



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2022 00554**

(22) Data de depozit: **09/09/2022**

(41) Data publicării cererii:
29/03/2024 BOPI nr. **3/2024**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI, STR. PROF. DR. DOC.
DIMITRIE MANGERON NR. 67, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **STAN CORNELIU-SERGIU, BD. ȚUȚORA
NR. 7C, BL. E3, SC. C, ET. 3, AP. 16, IAȘI,
IS, RO;**
• **MĂLUȚAN TEODOR, STR. CICOAREI
NR. 13C, SAT VALEA ADÂNCĂ,
COMUNA MIROSLAVA, IS, RO;**
• **ALBU CRISTINA, STR. STEJAR, NR. 55,
BL. M1, SC. C, ET. 1, AP. 8, IAȘI, IS, RO**

(54) **COMPLECȘI FOTOPOLIMERIZABILI FLUORESCENȚI
UTILIZABILI LA OBTINEREA HÂRTIEI SECURIZATE**

(57) Rezumat:

invenția se referă la un procedeu de obținere a unor polimeri complecși cu emisie fluorescentă în cele trei culori de bază (RGB) a spectrului vizibil adaptați la obținerea hârtiilor securizate. Procedeu, conform invenției, constă în complexarea cationilor de Eu(III), Tb(III), Y(III) cu 2-hidroxi-etil-acrilat (2-HEA) la un raport de combinare de 1/3, urmat de amestecul cu reticulantul etilen-glicol-dimetacrilat (EGDMA), la un raport molar 2-HEA/EGDMA de 1/0,07 și foto-inițiatorul de polimeri-

zare, 1,2-difenil-2, 2-dimetoxietanonă (DDME) la un raport molar 2-HEA+EGDMA/DDME de 1/0,03 cu obținerea unui amestec lichid transparent care se depune pe substratul de hârtie și este polimerizat prin expunere la radiație UV, rezultând straturi subțiri de complecși cu fluorescență intensă în zona roșie, verde și albastră în structură substratului de hârtie.

Revendicări: 2



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de Invenție	
Nr.	a 2022 ee 554
Data depozit	09 -09- 2022

COMPLECȘI FOTOPOLIMERIZABILI FLUORESCENȚI UTILIZABILI LA OBTINEREA HÂRTIEI SECURIZATE

Invenția se referă la trei complecși fotopolimerizabili cu emisie fluorescentă intensă în zona roșie, verde și albastră (RGB) a spectrului vizibil a căror caracteristici permit utilizarea în procedeele de fabricare a hârtiei dotate cu elemente de securizare. Complecșii fotopolimerizabili cu emisie RGB se obțin prin coordinarea ionilor Eu(III), Tb(III) și Y(III) cu 2-Hidroxi-etil-acrilat ca ligand care în prezența unui foto-inițiator de polimerizare și a unui agent de reticulare permit obținerea unor straturi polimerice subțiri, incolore, transparente optic în condiții ambientale de iluminare, integrate în structura de bază a hârtiei și care la expunerea la radiație UV (320-365 nm) prezintă fluorescență intensă în cele trei culori de bază a spectrului vizibil (RGB). Amestecul inițial de complex, reticulant și fotoinițiator este în stare lichidă oferind astfel posibilitatea integrării facile în structura de bază a hârtiei prin tehnici uzuale de "spray coating" sau "jet printing". Polimerii complecși rezultați după fotopolimerizare sunt integrați în structura de bază a hârtiei având un impact minim atât asupra caracteristicilor texturale și/sau aspectului hârtiei cât și a utilizărilor uzuale (imprimare etc).

Se cunosc materiale polimerice fluorescente conținând cationi trivalenți ai lantanidelor care pot fi utilizate la obținerea hârtiilor securizate. Astfel, poli-metil metacrilatul a fost utilizat ca matrice polimerică în care au fost introduși complecși ai Eu(III) și Tb(III) obținându-se compozite cu emisie în roșu respectiv verde [1,2]. Prin utilizarea unui solvent compatibil, compozitele preparate pot fi aplicate pe suprafața hârtiei. Au fost preparate compozite fluorescente prin introducerea unor complecși ai Sm(III) și Tb(III) cu acid salicilic și 1,10 fenantrolina în matrice polimerice de poli-alcool vinilic (PVA) rezultând materiale compozite cu emisie în zona galbenă și verde a spectrului vizibil [3] care prezintă avantajul solubilității în apă din perspectiva utilizării la fabricarea hârtiilor securizate. Într-o abordare asemănătoare compozite depuse în straturi ultra-subțiri care prezintă fotoluminescență polarizată optic au fost preparate prin introducerea unui complex al Tb(III) cu fenantrolina $[Tb(Phen)_2(NO_3)_3]$ într-o matrice de poli-alcool vinilic (PVA) [4]. Nanofibre polimerice fotoluminescente au fost preparate prin "electrospinning" dintr-un compozit obținut prin introducerea unui complex al Eu(III) cu



tenoiltrifluoroacetonă și trifenilfosfina $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ în poli-vinil-pirolidonă (PVP) [5]. Nanofibrele astfel preparate ca elemente de securizare pot fi introduse în structura hârtiei pe parcursul etapelor de fabricație specifice. Deși se încadrează într-un domeniu mai puțin studiat, polimerii complecși cu metale din grupele tranzitionale prezintă interes pentru o gamă largă de aplicații. Astfel, au fost preparați polimeri complecși policarboxilați ai $\text{Eu}(\text{III})$ și $\text{Tb}(\text{III})$ având o emisie fotoluminescentă proporțională cu concentrația grupelor $-\text{OH}$ dintr-o soluție apoasă [6]. Au fost preparați bloc-copolimeri amfilici utilizând dicetone ca agenți de chelare ai $\text{Gd}(\text{III})$ și $\text{Eu}(\text{III})$ având proprietăți magnetice/fotoemise remarcabile [7]. Un polimer complex cu emisie în infraroșul apropiat (NIR) a fost preparat prin complexarea $\text{Nd}(\text{III})$ cu 5-fenilpenten-1,3,5 dionă și alil-3-oxo-butanoat care au fost ulterior co-polymerizați termic cu stiren și N-vinilcarbazol [8]. Polimeri complecși ai $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$ și $\text{Cd}(\text{II})$ cu N,N'-1,4-fenilen-2-hiboxinaftaliden-imină au fost preparați și investigați, sugerându-se aplicații ca agenți anti-microbieni [9]. Co-polimeri complecși cu iridiu și platina având proprietăți foto și electroemise au fost preparați utilizând metil metacrilatul (MMA) și 4-stirildifenilfosfina [10]. Polimeri complecși cu iod au fost preparați/studiați atât cu polimeri naturali (chitozan, celuloză, xilan etc) cât și sintetici (PVA, PVP, polianilina etc) cu proprietăți favorabile utilizării în industria farmaceutică [11]. Co-polimeri complecși ai Ga și Ga68 au fost preparați cu N-vinilpirolidonă, vinilformamida și acid N-viniliminodiacetic au fost preparați și investigați pentru utilizări în medicina nucleară [12]. Au fost raportați polimeri coordinativi ai $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ cu poli-vinil-alcool, poli-etilen glicol și poli-acrilamidă care prezintă proprietăți de electroconductivitate sau elasticitate îmbunătățită [13]. Polimeri complecși ai $\text{Eu}(\text{III})$, $\text{Tb}(\text{III})$ și $\text{Y}(\text{III})$ cu 2-hidroxi-etil-metacrilat reticulați cu di-vinil-benzen au fost preparați prin complexare urmată de foto-polymerizare, obținându-se monoliți polimerici cu emisie fotoluminescentă intensă [14]. Poliesteri policarboxilici ramificați și complexați cu $\text{Co}(\text{II})$ și $\text{Cu}(\text{II})$ permit obținerea unor caracteristici fizico-chimice îmbunătățite [15].

Principalele dezavantaje ale polimerilor complecși preparate până în prezent, din perspectiva utilizării la obținerea hârtiei securizate sunt:

- Nu prezintă emisie fluorescentă intensă la aplicarea în strat subțire sau introducerea în structura de bază a hârtiei;



- Nu permit obținerea polimerilor complecși prin foto-polimerizare sau procesul de foto-polimerizare nu este suficient de rapid pentru implementarea în fluxul de fabricare a hârtiei;

- Nu permit depunerea prin tehnici de "spray coating" sau "jet printing".

Cei mai asemănători complecși foto-polimerizabili cu emisie fluorescentă sunt polimerii complecși policarboxilați ai Eu(III) și Tb(III) având o emisie fotoluminescentă proporțională cu concentrația grupelor -OH [6] și cei obținuți prin complexarea Eu(III), Tb(III) și Y(III) cu 2-hidroxi-etil-metacrilat reticulați cu di-vinil-benzen preparați prin complexare urmată de foto-polimerizare [14].

Problema tehnică pe care își propune să o rezolve invenția este obținerea unor polimeri complecși cu emisie fotoluminescentă intensă în cele trei culori de bază (RGB) procesabili dintr-un amestec în fază lichidă conținând monomerul complexat, reticulant, fotoinițiator care poate fi introdus în structura hârtiei prin tehnici de "spray coating" sau "jet printing" urmată de fotopolimerizarea UV.

Soluția problemei tehnice constă în obținerea prealabilă a complecșilor Eu(III), Tb(III), Y(III) cu monomerul 2-hidroxi-etil-acrilat ca ligand, adaugarea reticulantului și a fotoinițiatorului de polimerizare obținându-se un amestec în fază lichidă incolor și optic transparent care se introduce/aplică pe suportul de hârtie după un model geometric prestabilit prin "spray coating" sau "jet printing" urmată de fotopolimerizarea UV rapidă.

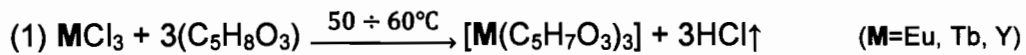
Principalele avantaje ale invenției propuse sunt:

- obținerea unor polimeri complecși cu emisie fluorescentă intensă în cele 3 culori de bază (RGB) a spectrului vizibil adaptați la obținerea hârtiilor securizate;
- introducerea/depunerea facilă prin tehnici "spray coating/jet printing", ușor implementabile la scară de producție industrială, pe substratul de hârtie al amestecului lichid incolor/optic transparent conținând complexul, reticulantul și inițiatorul de foto-polimerizare, cu afectarea minimă a caracteristicilor funcționale a hârtiei;
- grad de securizare ridicat datorită emisie fluorescente în cele trei culori de bază după un șablon particular predefinit care devine ușor vizibil la iluminarea cu surse UV curent utilizate la detectarea elementelor de securizare;
- procesul de foto-polimerizare decurge rapid, polimerii complecși reticulați obținuți pe suprafața hârtiei având o emisie fluorescentă intensă la expunerea UV;

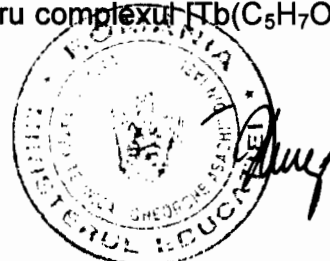


- procedeu de obținere facil și cu costuri de implementare reduse în procesele de fabricație la scară industrială.

Conform invenției, obținerea complexilor fotopolimerizabili cu emisie fluorescentă implică o primă etapă de complexare a ionilor M^{3+} ($M=Eu, Tb, Y$) cu ligandul 2-hidroxi-etil-acrilat. Complexul este preparat la un raport de combinare metal/ligand de 1/3 ca urmare a reacției dintre clorura corespunzătoare fiecărui cation MCl_3 ($M=Eu, Tb, Y$) și 2-Hidroxi-etil-acrilat (2-HEA). Reacția de complexare decurge conform reacției (1) direct în monomerul 2-HEA în stare lichidă (incolor/transparent) prin adaosul cantităților corespunzătoare de MCl_3 , sub agitare, la temperatura de 50-60°C, timp de 150 -180 min.



Complexul rezultat are un aspect transparent cu o tentă foarte slab gălbuie. În continuare se adaugă sub agitare reticulantul, Etilen-glicol-dimetacrilat (EGDMA) la un raport molar 2-HEA/EGDMA de 1/0,07, următorul pas fiind adăugarea foto-inițiatorului 1,2-Difenil-2,2-dimetoxietanonă (DDME) la un raport molar 2HEA+EGDMA/DDME de 1/0,03. Procesul de dizolvare al foto-inițiatorului decurge sub agitare energetică, în condiții de iluminare ambientală redusă. Amestecul lichid rezultat, conținând complexul, reticulantul și foto-inițiatorul, are un aspect transparent cu o ușoară nuanță gălbuie. Pentru evitarea inițierii procesului de foto-polimerizare, acesta se depozitează în recipiente etanșe și cu grad de opacitate ridicată. Pentru obținerea hârtiei securizate amestecul lichid este depus pe suprafața hârtiei prin "spray coating" folosind șabloane/măști de inscripționare sau prin tehnici de "jet printing". După depunere, hârtia este expusă imediat la radiație UV cu lungimi de undă situate în domeniul UVA-UVB, pentru inițierea procesului de foto-polimerizare. Durata procesului de polimerizare este de cca. 30-60s, obținându-se o peliculă polimerică subțire bine ancorată în structura de bază a hârtiei, având influențe foarte reduse asupra caracteristicilor și aspectului hârtiei. Este de menționat faptul că emisia fluorescentă intensă la expunerea UV devine operațională după încheierea procesului de fotopolimerizare cu formarea peliculelor de polimeri complecși. În funcție de complexitatea elementelor de securizare dorite se pot depune combinații din complecșii foto-polimerizabili cu emisie în roșu (peak - 615nm) pentru complexul $[Eu(C_5H_7O_3)_3]$, verde (peak - 541nm) pentru complexul $[Tb(C_5H_7O_3)_3]$,



respectiv albastru (peak - 450nm) în cazul complexului $[Y(C_5H_7O_3)_3]$, obținându-se astfel combinații multicolore cu grad de securizare ridicat.

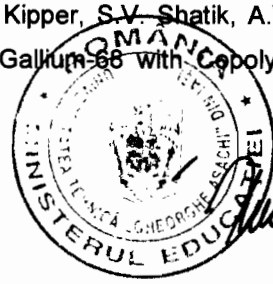
În continuare este prezentat un exemplu de realizare a invenției în vederea obținerii celor trei complecși foto-polimerizabili cu emisie fluorescentă intensă în zona roșie, verde și albastră (RGB) având caracteristici care permit utilizarea în procedeele de fabricare a hârtiei dotate cu elemente de securizare.

Într-o procedură experimentală tipică, într-un recipient de sticlă sunt amestecate 10 mL 2-HEA cu 8,2 g $EuCl_3$ (8,4 g $TbCl_3$ respectiv 6,2 g YCl_3). Reacția de complexare decurge sub agitare magnetică la o temperatură de 50-60°C, timp de 150-180 min. După finalizarea procesului se obține complexul $[Eu(C_5H_7O_3)_3]$, respectiv $[Tb(C_5H_7O_3)_3]$ și $[Y(C_5H_7O_3)_3]$ în stare lichidă cu un aspect transparent și nuanță ușor gălbuie. În continuare se reduce temperatura la 40-45°C și se adaugă sub agitare 1,25 mL EGDMA. După aprox. 10 min. de omogenizare a amestecului se adaugă 0,7g DDME și se continuă agitarea până la dizolvarea completă a foto-inițiatorului (cca. 10 min). Această ultimă etapă trebuie să se desfășoare în condiții de iluminare ambientală minimă pentru evitarea inițierii premature a procesului de polimerizare. Soluția de complex, reticulant și foto-inițiator obținută se păstrează într-un recipient care nu permite accesul luminii ambientale. Soluția astfel preparată, prezintă vâscozitate redusă și aspect transparent cu o ușoară nuanță gălbuie. În această etapă, amestecul nu prezintă emisie fluorescentă la expunerea UV. În vederea depunerii pe substratul de hârtie, soluția este încărcată într-un dispozitiv „spray coating” și aplicată pe substrat, acesta fiind imediat expus la o sursă de radiație UV (320-365 nm). Procesul de foto-polimerizare durează 30-60 s în funcție de puterea sursei UV utilizate. La sfârșitul procesului, polimerul complex sub forma unui film subțire este integrat în structura poroasă a substratului de hârtie. Aspectul final al hârtiei este neglijabil influențat de prezența polimerului complex aplicat. Prin expunerea la o sursă UVA (ex. surse utilizate la verificarea elementelor de securizare a documentelor) se obține o emisie fluorescentă intensă în zona roșie, verde sau albastră a spectrului vizibil, în funcție de cationul specific fiecăruia dintre cei trei polimeri complecși. Prin aplicarea secvențială și diferențiat localizată pe substrat a celor trei tipuri de polimeri complecși se pot obține elemente de securizare complexe.



Bibliografie

- [1] R. Puthiyottil, S. Varghese, U. Gopalakrishnanpanicker, J. T. Guthrie, Optical properties of europium (2,2'-bipyridine-N,N-dioxide)₂ (NO₃)₃ complex-doped poly(methyl methacrylate), *Polym. Eng. Sci.*, 53, pp.119–124, 2012, <https://doi.org/10.1002/pen.23250>.
- [2] B.Yan, Xi-Chen, Lanthanide coordination polymer/PMMA hybrid polymeric films: In-situ composition and photoluminescent properties, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 9(7) pp.2091–2096.2007,
- [3] G. Kaur, S. B. Rai, Luminescence properties of Sm, Tb(Sal)₃Phen complex in polyvinyl alcohol: an approach for white-light emission, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44, pp. 425306, 2011, <http://iopscience.iop.org/0022-3727/44/42/425306>.
- [4] M. Hasegawa, S. Kunisaki, H. Ohtsu, F. Werner, Ultra-thin emissive molecular devices: Polarized emission of Ln(III) complex films, *Monatshefte fuer Chemie/Chemical Monthly*, 140, pp.751-763, 2009, DOI 10.1007/s00706-009-0134-6
- [5] H. Zhang, H. Song, H. Yu, S. Li, X. Bai, G. Pan, Q. Dai, T. Wang, W. Li, S. Lu, X. Ren, H. Zhao and X. Kong, Modified photoluminescence properties of rare-earth complex/polymer composite fibers prepared by electrospinning, *App. Phys. Lett.*, 90, pp.103103, 2007, <https://doi.org/10.1063/1.2711380>.
- [6] Y. Okamoto, Lanthanide metal polymer complexes. Synthesis, characterization and application, *Makromolekulare Chemie, Macromol. Symp.*, 59, pp. 83–98, 1992, <https://doi.org/10.1002/masy.19920590109>
- [7] F. Cao, T. Huang, Y. Wang, F. Liu, L. Chen, J. Ling, J. Sun, Novel lanthanide–polymer complexes for dye-free dual modal probes for MRI and fluorescence imaging, *Polym. Chem.*, 6, pp. 7949-7957, 2015, <https://doi.org/10.1039/C5PY01011J>.
- [8] O. Berezhnytska, I. Savchenko, N. Ivakha, O. Trunova, N. Rusakova, S. Smola, O. Rogovtsov, Synthesis, Characterization, and Luminescent Properties of Polymer Complexes of Nd(III) with β-Dicarbonyl Ligands, *Nanoscale Res Lett.*, 12(338), pp. 1-8, 2017, DOI 10.1186/s11671-017-2074-0.
- [9] S.G. Nozha, Sh.M. Morgan, S.E. Abu Ahmed, M.A. El-Mogazy, M.A. Diab, A.Z. El-Sonbati, M.I. Abou-Dobara, Polymer complexes. LXXIV. Synthesis, characterization and antimicrobial activity studies of polymer complexes of some transition metals with bis-bidentate Schiff base, *J.Mol.Struct.*, 1227, pp.129525, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129525>.
- [10] Y. Koga, K. Matsubara, Synthesis and Luminescent Properties of Phosphorescent Iridium and Platinum Complex Polymers, Which Were Applied to OLED Devices, in *Organic Light Emitting Diode - Material, Process and Devices*, 2011, DOI: 10.5772/20118.
- [11] S. Moulay. Molecular iodine/polymer complexes, *J.Polym.Eng.*, (33)5, pp. 389-443, 2013, <https://doi.org/10.1515/polyeng-2012-0122>.
- [12] N.I. Gorshkov, A.Y. Murko, I.I. Gavrilova, M.A. Bezrukova, A.I. Kipper, S.V. Shatik, A.V. Tokarev, V.D. Krasikov, E.F. Panarin. Metal-Polymer Complexes of Gallium/Gallium-66 with Copolymers of N-



Vinylpyrrolidone with N-Vinylformamide and N-Vinyliminodiacetic Acid: A Hint for Radiolabeling of Water-Soluble Synthetic Flexible Chain Macromolecules, *Polymers*, 12(12), pp. 2889, 2020,

<https://doi.org/10.3390/polym12122889>.

[13] N. Sari, E.Kahraman, B. Sari, A. Özgün. Synthesis of Some Polymer-Metal Complexes and Elucidation of their Structures, *J.Macromol.Sci.Phys*, 43, pp. 1227–1235, 2006,

<https://doi.org/10.1080/10601320600737484>.

[14] C. S. Stan, A. Coroaba, M. Popa, L. E. Ursu, Highly photoemissive polymer-transition metal complexes based on Poly(2-hydroxy ethyl) methacrylate, *Polym. Int.*, 69(11), pp. 1081-1088, 2020,

<https://doi.org/10.1002/pi.5926>.

[15] M.P. Kutyreva., G.Sh. Usmanova, N.A. Ulakhovich, O.I. Medvedeva, V.V. Syakaev, S.A. Ziganshina., G.A.Kutyrev, Metal-polymer complexes of cobalt(II) and Copper(II) with hyperbranched polyester polycarboxylic acids, *Polym., Series B*, 55(3), pp.201-212, 2013,

<https://doi.org/10.1134/S1560090413040052>.



Revendicări

1. complecși foto-polimerizabili **caracterizați prin aceea că** sunt utilizabili în procedeele de fabricare a hârtiei securizate fiind obținuți prin complexarea cationilor Eu(III), Tb(III), Y(III) cu 2-Hidroxi-etil-acrilat (2-HEA) la un raport de combinare 1/3, urmat de amestecul cu reticulantul, Etilen-glicol-dimetacrilat (EGDMA), la un raport molar 2-HEA/EGDMA de 1/0,07 și foto-inițiatorul de polimerizare, 1,2-Difenil-2,2-dimetoxietanonă (DDME), la un raport molar 2-HEA+EGDMA/DDME de 1/0,03 cu obținerea unui amestec lichid transparent care se depune pe substratul de hârtie și este polimerizat prin expunere la radiație UV, obținându-se straturi subțiri de polimeri complecși cu fluorescență intensă în zona roșie, verde și albastră, integrate în structura substratului de hârtie.
2. procedeu de preparare a complecșilor foto-polimerizabili **caracterizat prin aceea că** implică reacția de complexare a cationilor de Eu(III), Tb(III) și Y(III), prin dizolvarea directă a clorurilor acestora, în monomerul cu rol de ligand 2-Hidroxi-etil-acrilat, urmată de amestecul cu reticulantul Etilen-glicol-dimetacrilat și foto-inițiatorul 1,2-Difenil-2,2-dimetoxietanonă, care prin expunere la radiație UV, conduc la formarea unor polimeri complecși cu fluorescență intensă.

