ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE
---

(19)

المملكة المغربية

المكتب المغربي للملكية الصناعية و التجارية
---

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 33325 B1

(43) Date de publication :
01.06.2012

(51) Cl. internationale :
C09D 11/00; C09D 11/10; B41M 3/14; C09K 11/06

(21) N° Dépôt :
34346

(22) Date de Dépôt :
11.11.2011

(30) Données de Priorité :
12.05.2009 WO PCT/IB2009/005572

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/EP2010/056350 10.05.2010

(71) Demandeur(s) :
SICPA HOLDING SA, AVENUE DE FLORISSANT 41 CH-1008 PRILLY (CH)

(72) Inventeur(s) :
ABOUTANOS, Vickie ; TILLER, Thomas ; REINHARD, Christine ; RASCAGNÈRES, Stéphanie

(74) Mandataire :
SABA & CO

(54) Titre : **DOCUMENT DE SECURITE COMPRENANT DES CHELATES LUMINESCENTS**

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une composition aqueuse d'encre pour jet d'encre thermique destinée à l'impression de documents de sécurité comprenant au moins un complexe de lanthanide hydrosoluble luminescent.

الملخـــــص

يتعلق الاختراع الحالي بتركيبة حبر نفثية مائية حرارية لطباعة مستندات الأمان تشتمل على معقد لانثانيد متألق قابل للذوبان في الماء واحد على الأقل.

شكل 1 .

(VINGT DEUX PAGES)

SICPA HOLDING S.A.
P. P. SABA & CO., Casablanca

PI/34346

الوصف الكامل

01 JUIN 2012

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الحالي بمجال مستندات الأمان ويهدف إلى تحسين مستوى الأمان لهذه المستندات.

يتم بشكل متزايد على مستوى العالم تزييف المستندات الآمنة مثل العملة، جوازات السفر، أو بطاقات الهوية. ويمثل هذا الموقف مشكلة حرجة جداً للحكومات والمجتمع عموماً. على سبيل المثال يمكن أن تستخدم مؤسسات الجريمة المنظمة جوازات سفر أو بطاقات هوية مزيفة لانتقال البشر. وبزيادة تعقد تقنيات تقليد الصور، تتزايد صعوبة التمييز بوضوح بين مستند مزيف والمستند الأصلي. لذا يعتبر لتأمين المستندات تأثير كبير على اقتصاديات الدول وكذلك على ضحايا الانتقال غير المشروع باستخدام مستندات مزيفة.

وتعتبر جوازات السفر وبطاقات الهوية بشكل عام مستندات آمنة تحتوي على عدد ضخم من عناصر الحماية، مثل المجسمات، شفرات الأعمدة، البيانات المشفرة، الأوراق أو الركائز المعينة، إلخ. وتكون بعض عناصر الحماية مرئية للعين المجردة (السمات "الظاهرة")، وهناك عناصر حماية أخرى تكون غير مرئية (السمات"الخفية") ويتطلب اكتشافها معدات معينة.

في طلب براءة الاختراع الأمريكي رقم US 2007/0225402 يتم الكشف عن استخدام حبر متألق في وجود الأشعة فوق البنفسجية، وتتم طباعته في صورة علامات على المستند. ويكون الحبر المتألق في وجود الأشعة فوق البنفسجية غير مرئي في الضوء

الطبيعي، وذلك حتى لا يتم اكتشاف العلامات إلا بتسليط الأشعة فوق البنفسجية. ويعتبر هذا الحبر المتألق في وجود الأشعة فوق البنفسجية مفيداً في وضع الشفرات على مستندات الأمان مثل جوازات السفر أو أوراق النقد. في المستند المشار إليه، تستخدم عمليات الطباعة، بما في ذلك الطباعة بالسلك سكرين، الطباعة البارزة، الطباعة بكبس الحروف وطباعة الأوفسيت في وضع الأحبار غير المرئية المتألقة في وجود الأشعة فوق البنفسجية.

ويتم على نطاق واسع استخدام المركبات المتألقة في صورة أصباغ في الأحبار والمستحضرات الأخرى (انظر US 6565770، WO08033059، WO08092522). ويمكن التعرف على أمثلة للأصباغ المتألقة في فئات معينة من المركبات غير العضوية، مثل الكبريتيدات، الأوكسي كبريتيدات، مركبات الفوسفات، القانادات، العقيق، الاسباينيل، إلخ من الكاتيونات المتألقة، مشوبة بكاتيون متألق واحد على الأقل يتم اختياره من أيونات الفلزات الانتقالية أو الأيونات الأرضية النادرة.

وتتكون فئة أخرى من المركبات المفيدة في إحداث التألق في الحبر بواسطة معقدات فلزات أرضية نادرة مثل تلك الموضحة في طلب براءة الاختراع الدولي رقم WO 2009/005733أو في براءة الاختراع الأمريكية رقم 7,108,742.

إحدى عمليات الطباعة المحددة المستخدمة في طباعة مستند آمن بالمركبات المتألقة، خصوصاً معقدات الفلزات الأرضية النادرة المتألقة، هي الطباعة بنفث الحبر، وبشكل أكثر تحديداً الطباعة الحرارية بنفث الحبر. تستخدم الطابعات الحرارية بنفث الحبر خراطيش طباعة بها سلسلة من الحجيرات الصغيرة المسخنة كهربياً، والمصممة بواسطة الطباعة الضوئية. ولتكوين صورة، ترسل الطابعة نبضة من التيار الكهربي خلال

عناصر التسخين التي تكون ظهر كل حجيرة، مما يؤدي إلى تفجر البخار في الحجيرة، لتكوين فقاعة، وهو ما يؤدي إلى دفع قطيرة من الحبر خلال فتحة الحجيرة إلى الورقة أمامها (ومن هنا يأتي الاسم التجاري ®Bubblejetلبعض الطابعات التي تعمل بنفث الحبر). يؤدي التوتر السطحي للحبر، بالإضافة إلى تكثف ومن ثم انقباض فقاعة البخار، إلى سحب شحنة أخرى من الحبر في الحجيرة من خلال قناة ضيقة مرتبطة بخزان حبر.

ويكون الحبر المستخدم مائياً (أي عبارة عن حبر أساسه الماء يشتمل على خضاب أو أصباغ)، ويتم الحصول على رأس الطباعة بطريقة أرخص بشكل عام من المعدات المطلوبة لتقنيات نفث الحبر الأخرى. ومع ذلك، تكون فترة صلاحيته قصيرة، ويتم بشكل عام تغييرها مع خرطوشة الحبر الفارغة.

يعتبر جفاف الحبر في فوهات رأس الطباعة مشكلة أخرى تتعلق بطابعات نفث الحبر، مما يؤدي إلى تكون الخضاب و/ أو الأصباغ لتكوين راسب صلب يغلق فوهات الحبر المجهرية. تمنع معظم الطابعات هذا الجفاف من خلال تغطية فوهات رأس الطباعة تلقائياً بغطاء مطاطي عندما لا تكون الطابعة في حالة استخدام.

ومع ذلك يمكن أن يؤدي الفاقد المفاجئ في القدرة، أو فتح الطابعة قبل تغطية رأس الطباعة، إلى جفاف رأس الطباعة. كذلك، حتى في حالة التغطية – أي يكون مانع التسرب غير تام، على مدى أسابيع عديدة، يمكن أن يجف الحبر في الفوهات ويغلقها.

يبدأ جفاف الحبر في الفوهات، يتأثر حجم القطرة، ويمكن أن يتغير مسار القطرة، أو قد تخفق الفوهة تماماً في نفث أي حبر.

في حالة أحبار نفث الحبر المتألقة المشتملة على معقدات فلزات أرضية نبيلة، يكون ثبات المعقد في الماء حرجاً لتفادي انسداد الفوهات. ولمنع الجاف المبكر، تمثل إضافة ماء أو

مذيب، لتخفيف الحبر بالشكل الكافي، حلاً واضحاً. ومع ذلك، يقلل التخفيف بالماء أو مذيب شدة تألق (ومن ثم سهولة اكتشاف) مستند أمان مطبوع بهذا الحبر.

تتمثل مشكلة أخرى في الطباعة الحرارية بنفث الحبر في "Kogation". Kogation (من الكلمة اليابانية "koge" = سفع، حرق، تفحيم) هو التحلل الحراري لمكونات الحبر على سطح عناصر التسخين التي تكون في ظهر كل حجيرة من رأس الطباعة بنفث الحبر، مما يؤدي إلى تكون نواتج تحلل صلبة، يمكن بعد ذلك أن تغلق فوهة الحجيرة.

وعلى الرغم من أن معقدات الفلزات الأرضية النادرة تمثل طريقة مفيدة جداً لإحداث التألق في أحبار نفث الحبر، تؤدي مشكلة جفاف الحبر في الفوهات غالباً إلى استحالة استخدام خراطيش نفث الحبر بكاملها، ومن ثم تؤدي إلى زيادة تكلفة استهلاك خراطيش الحبر. ولا يكون لهذا تأثير بيئي وأمني فحسب، نظراً لمشكلة "إعادة التدوير" الناتجة عن هذه الخرطوشة "المستخدمة"، ولكن أيضاً يكون لها تأثير لا يمكن تجاهله على تكلفة الطباعة.

لذا هناك حاجة ماسة لحل المشاكل المذكورة أعلاه من أجل تعزيز الاستخدام الفعال لأحبار نفث الحبر المتألقة التي أساسها معقدات الفلزات الأرضية النادرة، ومن ثم الحصول على مستندات أمان مطبوعة ومحمية بالشكل الصحيح أثناء فترة صلاحية خرطوشة الحبر بالكامل.

الوصف العام للاختراع

يتغلب الاختراع الحالي على العيوب الموضحة أعلاه من خلال ما يلي :

1- توفير مستوى ثابت من البريق من أجل تعليم مستندات الأمان بشكل فعال أثناء فترة

صلاحية خرطوشة الحبر بالكامل،

2- توفير حبر متألق يحتوي على معقد فلز أرضي نادر مناسب،

3- تفادي انسداد الفوهات المسئول عن استحالة استخدام خرطوشة الحبر بالكامل.

يتم ما سبق باستخدام تركيبة حبر نفثية مائية معينة تشتمل على فئة معينة واحدة على الأقل من معقدات الفلزات الأرضية النادرة بنسبة معينة.

يتم اختيار معقدات الفلزات الأرضية النادرة الواردة في الاختراع الحالي من معقدات اللانثانيد المتألق من الأيونات الأرضية النادرة ثلاثية التكافؤ التي بها ثلاثة مركبات ترابطية من أريل غير متجانس بها 5 أو 6 ذرات ثلاثية السن مشحونة بشحنة ثنائية سالبة.

يشتمل الحبر المتألق المستخدم على معقد تريس ثابت قابل للذوبان في الماء من كاتيون أرضي نادر ثلاثي التكافؤ برقم ذري يتراوح بين 58 و70، مثل: Pr، Nd، Sm، Eu، Gd، Tb، Dy،Ho ، Er، Tm، Yb وخلائط منها، مع مركب ترابطي من أريل غير متجانس ثلاثي السن، مشحون بشحنة ثنائية سالبة يمتص في النطاق فوق البنفسجي و/ أو الأزرق من الطيف الكهرومغناطيسي. ويرجع الانبعاث المتألق في معقدات اللانثانيد هذه إلى انتقالات الغلاف الذري الداخلي f مثل: $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ for Eu(3+) and $^7F_1$.

وفقاً للاختراع الحالي، يتم استخدام معقد صاف متكافئ من الأيون الأرضي النادر ثلاثي التكافؤ، بدلاً من محلول ملح أيون أرضي نادر في كمية زائدة ضخمة من مركب ترابطي.

يعتبر هذا ممكناً مع المركبات الترابطية التي تكون معقدات أنيونية ثابتة جداً مع الأيون

الأرضي النادر ثلاثي التكافؤ، بحيث لا يحدث أي تفكك (انحلال مائي أو انحلال حراري) في المحلول المائي عند التسخين. وجدير بالذكر أن الانحلال المائي يؤدي إلى وجود رواسب وانسداد الفوهات بشكل مناظر.

أحد أمثلة هذا المركب الترابطي هو أنيون حمض داي بيكولينيك المزدوج، dpa2-، والذي يكون معقداً ثابتاً، عالي الذوبان في الماء بنسبة 1: 3 مع الأيونات الأرضية النادرة ثلاثية التكافؤ مثل Eu(3+)، وفقاً للصيغة :

$$Eu^{3+} \rightarrow [Eu(dpa)]^{+} \rightarrow [Eu(dpa)_2]^{-} \rightarrow [Eu(dpa)_3]^{3-}$$

والذي لا ينحل مائياً في محلول مائي.

وعلى هذا النحو، وفقاً للاختراع الحالي، يستخدم ملح معقد صافي له الصيغة التالية كمكون حبر متألق :

$$M_3[Ln(A)_3]$$

حيث يتم اختيار M من الكاتيونات القاعدية Li^+، Na^+، K^+، Rb^+ و Cs^+ وخلائطها؛

وحيث يتم اختيار Ln من الكاتيونات الأرضية النادرة ثلاثية التكافؤ Ce، Pr، Nd، Sm، Eu، Gd، Tb، Dy، Ho، Er، Tm، وYb وخلائطها؛

وحيث A عبارة عن مركب ترابطي من أريل غير متجانس مشحون بشحنة ثنائية سالبة، ثلاثي السن مكون من 5 أو 6 ذرات، مثل أنيون الداي بيكولينات.

يؤدي استخدام هذا ملح المعقد الصافي هذا إلى تفادي وجدود أية زيادة غير ضرورية من المركب الترابطي الحر في الحبر، مما يؤدي إلى تقليل محتواه الإجمالي من المواد

الصلبة، ومن ثم ميله لإغلاق (إعاقة) فوهات نفث الحبر من خلال kogation أو الجفاف.

ويتم فهم سمات ومزايا الاختراع الحالي هذه وغيرها بسهولة أكبر من خلال قراءة الوصف التفصيلي التالي بواسطة من يتمتعون بالمهارة العادية في المجال. وينبغي إدراك أنه من الممكن أيضاً توفير سمات معينة للاختراع يتم وصفها، للإيضاح، أعلاه وأدناه في سياق نماذج منفصلة، في توليفة نماذج أو نموذج مفرد. وعلى عكس ذلك، يمكن أيضاً توفير سمات متنوعة من الاختراع يتم، للإيجاز، وصفها في سياق نموذج مفرد، بشكل منفصل أو في أية توليفة فرعية. كذلك، تضم الإشارة إلى القيم المبينة في نطاقات كل قيمة في النطاق.

وفقاً للاختراع الحالي تشتمل تركيبة الحبر النفثية المائية على معقد لانثانايد متألق واحد على الأقل له الصيغة :

$M_3[Ln(A)_3]$

حيث يتم اختيار M من الكاتيونات القاعدية Li^+، Na^+، K^+، Rb^+ و Cs^+ وخلائط منها؛

وحيث يتم اختيار Ln من الكاتيونات الأرضية النادرة ثلاثية التكافؤ Ce، Pr، Nd، Sm، Eu، Gd، Tb، Dy، Ho، Er، Tm، و Yb؛

وحيث A عبارة عن مكب ترابطي من أريل غير متجانس مشحون بشحنة ثنائية سالبة، ثلاثي السن مكون من 5 أو 6 ذرات، مثل أنيون داي بيكولينات، وفيه يحتوي المعقد على النسبة المتكافئة الدقيقة 1: 3 (A : Ln).

تشتمل عملية الحصول على المعقد $M_3[Ln(A)_3]$ الوارد في الاختراع الحالي على خطوة تفاعل مركب منتج لأيون لانثانيد ثلاثي التكافؤ Ln مع 3 مكافئات من heمركب ترابطي

من أريل غير متجانس مشحون بشحنة سالبة، ثلاثي السن مكون من 5 أو 6 ذرات A في وجود ثلاثة مكافئات على الأقل من الكاتيون القاعدي M.

كمركب منتج لأيون لانثانيد ثلاثي التكافؤ Ln، يمكن استخدام أكسيد Ln_2O_3، كلوريد، $LnCl_3$، كربونات، $Ln_2(CO_3)_3$ أو أسيتات، $Ln(CH_3COO)_3$.

يمكن استخدام مركب ترابطي من أريل غير متجانس مشحون بشحنة سالبة، ثلاثي السن مكون من 5 أو 6 ذرات A باعتباره الحمض الحر H_2A، مع الكمية المطلوبة من القاعدة، باعتبارها الملح القاعدي الأحادي HMA، أو الملح القاعدي الثنائي M_2A .

يتم دمج مكونات الملح المعقد في محلول مائي، على سبيل المثال :

$$EuCl_3 + 3\ Na_2(dpa) \rightarrow Na_3[Eu(dpa)_3] + 3\ NaCl$$

ويفضل إعادة بلورة الملح المعقد الناتج، وذلك لفصله عن المنتجات الثانوية للتفاعل، مثل NaCl، والتي تعتبر غير مرغوب فيها لتحقيق هدف الاختراع، أي حبر بأقل محتويات صلبة ممكنة.

تتمثل ميزة إعادة البلورة في توفير ملح معقد لانثانايد بالحد الأدنى من محتوى المنتج الثانوي. ولهذا تأثير على قابلية المعقد للذوبان وعلى ظاهرة الجفاف أو kogation. وفي نموذج مفضل يكون تركيز Cl^- الموجود مع ملح المعقد، أقل من 0.1٪ Cl^- من إجمالي وزن ملح المعقد أو 0.17٪ NaCl، على الترتيب. للحصول على طباعة ذات جودة عالية، ينبغي ألا يتجاوز محتوى الكلوريد النهائي في ملح المعقد 0.1٪ بالوزن. في حالة جودة الطباعة المقبولة، يتراوح محتوى الكلوريد في ملح المعقد بين 0.1 ٪ بالوزن و0.25٪ بالوزن.

في نموذج مفضل يتم اختيار المركب الترابطي من أريل غير متجانس المشحون بشحنة سالبة، ثلاثي السن المكون من 5 أو 6 ذرات A من المجموعة المكونة من بيريدين، إيميدازول، تريازول، بيرازول، بيرازين يحمل مجموعة حمض كربوكسيلي واحدة على الأقل. ويمكن كذلك استبدال الأريل غير المتجانس المكون من 5 إلى 6 ذرات الوارد في الاختراع الحالي والذي يحمل مجموعة كربوكسيلية واحدة على الأقل بواسطة مجموعة هيدروكسيل، أمينو، C_1-C_6 – ألكوكسي، مثل مجموعة ميثوكسي، إيثوكسي، أيزو بروبوكسي، إلخ. أو مجموعة C_1-C_6 – ألكيل، مثل مجموعة ميثيل، إيثيل، أيزوبروبيل، إلخ..

يتم اختيار المركبات الترابطية من أريل غير متجانس المشحونة بشحنة سالبة، ثلاثية السن المكونة من 5 أو 6 ذرات A المستخدمة في أملاح المعقدات الواردة في الاختراع الحالي من المجموعة المكونة من حمض داي بيكولينيك، حمض 4-هيدروكسي بيريدين-2، 6 ثنائي الكربوكسيل، حمض 4- أمينو-2، 6-بيريدين-2، 6- ثنائي الكربوكسيل، حمض 4-إيثوكسي بيريدين-2، 6 ثنائي الكربوكسيل، حمض 4- أيزو بروبوكسي يريدين-2، 6 ثنائي الكربوكسيل و/ أو حمض 4-ميثوكسي بيريدين-2، 6 ثنائي الكربوكسيل.

وفي نموذج أكثر تفضيلاً يتم اختيار المركب الترابطي من أريل غير متجانس المشحون بشحنة سالبة، ثلاثي السن المكون من 5 أو 6 ذرات A الموجود في الحبر وفقاً للاختراع الحالي من المجموعة المكونة من حمض بيكولينيك و/ أو حمض 4- هيدروكسي بيريدين-2، 6 ثنائي الكربوكسيل ويكون أيون اللانثانيد ثلاثي التكافؤ هو لإيروبيوم (Eu3+) و/ أو التيربيوم (Tb3+). وفي النموذج الأفضل على الإطلاق، يتم استخدام حمض داي بولينيك أو حمض 4-هيدروكسي بيريدين-2، 6 ثنائي الكربوكسيل في

توليفة مع الإيروبيوم (Eu3+).

تتراوح النسبة المئوية لملح معقد اللانثانيدات في حبر نفث الحبر المائي الوارد في الاختراع الحالي بين 1 و15 بالوزن ٪ على أساس إجمالي وزن التركيبة، والأفضل بين 1 و8 بالوزن ٪ والأكثر تفضيلاً بين 1 و3 بالوزن ٪.

تظهر كافة معلقات اللانثانيد الموضحة أعلاه امتصاصاً قوياً في نطاق الأشعة فوق البنفسجية من الطيف الكهرومغناطيسي. وفقاً لشكل 1، يظهر الحبر المائي الوارد في الاختراع الحالي، على أساس $[Eu(dpa)_3]^{3-}$ انبعاثاً قوياً أحمر اللون بحد أقصى عند 617 نانو متر عند التعرض لأشعة فوق بنفسجية 254 نانو متر.

ويعتبر الحبر المائي الوارد في الاختراع الحالي مناسباً للطباعة الحرارية بنفث الحبر التي تعتبر تقنية طباعة فعالة بنفث الحبر لتشفير وتعليم المنتجات، العبوات أو المستندات ذات القيمة.

ولمنع الجفاف المبكر لتركيبة الحبر المائي الواردة في الاختراع الحالي أثناء عملية الطباعة، يشتمل حبر نفث الحبر الوارد في الاختراع الحالي أيضاً على مادة ماصة للرطوبة واحدة على الأقل. ويتم اختيار المادة الماصة للرطوبة على حدة من المجموعة المكونة من كحول أولي، ثانوي أو ثلاثي، اللاكتامات، الجليكولات البوليمرية، الجليكول، مركبات السلفونات الحلقية.

وفي نموذج أكثر تفضيلاً يتم اختيار المادة الماصة للرطوبة على حدة من المجموعة المكونة من DL- هكسان-1، 2- دايول، 2- بيروليدون، سلفولان، سلفوكسيد تترا ميثيلين، جاما-بيوتيرولاكتون، 1، 3-داي ميثيل-2- إيميدازوليدينون، 2- بروبانديول، بنتان ديول، 1، 2 هكسان ديول، تراي ميثيلول بروبان، جليسيرول، ايثيلين جليكول، داي

إيثيلين جليكول، بولي بروبيلين جليكول، بولي إيثيلين جليكول، إيثانول، بروبانول، بيوتانول.

تتراوح النسبة المئوية للمادة الماصة للرطوبة في الحبر المائي الوارد في الاختراع بين 5 و 45 ٪ على أساس إجمالي وزن التركيبة، والأفضل بين 10 و45 ٪ والأكثر تفضيلاً بين 20 و45 ٪.

كذلك يمكن أن تتضمن تركيبة الحبر المائي الواردة في الاختراع صبغة أو خضاب مرئي واحد على الأقل يعطي لوناً للحبر ا لحالي عند مزجه معه. وفي نموذج مفضل يتم اختيار الصبغة أو الخضاب المرئي من المجموعة المكونة من خضابات مونو آزو و/ أو ديس آزو، خضابات معقدات مونو آزو Cu. ويمكن أن تكون أمثلة هذا الخضاب هي الخضابات التي تنتجها شركة CIBA باسم IRGASPERSE Jet®. كذلك تحتوي تركيبة الحبر المائية الواردة في الاختراع على 1 إلى 15 بالوزن ٪ من خضاب أو صبغة مرئية، على أساس إجمالي التركيبة.

اعتماداً على طبيعة مستندات الأمان المراد طباعتها، يمكن أن يشتمل حبر الطباعة الوارد في الاختراع الحالي أيضاً على المواد المضافة المعتادة، ومنها، على سبيل المثال، مبيدات الفطريات، المواد الخافضة للتوتر السطحي في المبيدات الحيوية، عوامل تنحية الأيونات، العوامل المعدّلة للرقم الهيدروجيني، المذيبات المشتركة أو العوامل الرابطة، منها، على سبيل المثال، العوامل الرابطة من الأكريلات، بالكميات المعتادة بالنسبة لهذه المواد المضافة.

يتمثل هدف آخر للاختراع الحالي في استخدام الحبر المائي الوارد في الاختراع الحالي في التحقق عنصر ما، على سبيل المثال ورقة نقد، جواز سفر، مستند أمان، مستند ذو

قيمة، تذكرة، رقيقة، عرق رفيع، ملصق، بطاقة، أو سلعة تجارية.

كذلك يتمثل هدف آخر للاختراع الحالي في توفير مستند أمان يشتمل على طبقة واحدة على الأقل مصنوعة من الحبر الوارد في الاختراع.

كذلك يتضح الاختراع بواسطة الأمثلة غير الحصرية التالية. النسب المئوية بالوزن. ويدرك من يتمتعون بالمهارة في المجال أن هناك تغييرات كثيرة ممكنة تعتبر ضمن مجال وفحوى هذه الأمثلة، والتي تحددها عناصر الحماية التالية ومكافئاتها التي يكون لكافة المصطلحات فيها أوسع معنى معقول ما لم تتم الإشارة إلى خلاف ذلك.

شرح مختصر للرسومات

يبين شكل 1 طيف بريق لحبر طباعة بنفث الحبر يحتوي على $Na_3[Eu(dpa)_3]$، تتم إثارته عند 254 نانو متر. يمكن ملاحظة انبعاث قوي للون الأحمر بقيمة قصوى عند 617 نانو متر تحت الإثارة عند 254 نانو متر.

الوصف التفصيلي

الأمثلة :

1 – 1 تخليق $Na_3[Eu(dpa)_3]*nH_2O$

تمت إذابة 315 جم من حمض 2، 6- بيريدين ثنائي الكربوكسيل في 5.4 لتر ماء مقطر عند 90 °م. تمت إضافة 230 جم من $EuCl_3*6H_2O$ في 250 مل ماء تحت التقليب المستمر. بعد ذلك تم السماح بتبريد الخليط إلى درجة حرارة الغرفة ومعادلته باستخدام محلول 2 مولار من NaOH حتى وصل الرقم الهيدروجيني إلى قيمة بين 7.5 و 8.5.

وبمجرد تثبيت الرقم الهيدروجيني، تم تبخير المحلول حتى الجفاف. تمت إعادة إذابة المسحوق الناتج في ماء ساخن عند نسبة مادة صلبة/ مادة سائلة تبلغ 2.25/1. لبلورة المنتج، تم تبريد المحلول ببطء إلى درجة حرارة الغرفة. تم ترشيح المنتج المتبلور ثم تم تجفيفه.

1 – 2 تخليق $Na_3[Tb(dpa)_3]*nH_2O$

تمت إذابة 315 جم من حمض 2، 6-بيريدين ثنائي الكربوكسيل في 5.4 لتر ماء مقطر عند 90 °م. بعد ذلك تمت إضافة محلول مكون من 235 جم من $TbCl_3*6H_2O$ في 250 مل من الماء. تمت معادلة المحلول المبرَّد باستخدام NaOH 2 مولار حتى وصل الرقم الهيدروجيني إلى قيمة تتراوح بين 7.5 و8.5. وبمجرد ثبات الرقم الهيدروجيني، تم ترشيح المحلول وتركيزه إلى حجم تفاعل نهائي يبلغ 1.5 لتر. بعد ذلك تمت إعادة إذابة الراسب عند 90 °م وتم السماح للمنتج طوال الليل. بعد ذلك تم عزل المنتج بإمراره خلال

مجفف يعمل بالطرد المركزي. لزيادة نقاء المنتج النهائي، يمكن إعادة تشتيت في خليط من الماء والثلج. يمكن في النهاية ترشيح المسحوق المغسول وتجفيفه.

1 – 3 مثال صياغة حبر يحتوي على المعقد الوارد في الاختراع :

الأسود مع الأحمر المتألق (254 نانو متر):

تتم إضافة 2- بيروليدون (30 جم) و1، 2-هكسان ديول (15 جم) إلى محلول من ماء منزوع الأيونات (204 جم). يتم تقليب المحلول عند 500-600 لفة في الدقيقة للحصول على محلول متجانس. تمت إضافة 15جم من $Na_3[Eu(dpa)_3]$ إلى المحلول، ثم تم التسخين عند 40 ْم حتى صار المعقد قابلاً للذوبان بشكل تام. يتم تبريد المحلول إلى درجة حرارة البيئة المحيطة، ثم تمت إضافة 18جم من Irgasperse® Jet Cyan RL، 13.65 جم من Irgasperse ® Jet yellow RL و4.35 جم من Irgasperse ® Jet Magenta B، ويتم تقليب الخليط عند 500 إلى 600 لفة في الدقيقة لحوالي 20 دقيقة. بعد التقليب، يتم ترشيح المحلول لإزالة كافة المركبات غير القابلة للذوبان والمنتجات غير المتفاعلة. تتم تعبئة الحبر الأسود في خرطوشة HP45 ويستخدم مع طابعة Deskjet من السلاسل 960Cxi، 970Cxi ، 980Cxi أو 990 Cxi. يتم التحقق من التألق عند 254 نانو متر باستخدام مصباح Fisher Bioblock Scientific VL-4.LC وكان مرئياً بشكل جيد.

ولتقييم ثبات الحبر، تم إجراء اختبارين :

- طباعة 200 صفحة متتابعة يليها فترة توقف تراوحت بين 2 و4 أيام وإعادة بدء 400 صفحة أخرى.

- تم إجراء اختبارات طباعة قصيرة بعد أسبوع واحد، أسبوعين، 3 أسابيع، 4 أسابيع ثم كل 4 أسابيع على مدى 6 أشهر.

لم تحدث أية مشاكل في الطباعة والتجفيف في حالة الحبر الوارد في الاختراع الحالي أثناء اختبارات الثبات. في كل الحالات ظلت شدة التألق ثابتة عند مستوى مرض جداً.

عناصر الحماية

1- تركيبة حبر سائل مشتمل على واحد على الأقل من مركب لانثانيد ضوئي معقد من الصيغة:

M3[Ln(A)3]

حيث M تكون مختارة من ألكالي +Li، +Na، +K، +Rb و +Cs ومخاليط منها؛

حيث Ln تكون مختارة من أيونات أرضية موجبة ثلاثية التكافؤ محتوية على Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm، و Yb ومخاليط منها؛

وفيها A تكون شحنة سالبة مزدوجة، 5- أو 6- أضلاع ليجاندات أريل مخلط ثلاثية الشعب مختارة من المجموعة المشتملة على بيريدين مستبدل إختيارياً، إيميدازول، تريازول، بيرازول، بيرازين لها مجموعة واحدة على الأقل من حمض كربوكسيليك، أو مجموعة ألكيل C_1-C_6-.

2- مركب الحبر السائل طبقاً للعنصر 1 وفيه تكون مجموعة الألكوكسي C_1-C_6- عبارة عن ميثوكسي، إيثوكسي أو أيزوبروبوكسي.

3- مركب الحبر السائل طبقاً للعنصر 1 وفيه تكون مجموعة الألكيل C_1-C_6- عبارة عن مثيل، إثيل أو أيزوبروبيل.

4- مركب الحبر السائل طبقاً للعنصر 1 وفيه يكون مركب اللانثانيد منتج معاد بلورته له كمية نسبية 1: 3.

5- مركب الحبر السائل طبقاً لأي من العناصر السابقة وفيه الليجاند A لا يوجد بشكل مطلق بإفراط في الحبر.

6- مركب الحبر السائل طبقاً لأي من العناصر السابقة وفيه محتوى Cl النهائي لا يتجاوز 0,1% من العرض الإجمالي للمركب المعقد.

7- مركب الحبر السائل طبقاً لأي من العناصر السابقة وفيه محتوى Cl النهائي يتضمن ما بين 0,1% و 0,25% من العرض الإجمالي للمركب المعقد.

8- مركب الحبر السائل طبقاً لأي من العناصر السابقة يتضمن كذلك مادة مرطبة واحدة على الأقل.

9- مركب الحبر السائل طبقاً لأي من العناصر السابقة يتضمن كذلك صبغ أو صبغة مرئية واحدة على الأقل.

10- مركب الحبر السائل طبقاً لأي من العناصر السابقة والتي تحتوي على 1-15 وزن% من مركبات معقدة من اللانثانيد مضيئة، على أساس الوزن الكلي للمركب.

11- مركب الحبر السائل طبقاً للعنصر 8 والذي يحتوي على 5 إلى 45 وزن% من مادة مرطبة، على أساس الوزن الكلي للمركب.

12- مركب الحبر السائل طبقاً للعنصر 9 والذي يحتوي على 1 إلى 15 وزن% من صبغ أو صبغة مرئية، على أساس الوزن الكلي للمركب.

13- مركب من الحبر السائل طبقاً للعناصر 8 و 11 وفيه المادة المرطبة يكون كل منها على حدة مختار من المجموعة المحتوية على كحولات أولية، ثنائية أو ثلاثية، من لاكتامات، جليكول بوليمري، جليكول، سلفون حلقي.

14- مركب من الحبر السائل طبقاً للعناصر 8 و 11 وفيه المادة المرطبة كلاً على حدة مختارة من المجموعة المشتملة على DL- هيكسان -1، 2- ثاني ول، 2- بيروليدون، سلفون، رابع مثيلين سلفوكسيد، جاما- بيوتيرولاكتون، 1، 3- ثاني مثيل -2- إيميدازوليدينون، 2- بروبان ديول، بنتان ديول، 1، 2- هيكسان ديول، ثلاثي مثيل ول بروبان، جليسيرول، إثيلين جليكول، ثاني إثيلين جليكول، بولي بروبيلين جليكول، بولي إثيلين جليكول، إيثانول، بروبانول، بيوتانول.

15- مركب من الحبر السائل طبقاً للعنصر 9 وفيه الصبغ أو الصبغة المرئية تكون مختارة من المجموعة المشتملة على أصباغ أحادي أزو و/ أو ثاني أزو، أصباغ مركبات Cu- أحادي أزو.

16- مركب من الحبر السائل طبقاً لأي من العناصر السابقة حيث تكون الشحنة السالبة الثنائية، 5- أو 6- أضلاع ثلاثية الشعب ليجاند A أريل مخلط يكون مختار من المجموعة

المشتملة على بيريدين، إيميدازول، تريازول، بيرازول، بيرازين، لها مجموعة كربوكسيليك واحدة على الأقل.

17- مركب من الحبر السائل طبقاً لأي من العناصر السابقة حيث A تكون حمض بينيكول و/ أو 4- هيدروكسي بيريدين -2، 6- حمض ثاني كربوكسيليك وفيه Ln تكون مختارة من أيونات ثلاثية التكافؤ من الأوروبيوم (عنصر فلزي) (Eu3+) و/ أو تيربيوم (Tb3+).

18- استخدام من الحبر السائل طبقاً لأي من عناصر الحماية السابقة لتوثيق بند، على سبيل المثال أوراق مالية، جوازات سفر، بطاقة ائتمان، مستند ذو قيمة، تذكرة، رقائق، خيط، رمز، بطاقة، أو سلعة تجارية.

19- بطاقة إئتمان مشتملة على طبقة واحدة على الأقل مصنوعة من حبر طبقاً لأي من عناصر الحماية 1 إلى 17.

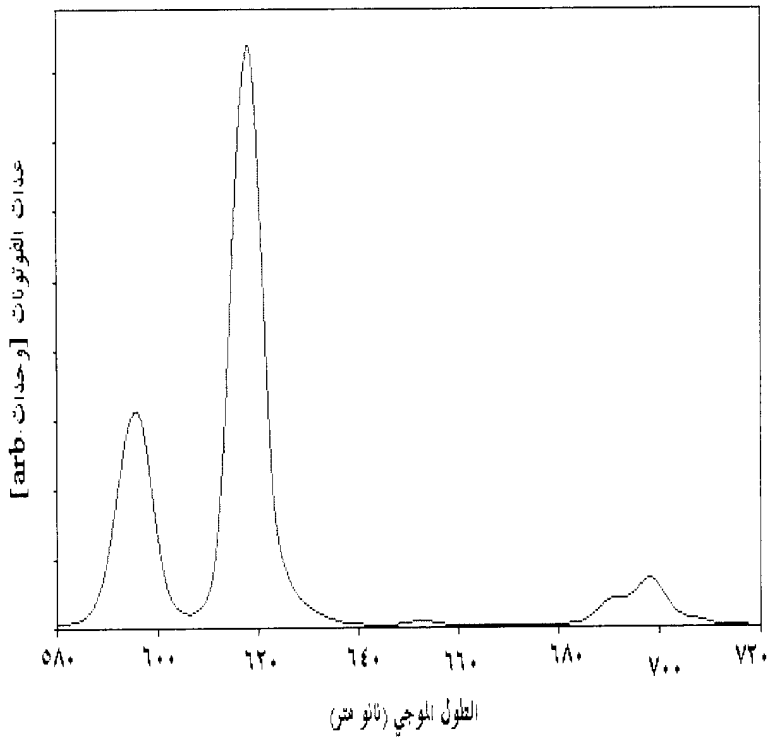
20- طريقة للحصول على المركب M3[Ln(A)3] من الإختراع الحالي، وتكون خطوة التفاعل مشتملة على مركب أولي من أيون اللانثانيد Ln ثلاثي التشعب مع 3 مكافئات من شحنة سالبة مزدوجة، 5- أو 6- أضلاع ثلاثية الشعب ليجاند A في وجود 3 مكافئات على الأقل من الألكالي مشتمل على M.

21- الطريقة طبقاً لعنصر الحماية 20، وفيها مركب من أيون اللانثانيد Ln ثلاثي التشعب السابق يكون مختار من المجموعة المحتوية على الأوكسيدات Ln2O3، الكلوريدات LnCl3، الكربونات Ln2(CO3)3 وأملاح حمض الخليك Ln(CH3COO)3.

22- الطريقة طبقاً لأي من عناصر الحماية 20 أو 21، وفيها الشحنة السالبة الثنائية 5- أو 6- أضلاع ثلاثية الشعب ليجاند A تكون مستخدمة كحمض مطلق H2A سوياً مع الكميـــة المطلوبة من الأساس، أو كملح أحادي ألكالي HMA، أو كملح ثاني ألكالي M2A.

23- الطريقة طبقاً لأي من عناصر الحماية 20 إلى 22، وفيها المركبات من الملح المعقد تكون مجمعة في محلول مائي، والملح المعقد الناتج يتم بلورته ليتم فصله عن منتجات التفاعل.

شكل ١



أصل			
اسم الطالب			
عدد اللوحات	1	رقم اللوحة	1
رقم الطلب/التاريخ/الساعة			
توقيع الوكيل / الطالب	سمر اللباد		