiza en otro

dispositivo, no objeto de la presente invención. Para realizar el test múltiple en el dispositivo objeto de la presente invención se selecciona aquélla longitud de onda que más se adecue al conjunto de los distintos materiales a
5 caracterizar.

Con respecto al perfil temporal de la emisión existe una técnica de fotoluminiscencia denominada recuento de un único fotón (*single photon counting*) en la cual la excitación ocurre mediante un pulso de luz proveniente de
10 una lámpara de destello (flash) o un láser, siendo la duración del pulso muy inferior al tiempo de vida del estado excitado. Duraciones de pulsos típicas están en la zona del picosegundo (10^{-12} segundo). Esta excitación de la muestra provoca la emisión y lo que se registra es como
15 disminuye la intensidad de luz proveniente de la fotoluminiscencia frente al tiempo transcurrido desde el pulso. En la técnica de recuento de un único fotón, el perfil temporal de fotoluminiscencia se construye detectando el tiempo de llegada al detector del primer
20 fotón de emisión y repitiendo el pulso (excitación/registro del primer fotón de emisión que llegue al detector) un número de veces estadísticamente significativo, y que puede estar generalmente entorno a 10.000 cuentas. El ajuste del perfil temporal de la fotoluminiscencia a ecuaciones
25 cinéticas permite establecer la distribución de las diferentes familias que contribuyen a la emisión (grupos lumóforos).

La fotoluminiscencia como técnica de caracterización estructural proporciona en general dos tipos de
30 información. La primera de ellas es la presencia o ausencia de determinados grupos lumofóricos que son los responsables de la aparición de la fotoluminiscencia. Mediante esta primera información es posible el seguimiento de la aparición/desaparición de estos grupos durante la síntesis

de un material o tratamiento posterior, su evolución temporal y la llegada a un estado estacionario. Por ejemplo, durante la formación de un material, el registro de la fotoluminiscencia proveniente de la muestra mediante la medida de la intensidad global de fotoluminiscencia (área de emisión) permite la determinación de cómo van formándose estos grupos lumofóricos. Por otro lado, mediante la determinación del perfil temporal de la fotoluminiscencia y de su ajuste a ecuaciones cinéticas que contengan una serie de términos exponenciales correspondientes a cinéticas de primer orden es posible conocer cuantas poblaciones del mismo grupo lumofórico existen en la muestra, cual es la proporción relativa de cada una de ellas y mediante la determinación del tiempo de vida media discutir el entorno *químico* en el que se encuentra situado el grupo lumofórico en el material.

A modo de ejemplo, que ilustra las posibilidades de la fotoluminiscencia en la caracterización de sólidos con aplicación como catalizadores, se comenta a continuación el caso del material Ti/MCM-41. En este caso, cuando el sólido es excitado se observa una emisión cuyo espectro presenta un máximo a 490 nanómetros y que es debido exclusivamente a la emisión proveniente de átomos de titanio tetrapodalmente coordinado a las paredes del silicato. Cuando esta muestra es manipulada de manera que la población de estos átomos de titanio tetraédricamente coordinados con la red del silicato disminuye, la intensidad de la emisión decrece proporcionalmente, pudiendo eventualmente llegar a desaparecer y observándose una fotoluminiscencia comparativamente de varios órdenes de magnitud más débil a longitudes de onda de emisión más larga (entorno a 600 nm). Por tanto, se puede decir que la presencia de titanio tetrapodal es responsable de la emisión a 490 nm. Y si por el contrario, mediante un tratamiento se consigue

restablecer la coordinación tetrapodal de los átomos de titanio a partir de los grupos titanoles, la intensidad de la fotoluminiscencia a 490 nm se recupera. Una forma de conseguir la regeneración de titanio tetrapodal es por
5 sililación de los grupos titanoles. Por otra parte, el análisis del decaimiento de la intensidad de la fotoluminiscencia demuestra la existencia de dos poblaciones importantes de grupos $\equiv\text{Ti-O-}$ presentes en la estructura.

10 La presente invención permite desarrollar una técnica de caracterización de alta capacidad destinada al análisis simultáneo o consecutivo de grandes librerías de materiales sólidos, basada en medidas de fotoluminiscencia de sólidos, de manera que mediante el análisis de la información de la
15 fotoluminiscencia de cada una de las muestras y mediante el debido procesamiento de datos, se pueda determinar la evolución en la formación y la distribución de poblaciones de grupos fotolumofóricos, así como la información estructural concerniente al entorno químico de las
20 distintas poblaciones de los citados grupos.

La presente invención puede ser aplicada a una serie de sólidos que contengan en su estructura elementos químicos de los grupos de metales de transición del primer y segundo periodo, metales de transición pesados y metales de tierras
25 raras (lantánidos y actínidos), elementos del grupo de los térreos y del grupo del carbono. La presente invención es de especial interés para aquellos elementos en los que se ha descrito que la emisión de fotoluminiscencia es de una intensidad elevada, entre los que se encuentran el titanio
30 tetraédrico, vanadio y fundamentalmente el grupo vanadilo, cromo, manganeso, hierro, cobalto, cobre, níquel, molibdeno (especialmente el grupo Mo=O), rutenio, paladio, cadmio, indio, estaño, wolframio, renio, osmio, cerio, europio,

gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, uranio, neptunio y plutonio. Muchos de estos grupos presentan una emisión cuando se encuentran ocupando posiciones de red, tanto si poseen un doble enlace formal con el oxígeno como
5 si sólo hay enlaces simples, mientras que en muchos casos la unión del metal con grupos hidroxilo o con agua de coordinación inhibe la fotoluminiscencia debido al mecanismo de relajación consistente en el acoplamiento de la desexcitación electrónica con el aumento de la vibración de
10 los grupos OH. Por otra parte, se ha descrito que las longitudes de onda de emisión dependen de la composición química del resto de la red y, por tanto, del estudio del espectro de emisión se pueden conseguir informaciones indirectas acerca del resto del material. Así, por ejemplo,
15 el máximo de emisión del grupo vanadilo puede variar desde 400 nm hasta 650 nm, dependiendo de la naturaleza del soporte al que se encuentra anclado covalentemente (H. García et. al. App. Catal. A 2002), habiéndose establecido una relación lineal entre el punto isoeléctrico del material
20 y la longitud de onda del máximo de emisión.

El sistema anteriormente descrito puede estar dotado además de un sistema informático que permita la automatización completa del sistema de excitación, adquisición, gestión y almacenamiento de las señales de
25 fotoluminiscencia, posicionamiento del soporte, tratamiento de datos de la medida y de las condiciones de la operación (temperatura, flujos, presión), análisis de los espectros de fluorescencia y comparación con una base de datos, ajuste a modelos cinéticos de los perfiles temporales de la señal de
30 fotoluminiscencia y representación de resultados.

REALIZACIONES DE LA INVENCION

A continuación, se describirán aspectos prácticos de la invención en base a unos dibujos, en los que

la figura 1 es un diagrama que muestra espectros de
5 excitación, fluorescencia y fosforescencia;

la figura 2 muestra un espectro de fotoluminiscencia registrado en una muestra de Ti/MCM-41.

la figura 3 es un mapa de espectros de emisión de una muestra Ti/MCM-41;

10 la figura 4 muestra unas cinéticas de desexcitación del titanosilseaquioxano y una muestra de Ti/MCM-41;

la figura 5 muestra esquemáticamente un aparato conforme a la presente invención que permite la caracterización por luminiscencia de muestras transparentes
15 sólidas de manera secuencial.

la figura 6 muestra esquemáticamente un aparato conforme a la presente invención que permite la caracterización por luminiscencia de muestras sólidas transparentes de manera simultánea.

20 la figura 7 muestra esquemáticamente detalles del aparato según la realización mostrada en la figura 6.

la figura 8 muestra esquemáticamente otra realización del aparato conforme a la presente invención que permite la caracterización por luminiscencia de muestras opacas sólidas
25 de manera secuencial.

La figura 10 muestra la posición de la serie de muestras de titanosilicatos sometidas al análisis de alta capacidad por fotoluminiscencia

La figura 11 muestra el porcentaje de titanio tetrapodal determinado en base ala intensidad de una muestra de referencia (ubicada en la posición D4)
30

La figura 12 muestra la distribución de población en base a los tiempos de vida media de titanio tetrapodal

La figura 1 muestra espectros de excitación (a), de fluorescencia (b) y de fosforescencia (c). El espectro de absorción (a) posee la estructura vibracional correspondiente al estado excitado superior (S_1). La
5 fluorescencia (b) muestra una estructura fina característica del estado fundamental (S_0). La emisión siempre se encuentra desplazada a frecuencias menores y corresponde a la imagen especular del espectro de absorción. El punto de corte entre los dos espectros corresponde a la transición entre los
10 niveles vibracionales más bajos de cada estado y se conoce como transición 0-0. La fosforescencia corresponde a la emisión desde el estado triplete (de menor energía que el S_1) al estado fundamental

La luz emitida en fotoluminiscencia, que corresponde a
15 la transición entre estados excitados y el estado fundamental, contiene diferentes longitudes de onda, típicamente entre 200 y 1500 nanómetros, denominándose espectro de fotoluminiscencia a la determinación de la intensidad relativa de emisión frente a la longitud de
20 onda. La figura 2 muestra un ejemplo típico de un espectro de fotoluminiscencia registrado una muestra de titanio/MCM-41, concretamente un espectro de emisión (EM) cuando la λ_{ex} = 250 nm de las muestras Ti/MCM-41 a vacío y deshidratadas previamente para muestras Ti/MCM-41 calcinada
25 (a), Ti/MCM-41 sililada (b). El espectro (c) corresponde a la emisión al aire de la Ti/MCM-41 sililada sin previo vacío ni deshidratación. El espectro de excitación registrado a λ_{em} = 390 nm (EX) corresponde a la muestra Ti/MCM-41 sililada.

30 Para conseguir la excitación electrónica y por tanto la aparición de la fotoluminiscencia se requiere la iluminación de la muestra con una radiación de longitud de onda adecuada, por lo general en el rango del ultravioleta

visible. La manera general para determinar la longitud de excitación óptima consiste en la observación de los máximos de banda en el espectro de absorción de ultravioleta visible. Relacionado con la selección de la longitud de excitación óptima existe una variante de la fotoluminiscencia en la que se fija el detector a una longitud de onda de emisión mientras que se hace un barrido de todas las longitudes de onda de excitación. La longitud de onda de excitación siempre tiene que ser más corta que la longitud de onda de emisión. El registro que se obtiene se conoce como espectro de excitación y proporciona información sobre cual es la intensidad de emisión para cada longitud de onda de excitación. Por otra parte, existen variantes (mapas de fluorescencia) en los que se disponen en un eje de forma paralela espectros de emisión registrados para todas las longitudes de excitación, correspondiendo la intensidad de emisión al eje Z, y en el eje perpendicular se disponen los espectros de excitación.

La figura 3 muestra un ejemplo típico de un mapa de fotoluminiscencia, correspondiente a una muestra Ti/MCM-41 registrado, tras deshidratación y sellado en una celda de cuarzo, en función de la longitud de onda de excitación. Estos mapas de fotoluminiscencia contienen la máxima información posible en cuanto a emisión y excitación.

Con respecto al perfil temporal de la emisión existe una técnica de fotoluminiscencia denominada recuento de un único fotón (*single photon counting*) en la cual la excitación ocurre mediante un pulso de luz proveniente de una lámpara de destello (flash) o un láser, siendo la duración del pulso muy inferior al tiempo de vida del estado excitado. Duraciones de pulsos típicas están en la zona del picosegundo (10^{-12} segundo). Esta excitación de la muestra provoca la emisión y lo que se registra es como disminuye la intensidad de luz proveniente de la fotoluminiscencia frente

al tiempo transcurrido desde el pulso. En la técnica de recuento de un único fotón, el perfil temporal de fotoluminiscencia se construye detectando el tiempo de llegada al detector del primer fotón de emisión y repitiendo
5 el pulso (excitación/registro del primer fotón de emisión que llegue al detector) un número de veces estadísticamente significativo, y que puede estar generalmente entorno a 10.000 cuentas.

La figura 4 muestra las cinéticas de desexcitación del
10 titanosilsesquioxano 1 en CH_2Cl_2 y en N_2 (a) y una muestra de Ti/MCM-41 (b) registrado a 490nm. El ajuste del perfil temporal de la fotoluminiscencia a ecuaciones cinéticas permite establecer la distribución de las diferentes familias que contribuyen a la emisión (grupos lumóforos).

15 En las realizaciones mostradas en las figuras 5 a 8 aparecen unas referencias numéricas cuyos significados son los que se especifican seguidamente:

- 1- muestras de sólidos
- 2- soporte portamuestras
- 20 3- tapa de protección del soporte portamuestras y las muestras
- 4- medio sobre el que se fija el soporte portamuestras
- 5- cámara vacía en contacto con las muestras sólidas
- 6- medios para acondicionar (filtrar, colimar, etc.) y
- 25 enfocar la radiación de excitación sobre una muestra determinada
- 7- medios de generación de la radiación
- 8- medio de control de la fuente de excitación
- 9- medios para enfocar y acondicionar la radiación de
- 30 fotoluminiscencia procedente de la muestra excitada
- 10- fibra óptica para transmitir la radiación de fotoluminiscencia acondicionada al dispositivo de detección
- 11- dispositivo de detección

- 12- medios para el registro de la radiación de fotoluminiscencia acondicionada al dispositivo de detección y almacenamiento de la información
- 13- medios para el movimiento del soporte portamuestras
- 5 14- medios de irradiación, que permiten irradiar la totalidad de la superficie del soporte sobre el que están distribuidas las muestras
- 15- conjunto que comprende: soporte portamuestras, muestras, tapa de protección y los medios para evitar
10 que la radiación producida por una muestra llegue al detector o zona de detección dispuesta para detectar otra muestra distinta
- 16- conjunto integrado de los medios de detección que incluye: medios para acondicionar la radiación de
15 fotoluminiscencia y medios para su detección resuelta espacialmente.
- 17- medios para evitar que la radiación producida por una muestra llegue al detector o zona de detección dispuesta para detectar otra muestra distinta
- 20 18- fibra bifurca, que permite irradiar y coger la emisión de fluorescencia desde un mismo punto

La figura 5 representa una realización de la presente invención, mostrando un aparato para la caracterización
25 secuencial por fotoluminiscencia de materiales sólidos transparentes 1 dispuestos en un soporte plano 2. El soporte portamuestras 2 está posicionado entre un medio 4 sobre el que va fijado y una tapa 3.

El medio 4 está conectado a unos medios de
30 accionamiento 13, como por ejemplo una mesa de coordenadas cartesianas (X-Y) motorizada, mediante cuya acción las muestras 1 puede desplazarse secuencialmente de tal forma que las muestras queden dispuestas debajo de unos medios acondicionadores 6 de radiación que acondicionan radiación

generada por los medios de irradiación 7 para aplicar una radiación controlada a las muestras 1. Los medios de irradiación 7 están dispuestos encima de la cara del soporte portamuestras 2 que está cerrada por la tapa 3, y controlados por los medios de control 8.

El aparato también comprende medios de detección y registro 9, 10, 11, 12 de la radiación de luminiscencia producida por las muestras 1 dispuestas en el soporte 2 como efecto de su previa excitación mediante los medios de irradiación 7. Puede observarse que, en la realización mostrada en la figura 5, los medios de detección y registro están compuestos por medios 9 para enfocar y acondicionar la radiación de fotoluminiscencia procedente de la muestra excitada, fibra óptica 10 que transmite la fotoluminiscencia acondicionada por los medios 9 a un dispositivo de detección 11 de la fotoluminiscencia acondicionada y medios de registro 12 que detecta y almacena los datos de la fotoluminiscencia detectada.

Si el medio de radiación 7 es pulsado, se puede conseguir información sobre el perfil temporal de la emisión (desexcitación) de la muestra.

Mediante el diseño del aparato mostrado en la figura 5, es posible irradiar un material, detectar y registrar la radiación de luminiscencia de este primer material dispuesto en el soporte en una primera posición, después de lo cual se mueve el soporte hasta que un segundo material queda ubicado bajo el haz de la radiación de excitación, y el proceso es repetido de nuevo hasta completarse la caracterización para todas las muestras dispuestas.

En la realización del aparato mostrada en las figuras 6 y 7, idónea para la caracterización simultánea por fotoluminiscencia de materiales sólidos transparentes dispuestos en un soporte plano, el aparato comprende medios de irradiación 14 para aplicar una radiación

controlada a la totalidad de superficie del soporte que alberga las muestras, un conjunto portamuestras 15 que comprende el soporte portamuestras en el que están dispuestas las muestras, la tapa de protección, medios de pantalla 17 para evitar que la radiación producida por una muestra llegue al detector o zona de detección dispuesta para detectar otra muestra distinta, y un conjunto detector que comprende los medios acondicionadores de la radiación de fotoluminiscencia emitida por cada una de las muestras, así como los medios de detección, está dispuesto debajo de las muestras y conectado a los medios de registro 12. Esta realización permite la detección y el registro simultáneo de la radiación de luminiscencia producida por todas muestras dispuestas en el soporte 15 como efecto de su previa excitación mediante los medios de irradiación 14. Estos medios 14 incluyen al menos un sistema monocromador que permite el barrido rápido, en comparación con el tiempo que dura el proceso de luminiscencia, de las distintas longitudes de onda que integran la emisión, así como un dispositivo CCD.

El aparato de esta realización permite, por lo tanto, irradiar un conjunto de materiales 1 de manera simultánea así como detectar y registrar la radiación de luminiscencia del conjunto de materiales dispuestos sobre el soporte, de tal modo que es posible la adquisición simultánea de datos experimentales de las intensidades de emisión a distintas longitudes de onda, a lo largo del tiempo que dura la luminiscencia para cada una de las muestras.

La figura 8 ilustra otra realización de la presente invención que consiste en un aparato para la caracterización secuencial por fotoluminiscencia de muestras 1 de materiales opacos sólidos dispuestos en un soporte plano 2, cuyo aparato tiene una geometría del tipo *front face geometry*, y comprende medios de irradiación 6,7

para aplicar al menos una radiación controlada a las muestras 1, medios de detección y registro 9, 10, 11 de la radiación de luminiscencia producida por las muestras dispuestas 1 en el soporte 2 como efecto de su previa
5 excitación mediante los medios de irradiación 6,7, y medios de accionamiento 13, como por ejemplo una mesa de coordenadas cartesianas (X-Y) motorizada, para conferir un movimiento secuencial controlado al soporte 2.

Este aparato permite irradiar un material 1, detectar
10 y registrar la radiación de luminiscencia de este primer material d1 dispuesto en el soporte 2 en una primera posición, después de lo cual se mueve el soporte 2 hasta que un segundo material 1 queda ubicado bajo el haz de la radiación de excitación, y el proceso es repetido de nuevo
15 hasta completarse la caracterización para todas las muestras dispuestas.

La figura 9 se ilustra otra realización de la presente invención que consiste en un aparato para la caracterización secuencial por fotoluminiscencia de
20 muestras 1 de materiales opacos sólidos dispuestos en un soporte plano 2. Asimismo, la figura 10 muestra una representación del soporte portamuestras empleado en esta realización que consta de 32 pozuelos donde se colocan cantidades entre 10 y 50 miligramos de muestras sólidas de
25 titanosilicatos con diferente contenido en titanio y con diferente densidad de grupos titanoles. El análisis del contenido de titanio tetraédrico de las muestras se realizaría de forma automática mediante excitación a través de una fibra de vidrio bifurcada (18) con un láser de
30 nitrógeno operando a 237 nm y con una potencia de un milijulio por pulso. La anchura del pulso del láser está en el rango de 0.5 a 1 nanosegundo. Mediante la fibra óptica y empleando el sistema mostrado en la figura 9, se excitaría de manera sucesiva cada una de las muestras dispuestas en

el portamuestras 2. Para cada muestra la excitación produce la emisión de fluorescencia del átomo de titanio, donde la longitud de onda del máximo de emisión y la intensidad del mismo son función del contenido de átomos de titanio
5 tetrapodales ($\mu_{em} = 390 \text{ nm}$) o titanoles tripodales que poseen una emisión mucho más débil ($\mu_{em} = 500\text{nm}$).

En el ejemplo de esta realización mediante la fibra bifurcada se captura la fluorescencia proveniente de cada muestra y se dirige hacia una red de difracción de una
10 anchura de banda de 100 nm centrada a 400 nm, acoplada con una cámara CCD que captura de forma simultánea todas las longitudes de onda comprendidas entre 350 y 450 nm resultas por la red de difracción. La cámara CCD además de resolución espectral tiene capacidad de resolución temporal
15 y mediante la programación adecuada es capaz de capturar los espectros con una demora con respecto al pulso del láser de 5, 10, 15, 25 nanosegundos después del pulso del láser. Mediante esta serie de espectros es posible determinar el perfil temporal de la emisión de la muestra y
20 del análisis cinético del mismo deducir la distribución de poblaciones de átomos de titanio tetrapodal.

El tiempo en el que se registra la emisión para cada muestra es muy inferior a un segundo, viniendo limitado el tiempo de análisis por muestra por el movimiento mecánico
25 del portamuestras. Los medios empleados para el movimiento es una mesa de coordenadas cartesianas, que permiten movimientos con una precisión de 5 μm y velocidades de posicionamiento de un cm por segundo. El movimiento del soporte es realizado en el plano perpendicular al haz del
30 láser. Típicamente, para cada muestra se dedica un tiempo de análisis de 10 segundos por muestra, con lo que la frecuencia es de 6 muestras por minuto.

Mediante programación adecuada es posible registrar para cada una de las muestras los espectros de emisión a

tiempos de demora diferentes de los anteriores, de manera que el conjunto de dos o más series de medidas dé lugar por intercalación a un perfil temporal de decaimiento de la emisión que tenga cuatro por N puntos, siendo N el número de veces en el que se dispara un pulso de láser sobre cada muestra. Un ejemplo de los espectros que se obtienen se muestra en la figura 2.

El análisis de los datos obtenidos se realiza en un ordenador distinto al que controla la adquisición de datos, disparo del láser, sincronización de experimentos, movimiento de muestras, etc. Este análisis permite determinar la cantidad relativa de titanio tetrapodal mediante la intensidad de emisión a 390 nm medida a 5 nanosegundos tras el pulso para cada una de las muestras. La figura 11 muestra una representación de los resultados obtenidos para cada muestra del contenido de titanio tetrapodal respecto a una muestra de referencia según en función de la posición que ocupa cada muestra en soporte.

La homogeneidad del titanio tetrapodal en cada muestra y el número de familias diferentes de titanio tetrapodal se deduce del análisis cinético mediante un ajuste a un sumatorio de ecuaciones de primer orden. Así, se identifican diferentes poblaciones por el tiempo de vida media (μ) que poseen y la abundancia de esta población se obtiene del coeficiente que acompaña al término exponencial, véase la ecuación siguiente:

$$I(t) = \sum_i A_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

La figura 12 muestra la distribución de población en base a los tiempos de vida media de titanio tetrapodal

La actividad catalítica de estos materiales para la epoxidación de olefinas está directamente relacionado con

los tipos de titanios presentes en su estructura. Efectivamente, la mejor actividad y selectividad catalítica en esta reacción se obtienen con altos contenidos de titano tetrapodal ($\mu_{em}=390nm$), estando constituido mayoritariamente este tipo de especies de titanio por una población cuyo un
5 tiempo de vida media es inferior a 5 nanosegundos.

En otro ejemplo de la presente invención se colocan en el portamuestras cantidades entre 10 y 50 miligramos de vanadio sobre óxidos inorgánicos soportados.

10 De acuerdo con el ejemplo anterior donde se describen los resultados para muestras de titanosilicatos, otro ejemplo de la presente invención consiste en el estudio de alta capacidad (high-throughput) para las muestras de vanadio soportado. Teniendo en cuenta la diferente
15 absorción de estas muestras con respecto a las de titanio, en el caso de las muestras de vanadio se utiliza un láser de Nd-YAG con triplicador de frecuencia operando a 355 nm. Mediante una fibra bifurcada el pulso de láser se dirige a la muestra recogiendo la emisión, que tras ser analizada
20 por una red de difracción se registra mediante una cámara CCD.

La red de difracción se centra a 550 nm, registrándose la emisión para una ventana entre 500 y 600 nm. En estos materiales conteniendo vanadio, el máximo de emisión
25 depende del punto isoeléctrico del soporte, variando éste entre 610 nm para soportes muy básicos, como por ejemplo el óxido de magnesio (Punto isoeléctrico ~ 12), y 520 nm para soportes ácidos como el óxido de silicio (Punto isoeléctrico ~ 1.8).

30 Al igual que el caso del titanio, el perfil temporal de la emisión contiene información de la distribución de poblaciones entre varias familias. Esta información se puede conseguir ajustando el decaimiento de la intensidad para la longitud de onda de máxima emisión y ajustándola a

una serie de términos de primer orden. La información que se consigue mediante esta técnica de caracterización por fluorescencia está relacionada para el vanadio con su actividad catalítica en varias reacciones de oxidación.

- 5 Cuando la longitud de onda de máxima emisión se encuentra próxima a la región de 500 nm la actividad catalítica para reacciones de inserción de oxígeno en hidrocarburos es máxima. En contraste, cuando la longitud de onda de máxima emisión está próxima a los 600 nm las muestras de vanadio
- 10 poseen una alta actividad catalítica para la deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos.

REIVINDICACIONES

1. Un aparato para la caracterización por técnicas de fotoluminiscencia de múltiples muestras de materiales sólidos, caracterizado porque comprende al menos
5 medios de irradiación (6,7,8,14) para aplicar al menos una radiación controlada a las muestras (1),
 al menos un soporte (2,3,4,15) que alberga una pluralidad de muestras (1)
 medios de detección y registro (9,10,11,16) de la
10 radiación de fotoluminiscencia producida por las muestras (1) dispuestas en el soporte (2,3,4,15) como efecto de su previa irradiación.
2. Un aparato conforme a la reivindicación 1,
15 caracterizado porque comprende además medios de control para controlar al menos un parámetro del aparato seleccionado entre temperatura, presión y composición química de la atmósfera en contacto con las muestras (1).
- 20 3. Un aparato conforme a una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los medios de irradiación (6,7,8,14) generan una radiación con longitudes de onda en el rango del ultravioleta-visible.
- 25 4. Un aparato conforme a una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque que además incluye medios de accionamiento (13) para conferir un movimiento controlado a al menos un soporte (4,16).
- 30 5. Un aparato conforme a una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque que además incluye medios de accionamiento (13) para conferir un movimiento controlado a los medios de irradiación (6,7,8,14) y medios de detección y registro (9,10,11,16).

6. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque los medios de control comprenden medios de regulación térmica susceptibles de mantener las muestras a una temperatura en un rango desde -200°C hasta
5 600°C.

7. Un aparato de acuerdo con una de las reivindicaciones de 2 y 6, caracterizado porque los medios de control comprenden medios de regulación de fluidos gaseosos para
10 regular la composición de fluidos gaseosos en contacto con la superficie portamuestras del soporte y/o de las muestras.

8. Un aparato de acuerdo con una cualquiera de las
15 reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque comprende medios magnetizadores y/o generadores de campos eléctricos para poder someter a las muestras a un campo magnético y/o eléctrico.

20 9. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los medios de irradiación (6,7,8,14) comprenden al menos un dispositivo emisor de rayos láser.

10. Un aparato según la reivindicación 9 caracterizado
25 porque el dispositivo emisor de rayos láser comprende medios de ajuste para variar la frecuencia o el rango de frecuencias de emisión de rayos láser.

11. Un aparato según la reivindicación 1, caracterizado
30 porque los medios de irradiación (6,7,8,14) son medios generadores de luz monocromática.

12. Un aparato según la reivindicación 1, caracterizado porque los medios de irradiación (6,7,8,14) son medios

generadores de luz polarizada.

13. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los medios de detección y registro
5 (9,10,11,16) comprenden al menos un sistema óptico para descomponer luz en distintas longitudes de onda.

14. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los medios de detección y registro
10 (9,10,11,16) comprenden al menos un filtro para seleccionar un determinado rango de longitudes de onda de la radiación de fotoluminiscencia.

15. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los medios de detección y registro
15 (9,10,11,16) comprenden al menos un dispositivo CCD de detección.

16. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los medios de detección y registro
20 (9,10,11,16) comprenden al menos un fotomultiplicador.

17. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los medios de detección y registro
25 (9,10,11,16) comprenden al menos una matriz integrada de fotomultiplicadores.

18. Un aparato según la reivindicación 1, caracterizado porque los medios de irradiación (6,7,8,14) son capaces de
30 producir pulsos precisos de radiación con una duración determinada en el rango de femto-, pico- y nanosegundos y con una frecuencia de repetición controlable desde 0,1 hasta 2000 Hz.

19. Un aparato según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque los medios de irradiación (6,7,8,14) permiten irradiar varias muestras simultáneamente.

5 20. Un aparato según la reivindicación 1, caracterizado porque los medios de detección y registro (9,10,11,16) permiten detectar simultáneamente la emisión de fotoluminiscencia procedente varias muestras.

10 21. Un aparato según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte portamuestras (2,4) comprende
una pluralidad de ubicaciones para el depósito directo de al menos una muestra (1) en cada ubicación,
un soporte plano (4) con una superficie portamuestras
15 (2) que comprende las ubicaciones para las muestras, estando definida cada ubicación en una posición predeterminada, y
medios de acoplamiento reversible del soporte a medios de accionamiento (13) para conferir un movimiento
20 controlado al soporte (4).

22. Un aparato según la reivindicación 21, caracterizado porque al menos parte de las ubicaciones están distribuidas sectorialmente en la superficie portamuestras (2).

25

23. Un aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, caracterizado porque al menos parte de las ubicaciones está definida por depresiones en la superficie portamuestras (4).

30

24. Un aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, caracterizado porque al menos parte de las ubicaciones está definida entre tabiques (17) sobresalientes de la superficie portamuestras (2).

25. Un aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 24, caracterizado porque al menos parte de las muestras (1) está depositada en las ubicaciones en la superficie portamuestras (2) en forma de
5 película fina de sólidos.

26. Un aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 25, caracterizado porque el soporte (4) consiste al menos parcialmente de un material
10 transparente a determinadas ondas electromagnéticas.

27. Un aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 26, caracterizado porque el soporte (4) consiste al menos parcialmente de un material
15 reflectante.

28. Un aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 27, caracterizado porque el soporte (4) es un soporte circular plano.
20

29. Un aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 28, caracterizado porque está fabricado en un material termorresistente a temperaturas entre -200 a 600°C.
25

30. Un aparato según la reivindicación 1, caracterizado porque los medios de irradiación (6,7,8,14) irradian las muestras (1) con una radiación en el rango de 250-350 nm.

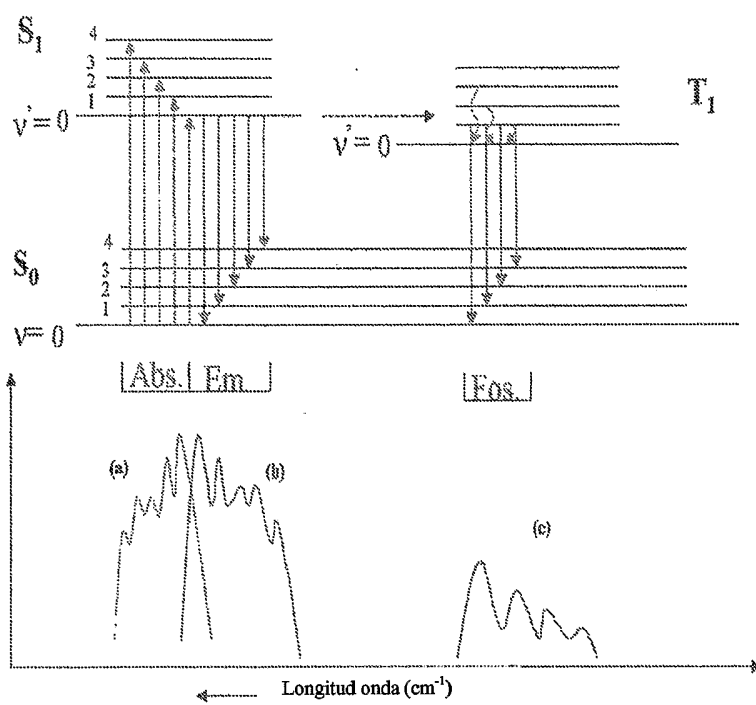
30 31. Un aparato según la reivindicación 1, caracterizado porque los medios de detección y registro (9,10,11,16) detectan radiaciones emitidas por las muestras irradiadas, en el rango de 200 a 1500 nm.

32. Un aparato según la reivindicación 1, caracterizado porque los medios de irradiación (6,7,8,14) y los medios de detección y registro (9,10,11,16) disponen de al menos una fibra óptica bifurcada.

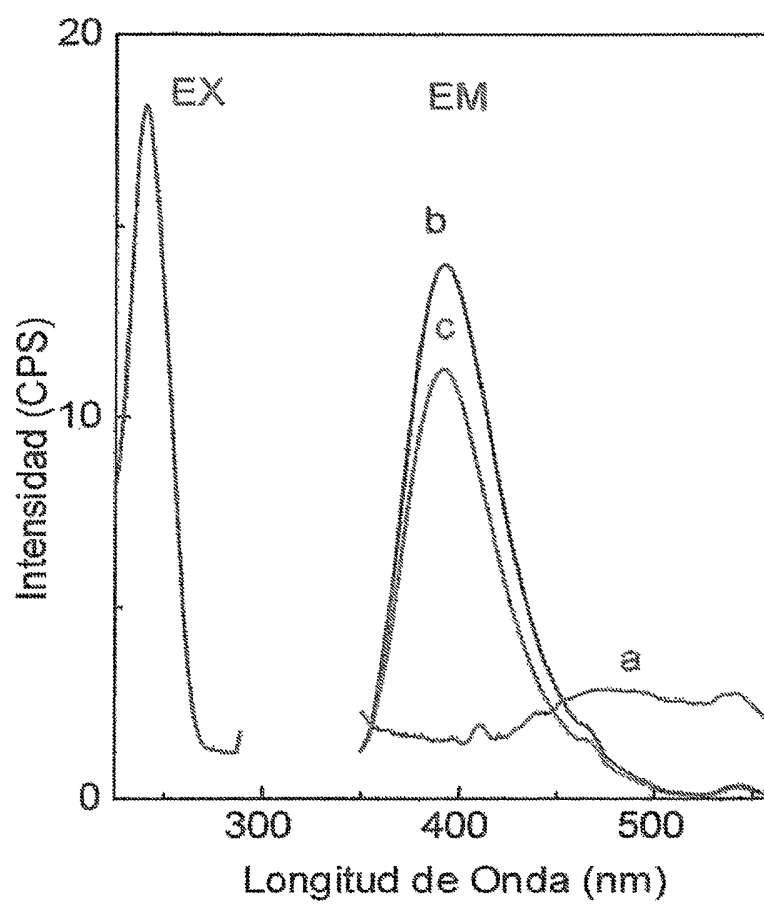
5

33. Un aparato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los materiales sólidos dispuestos en el soporte portamuestras están en contacto íntimo con moléculas orgánicas o inorgánicas, las
10 cuales poseen propiedades luminiscentes por sí mismas o por efecto de su interacción con el material sólido.

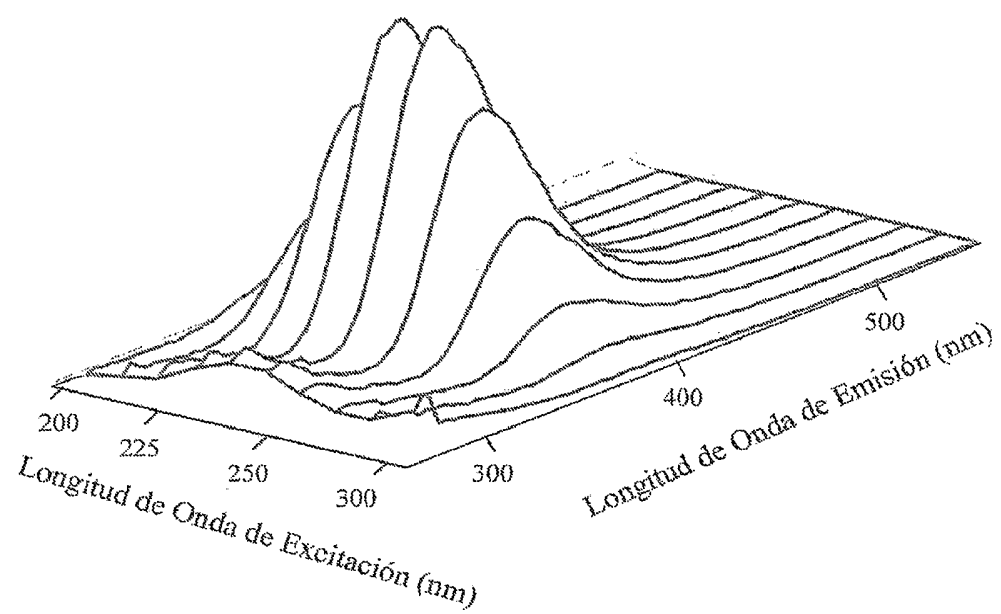
1/10

**Fig. 1**

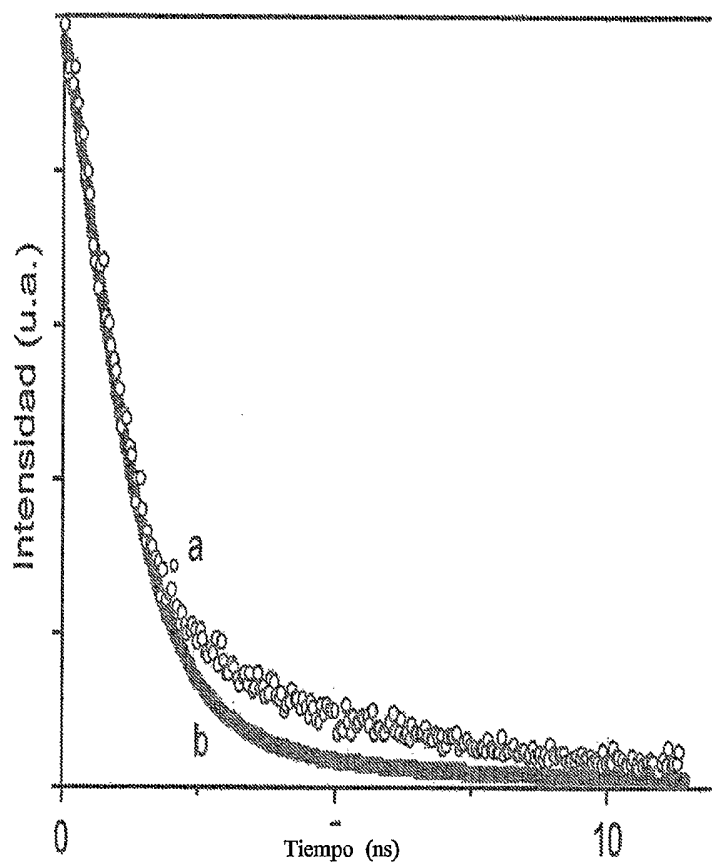
2/10

**Fig. 2**

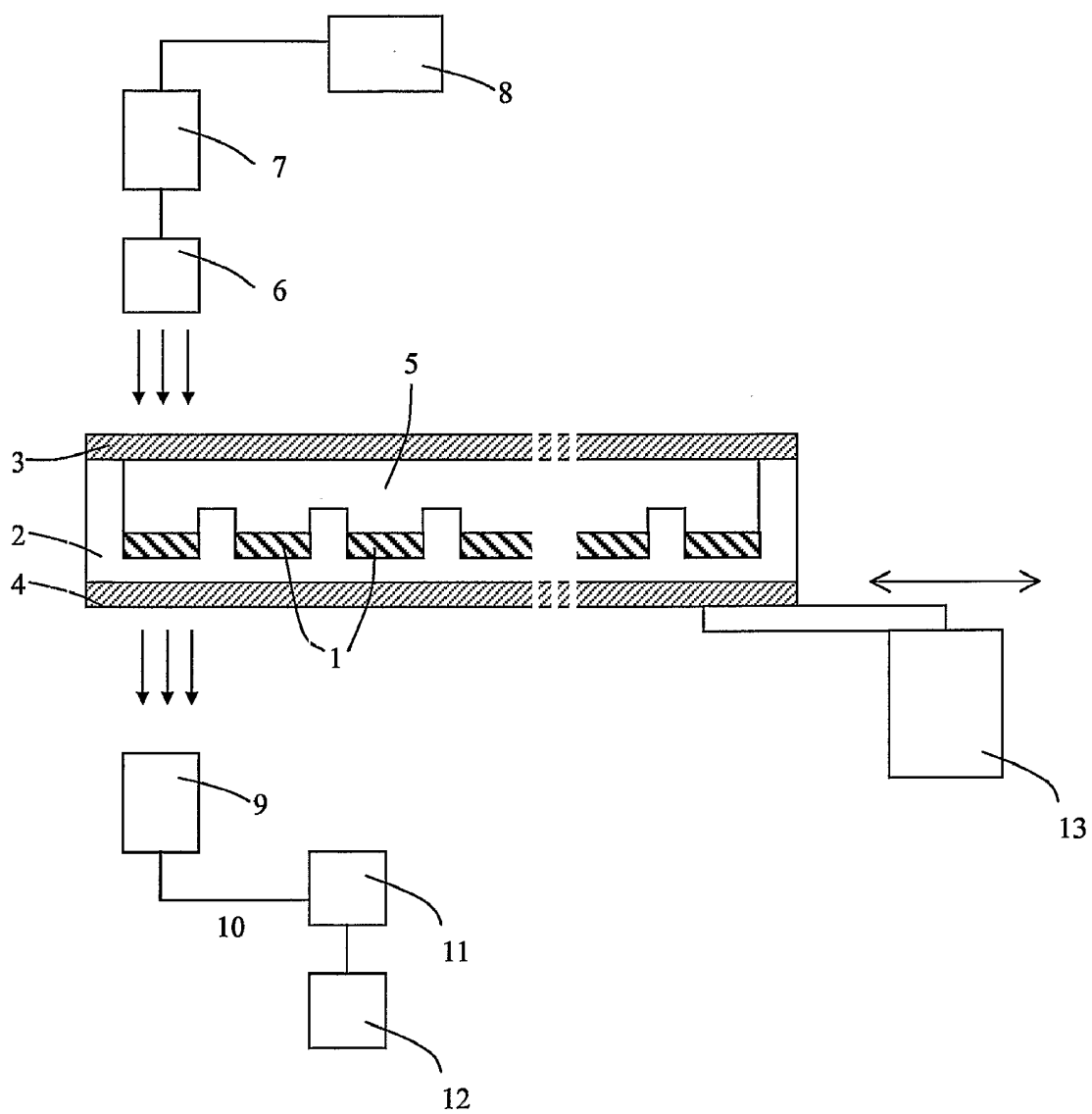
3/10

**Fig. 3**

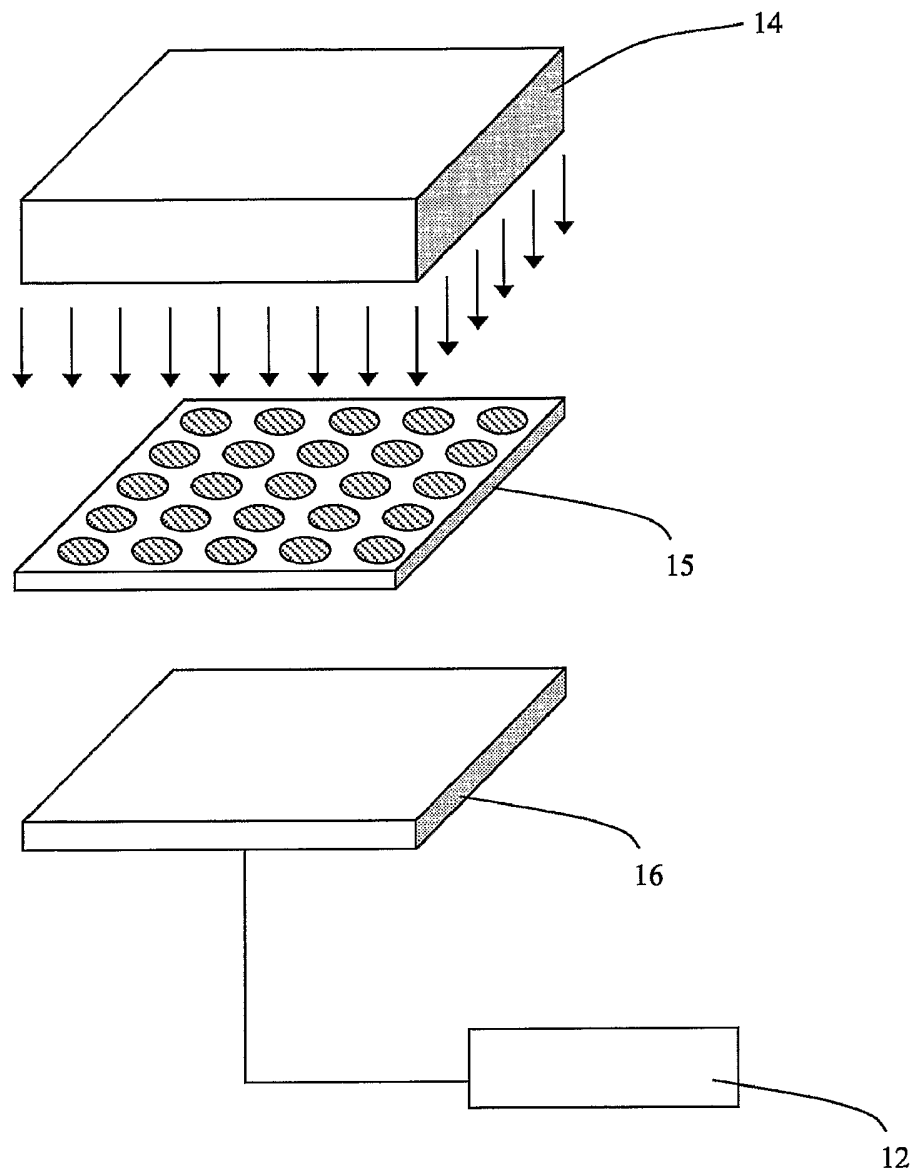
4/10

**Fig. 4**

5/10

**Fig. 5**

6/10

**Fig. 6**

7/10

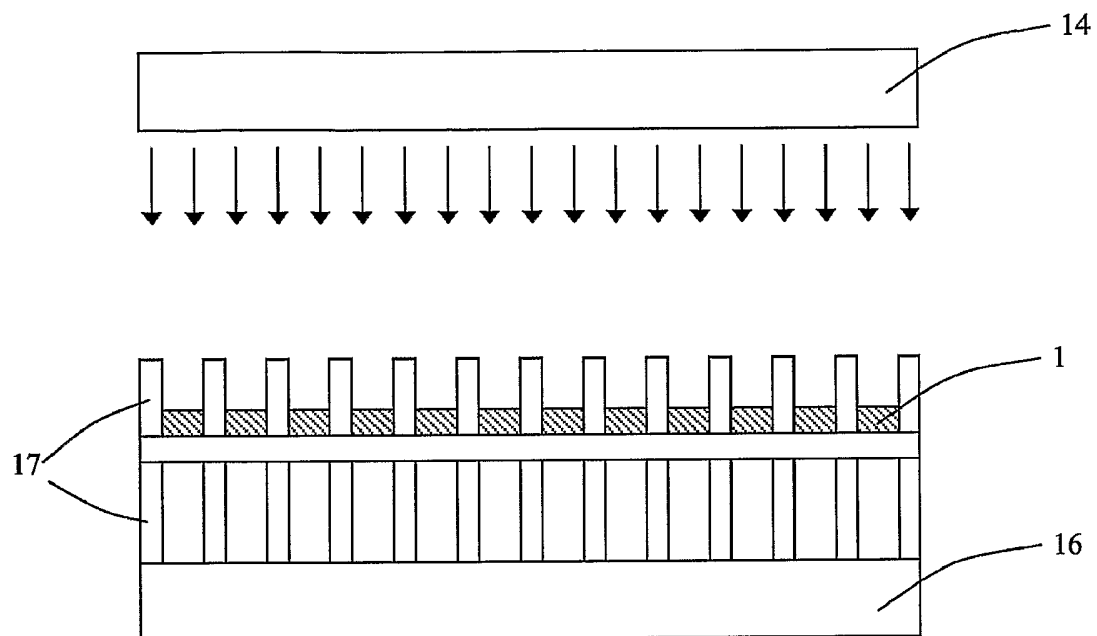


Fig. 7

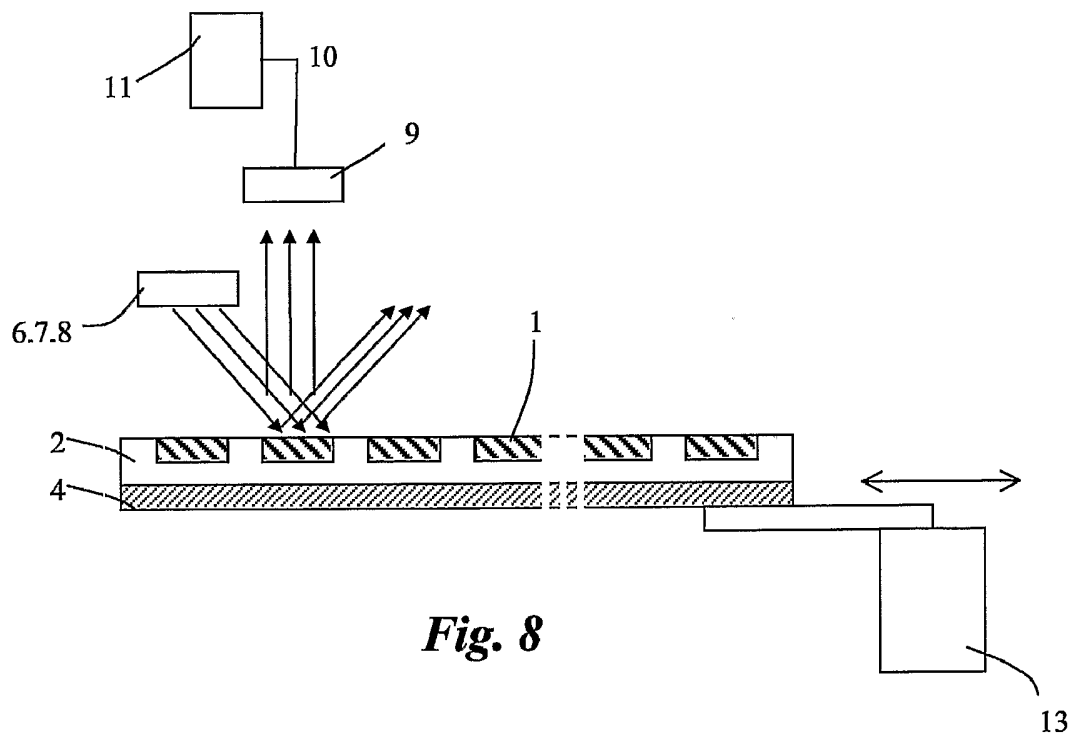
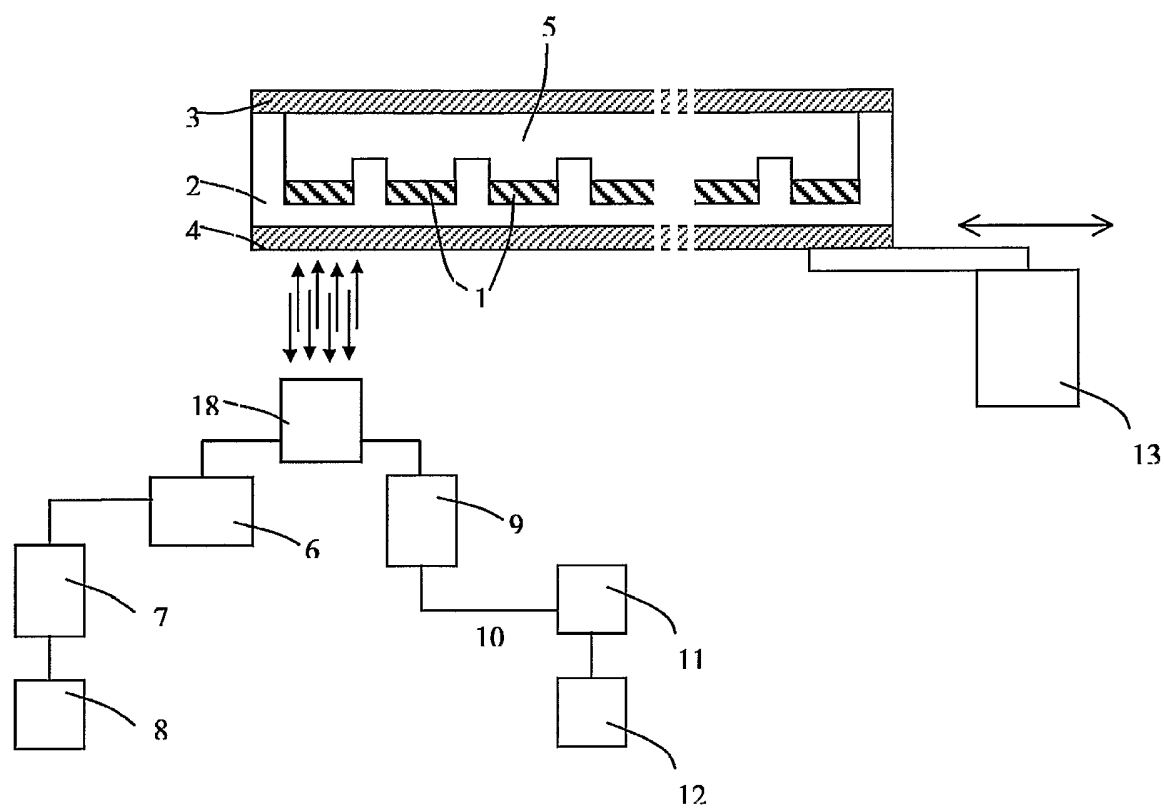


Fig. 8

8/10

**Fig. 9**

9/10

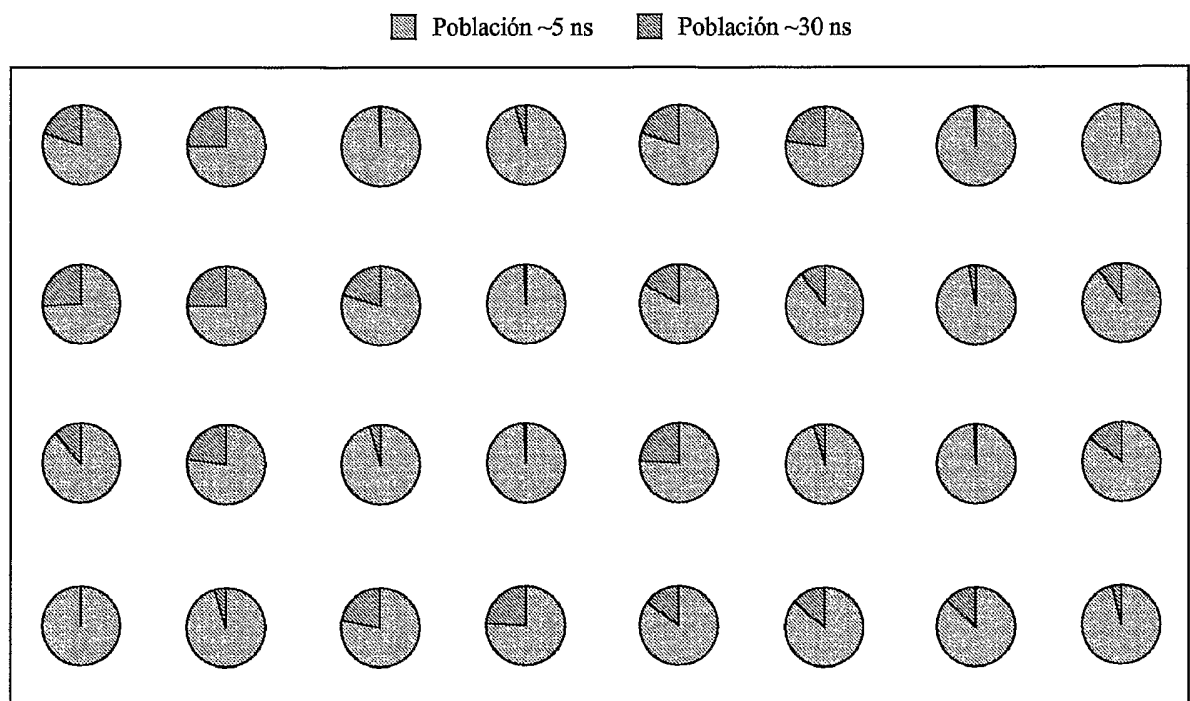
A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8

Fig. 10

88%	96%	20%	42%	81%	85%	12%	28%
97%	95%	80%	32%	61%	71%	43%	52%
67%	88%	15%	5%	92%	27%	17%	75%
20%	45%	92%	100%	79%	75%	69%	33%

Fig. 11

10/10

***Fig. 12***

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2004/070061

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁷ G01J 3/02, G01J 3/443

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁷ G01J 3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, NPL, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1174706 A2 (I.S.S. INC.) 23.01.2002, the whole document	1-33
X	US 4260885 A (ALBERT) 07.04.1981, the whole document	1-33
A	US 5959297 A (WEINBERG et alii) 28.09.1999, the whole document	1-33
X	US 4300834 A (DEMERS et alii) 17.11.1981, the whole document	1-33
A	US 6004617 A (SCHULTZ et alii) 21.12.1999, the whole document	1-33

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 2004 (25/11/04)

Date of mailing of the international search report

29 November 2004 (29/11/04)Name and mailing address of the ISA/ **S.P.T.O.**

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.

Facsimile No.

Nº de fax 34 91 3495304

Authorized officer

Manuel Flavià Rodríguez

Telephone No.

+ 34 91 3495386

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ ES 2004/070061

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1174706 A2	23.01.2002	CA 2353221 A US 20030206297 A EP 20010306195 JP 2002071567 A US 6603546 B US 6794659 B	21.01.2002 06.11.2003 18.07.2001 08.03.2002 05.08.2003 21.09.2004
----- US4260885 A -----	----- 07.04.1981 -----	----- NONE -----	----- ----- -----
US 5959297 A	28.09.1999	CA 2261305 A WO 9803521 A AU 3741897 A CA 2267897 A WO 9815969 A WO 9815813 A WO 9815805 A WO 9815501 A CA 2267908 AC AU 4749397 A AU 4673497 A AU 4902497 A AU 4812097 A WO 9856796 A AU 7801698 A WO 9905154 A CA 2297657 A WO 9905318 A AU 8499798 A EP 0920436 A EP 19980926102 EP 0923590 AB EP 19970934335 EP 0934515 A EP 19970910844 EP 0950114 A EP 19980934381 JP 11514012 T EP 0978499 AB EP 19990203632 US 6030917 A US 6034775 A EP 0983983 AB EP 19990203631 EP 0985678 AB EP 19990203630 EP 1000074 A EP 19980935824 EP 1019947 AB EP 19970910017	29.01.1998 29.01.1998 10.02.1998 16.04.1998 16.04.1998 16.04.1998 16.04.1998 16.04.1998 16.04.1998 05.05.1998 05.05.1998 05.05.1998 05.05.1998 17.12.1998 30.12.1998 04.02.1999 04.02.1999 04.02.1999 16.02.1999 09.06.1999 28.05.1998 23.06.1999 22.07.1997 11.08.1999 07.10.1997 20.10.1999 10.07.1998 30.11.1999 09.02.2000 22.07.1997 29.02.2000 07.03.2000 08.03.2000 22.07.1997 15.03.2000 22.07.1997 17.05.2000 20.07.1998 19.07.2000 08.10.1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ ES 2004/070061

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		EP 1021711 A	26.07.2000
		EP 19970945564	08.10.1997
		US 6182499 B	06.02.2001
		US 6242623 B	05.06.2001
		US 6248540 B	19.06.2001
		AT 206714 T	15.10.2001
		EP 1146030 A	17.10.2001
		EP 20010201676	22.07.1997
		US 2001033375 A	25.10.2001
		AT 208755 T	15.11.2001
		DE 69707294 D	15.11.2001
		AT 210620 T	15.12.2001
		AT 210108 T	15.12.2001
		DE 69708331 D	20.12.2001
		ES 2162682 T	01.01.2002
		DE 69708928 D	17.01.2002
		DE 69709179 D	24.01.2002
		DK 923590 T	28.01.2002
		DK 978499 T	04.03.2002
		DK 983983 T	25.03.2002
		ES 2166208 T	01.04.2002
		ES 2166209 T	01.04.2002
		DK 985678 T	02.04.2002
		US 6373570 B	16.04.2002
		DE 69707294 T	02.05.2002
		US 6401519 B	11.06.2002
		DE 69708928 T	20.06.2002
		DE 69708331 T	11.07.2002
		US 6419881 B	16.07.2002
		DE 69709179 T	18.07.2002
		US 2002098471 A	25.07.2002
		AT 222401 T	15.08.2002
		US 6440745 B	27.08.2002
		US 6441901 B	27.08.2002
		JP 2002241319 A	28.08.2002
		JP 2002241388 A	28.08.2002
		JP 2002241387 A	28.08.2002
		DE 69714789 D	19.09.2002
		DK 1019947 T	02.12.2002
		DE 69714789 T	05.12.2002
		US 2002197731 A	26.12.2002
		US 2003007152 A	09.01.2003
		EP 1280185 AB	29.01.2003
		EP 20020018112	08.10.1997
		ES 2182040 T	01.03.2003
		US 6536944 B	25.03.2003
		US 6541271 B	01.04.2003
		US 2003100119 A	29.05.2003
		US 2003138025 A	24.07.2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ ES 2004/070061

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		US 6670298 B	30.12.2003
		US 2004023302 A	05.02.2004
		US 6738529 B	18.05.2004
		US 6756195 B	29.06.2004
		US 2004175760 A	09.09.2004
		AT 277422 T	15.10.2004
		DE 69730883 D	28.10.2004
-----	-----	-----	-----
US 4300834 A	17.11.1981	FR 2483079 AB	27.11.1981
		GB 2077425 AB	16.12.1981
		JP 57010439 A	20.01.1982
		DE 3119903 A	06.05.1982
-----	-----	-----	-----
US 6004617 A	21.12.1999	CA 2202286 A	25.04.1996
		WO 9611878 A	25.04.1996
		AU 3957795 A	06.05.1996
		NO 971777 A	18.06.1997
		EP 0789671 A	20.08.1997
		EP 19950937472	18.10.1995
		CN 1181055 A	06.05.1998
		CN 1082936 B	17.04.2002
		US 5776359 A	07.07.1998
		JP 10512840 T	08.12.1998
		US 5985356 A	16.11.1999
		US 6045671 A	04.04.2000
		EP 0992281 A	12.04.2000
		EP 19990203888	18.10.1995
		EP 1002573 A	24.05.2000
		EP 19990203887	18.10.1995
		EP 1002572 A	24.05.2000
		EP 19990203886	18.10.1995
		US 6326090 B	04.12.2001
		US 2001055669 A	27.12.2001
		US 2001055775 A	27.12.2001
		US 6346290 B	12.02.2002
		US 6410331 B	25.06.2002
		US 6419881 B	16.07.2002
		US 6420179 B	16.07.2002
		US 6440745 B	27.08.2002
		US 2002119243 A	29.08.2002
		US 2003100119 A	29.05.2003
		US 2003134089 A	17.07.2003
		US 6649413 B	18.11.2003
		US 2003219906 A	27.11.2003
		US 2004014077 A	22.01.2004
		US 6686205 B	03.02.2004
		JP 2004163418 A	10.06.2004
		EP 1442788 A	04.08.2004
		EP 20040009653	18.10.1995
		US 2004154704 A	12.08.2004
		US 6794052 B	21.09.2004

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 2004/070061

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ G01J 3/02, G01J 3/443

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

CIP⁷ G01J 3/00

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, NPL, PAJ.

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	EP 1174706 A2 (I.S.S. INC.) 23.01.2002, todo el documento.	1-33
X	US 4260885 A (ALBERT) 07.04.1981, todo el documento.	1-33
A	US 5959297 A (WEINBERG et alii) 28.09.1999, todo el documento.	1-33
X	US 4300834 A (DEMERS et alii) 17.11.1981, todo el documento.	1-33
A	US 6004617 A (SCHULTZ et alii) 21.12.1999, todo el documento.	1-33

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

25 de noviembre 2004 (25.11.2004)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

29 NOV 2004 29. 11. 2004

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

O.E.P.M.

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.

Nº de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

Manuel Fluvià Rodríguez

Nº de teléfono + 34 91 3495386

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Sol internacional nº
PCT/ ES 2004/070061

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
EP 1174706 A2	23.01.2002	CA 2353221 A	21.01.2002
		US 20030206297 A	06.11.2003
		EP 20010306195	18.07.2001
		JP 2002071567 A	08.03.2002
		US 6603546 B	05.08.2003
		US 6794659 B	21.09.2004
-----	-----	-----	-----
US4260885 A	07.04.1981	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----
US 5959297 A	28.09.1999	CA 2261305 A	29.01.1998
		WO 9803521 A	29.01.1998
		AU 3741897 A	10.02.1998
		CA 2267897 A	16.04.1998
		WO 9815969 A	16.04.1998
		WO 9815813 A	16.04.1998
		WO 9815805 A	16.04.1998
		WO 9815501 A	16.04.1998
		CA 2267908 AC	16.04.1998
		AU 4749397 A	05.05.1998
		AU 4673497 A	05.05.1998
		AU 4902497 A	05.05.1998
		AU 4812097 A	05.05.1998
		WO 9856796 A	17.12.1998
		AU 7801698 A	30.12.1998
		WO 9905154 A	04.02.1999
		CA 2297657 A	04.02.1999
		WO 9905318 A	04.02.1999
		AU 8499798 A	16.02.1999
		EP 0920436 A	09.06.1999
		EP 19980926102	28.05.1998
		EP 0923590 AB	23.06.1999
		EP 19970934335	22.07.1997
		EP 0934515 A	11.08.1999
		EP 19970910844	07.10.1997
		EP 0950114 A	20.10.1999
		EP 19980934381	10.07.1998
		JP 11514012 T	30.11.1999
		EP 0978499 AB	09.02.2000
		EP 19990203632	22.07.1997
		US 6030917 A	29.02.2000
		US 6034775 A	07.03.2000
		EP 0983983 AB	08.03.2000
		EP 19990203631	22.07.1997
		EP 0985678 AB	15.03.2000
		EP 19990203630	22.07.1997
		EP 1000074 A	17.05.2000
		EP 19980935824	20.07.1998
		EP 1019947 AB	19.07.2000
		EP 19970910017	08.10.1997

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Soli internacional nº

/PCT/ ES 2004/070061

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
		EP 1021711 A	26.07.2000
		EP 19970945564	08.10.1997
		US 6182499 B	06.02.2001
		US 6242623 B	05.06.2001
		US 6248540 B	19.06.2001
		AT 206714 T	15.10.2001
		EP 1146030 A	17.10.2001
		EP 20010201676	22.07.1997
		US 2001033375 A	25.10.2001
		AT 208755 T	15.11.2001
		DE 69707294 D	15.11.2001
		AT 210620 T	15.12.2001
		AT 210108 T	15.12.2001
		DE 69708331 D	20.12.2001
		ES 2162682 T	01.01.2002
		DE 69708928 D	17.01.2002
		DE 69709179 D	24.01.2002
		DK 923590 T	28.01.2002
		DK 978499 T	04.03.2002
		DK 983983 T	25.03.2002
		ES 2166208 T	01.04.2002
		ES 2166209 T	01.04.2002
		DK 985678 T	02.04.2002
		US 6373570 B	16.04.2002
		DE 69707294 T	02.05.2002
		US 6401519 B	11.06.2002
		DE 69708928 T	20.06.2002
		DE 69708331 T	11.07.2002
		US 6419881 B	16.07.2002
		DE 69709179 T	18.07.2002
		US 2002098471 A	25.07.2002
		AT 222401 T	15.08.2002
		US 6440745 B	27.08.2002
		US 6441901 B	27.08.2002
		JP 2002241319 A	28.08.2002
		JP 2002241388 A	28.08.2002
		JP 2002241387 A	28.08.2002
		DE 69714789 D	19.09.2002
		DK 1019947 T	02.12.2002
		DE 69714789 T	05.12.2002
		US 2002197731 A	26.12.2002
		US 2003007152 A	09.01.2003
		EP 1280185 AB	29.01.2003
		EP 20020018112	08.10.1997
		ES 2182040 T	01.03.2003
		US 6536944 B	25.03.2003
		US 6541271 B	01.04.2003
		US 2003100119 A	29.05.2003
		US 2003138025 A	24.07.2003

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 2004/070061

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
		US 6670298 B	30.12.2003
		US 2004023302 A	05.02.2004
		US 6738529 B	18.05.2004
		US 6756195 B	29.06.2004
		US 2004175760 A	09.09.2004
		AT 277422 T	15.10.2004
		DE 69730883 D	28.10.2004
		-----	-----
US 4300834 A	17.11.1981	FR 2483079 AB	27.11.1981
		GB 2077425 AB	16.12.1981
		JP 57010439 A	20.01.1982
		DE 3119903 A	06.05.1982
		-----	-----
US 6004617 A	21.12.1999	CA 2202286 A	25.04.1996
		WO 9611878 A	25.04.1996
		AU 3957795 A	06.05.1996
		NO 971777 A	18.06.1997
		EP 0789671 A	20.08.1997
		EP 19950937472	18.10.1995
		CN 1181055 A	06.05.1998
		CN 1082936 B	17.04.2002
		US 5776359 A	07.07.1998
		JP 10512840 T	08.12.1998
		US 5985356 A	16.11.1999
		US 6045671 A	04.04.2000
		EP 0992281 A	12.04.2000
		EP 19990203888	18.10.1995
		EP 1002573 A	24.05.2000
		EP 19990203887	18.10.1995
		EP 1002572 A	24.05.2000
		EP 19990203886	18.10.1995
		US 6326090 B	04.12.2001
		US 2001055669 A	27.12.2001
		US 2001055775 A	27.12.2001
		US 6346290 B	12.02.2002
		US 6410331 B	25.06.2002
		US 6419881 B	16.07.2002
		US 6420179 B	16.07.2002
		US 6440745 B	27.08.2002
		US 2002119243 A	29.08.2002
		US 2003100119 A	29.05.2003
		US 2003134089 A	17.07.2003
		US 6649413 B	18.11.2003
		US 2003219906 A	27.11.2003
		US 2004014077 A	22.01.2004
		US 6686205 B	03.02.2004
		JP 2004163418 A	10.06.2004
		EP 1442788 A	04.08.2004
		EP 20040009653	18.10.1995
		US 2004154704 A	12.08.2004
		US 6794052 B	21.09.2004
		-----	-----