



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월23일

(11) 등록번호 10-1494613

(24) 등록일자 2015년02월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07D 401/04 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)

C09B 57/10 (2006.01) C07F 5/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7001589

(22) 출원일자(국제) 2008년06월27일

심사청구일자 2013년06월20일

(85) 번역문제출일자 2010년01월22일

(65) 공개번호 10-2010-0042263

(43) 공개일자 2010년04월23일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/008052

(87) 국제공개번호 WO 2009/005733

국제공개일자 2009년01월08일

(30) 우선권주장

11/823,734 2007년06월28일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO2005040292 A1

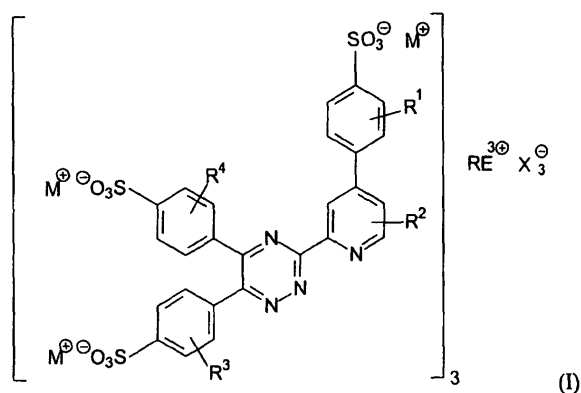
전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 고일영

(54) 발명의 명칭 긴 UV 파장범위에서 여기되는 희토류 금속 착화물

(57) 요약

화학식(I)의 희토류 금속 착화물이 제공된다.

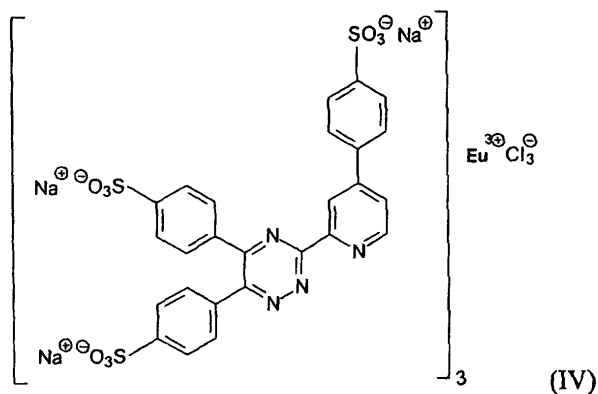


(단, 식중 M은 양이온, RE는 희토류 금속, X는 카운터 음이온, 그리고 R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 수소, 1-8개의 탄소원자를 갖는 알킬, 아릴, 할로 및 알콕시로 부터 독립적으로 선택된다.) 또한, 유로퓸 비스(2,2'-비피리딘-N,N')-트리니트레이트와 디케톤 도폰트로된 조성물이 또한 제공된다. 본 개시사항은 또한, 상기 희토류 금속 착화물 제조방법을 제공한다. 상기 상기 희토류 금속 착화물을 포함하는 마크 및 상기 마크를 적용하는 방법이 개시된다. 상기 희토류 금속 착화물은 인쇄 시스템에 보안 적용을 위해 사용된다.

특허청구의 범위

청구항 1

화학식(IV)로 나타내어지는 희토류 금속 착화물.



청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 희토류 금속 착화물은 최소 1wt%의 물 및/또는 물-에탄올 혼합물에 대한 용해도를 갖는, 희토류 금속 착화물.

청구항 3

(i) 5,6-디페닐-3-(2-피리딜)-1,2,4-트리아진, 4,4'-[3-[4-(4-술포페닐)-2-피리디닐]-1,2,4-트리아진-5,6-디일]비스 벤젠술포산, 트리소디움 염; 및

(ii) 유로프롬 클로라이드를 접촉시키는 단계를 포함하고,

상기 반응물 (i) 및 (ii)를 접촉시키는 단계는 용매 존재하에서 청구항 1의 희토류 금속 착화물을 생성하기에 충분한 온도 및 시간 동안 행하여지는, 청구항 1의 희토류 금속 착화물 제조방법.

청구항 4

청구항 1의 화학식 (IV)의 희토류 금속 착화물을 포함하고, 잉크, 잉크젯 잉크, 형광잉크, 착색 도료, 매스 컬러링 중합체(mass coloring polymers), 코팅제, 분산물 및 보안 마킹(security markings)으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 5

청구항 1의 화학식 (IV)의 희토류 금속 착화물을 포함하고, 필름, 데이터 캐리어(data carriers), 페이퍼, 스핀 섬유(spun fibers), 염색 섬유, 생화학 트레이서(biochemistry tracers) 및 디스플레이로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 물품.

청구항 6

청구항 1의 화학식 (IV)의 최소 하나의 희토류 금속 착화물; 및

최소 하나의 캐리어를 포함하고,

상기 최소 하나의 캐리어는 용매를 포함하는, 조성물.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 화학식 (IV)의 희토류 금속 착화물은 조성물의 총 중량의 0.001중량% 내지 15.0중량%를 이루는, 조성물.

청구항 8

제 6항에 있어서, 상기 조성물은 잉크 조성물인, 조성물.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 잉크 조성물은 잉크젯 프린터, 감열식 프린터, 피에조 프린터(piezo printer) 및 레이저 프린터로 구성되는 그룹으로부터 선택된 프린터에 사용되는, 조성물.

청구항 10

청구항 1의 희토류 금속 착화물을 물품에 인쇄하는 단계를 포함하는 청구항 1의 희토류 금속 착화물 사용방법.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 물품은 통화, 패스포트, 칩 카드(chip cards), 수표, 체크 카드(check cards), 신용카드, 데빗 카드(debit cards), 신분증, 증명서, 지폐 및 우편 용품으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 방법.

청구항 12

유로퓸 비스-(2,2'-비피리딘-N,N')-트리니트레이트, $\text{Eu}(\text{Dpy})_2(\text{NO}_3)_3$ 및 디케톤 도펀트를 포함하며, 긴 UV광이 조사되는 경우에 형광을 나타내는, 조성물.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 도펀트는 테노일트리플루오로아세트네이트(thenoyltrifluoroacetate), 벤조일트리플루오로아세트네이트, 나프토일트리플루오로아세트네이트, 디벤조일메탄 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 14

(a) 유로퓸 비스-(2,2'-비피리딘-N,N')-트리니트레이트를 물 및/또는 알킬 알코올에 용해시켜서 용액을 형성하는 단계;

(b) 디케톤 도펀트를 물 및/또는 알킬 알코올 용액에 용해시키는 단계; 및

(c) (b)의 용액을 (a)의 용액에 첨가하는 단계를 포함하는, 청구항 12의 조성물 제조방법.

청구항 15

제 14항에 있어서, 상기 디케톤 도펀트는 테노일트리플루오로아세토네이트, 벤조일트리플루오로아세토네이트, 나프토일트리플루오로아세토네이트, 디벤조일메탄 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 방법.

청구항 16

청구항 1의 회토류 금속 착화물을 포함하고, 긴 UV 파장에 의해 여기되며, 물-베이스 잉크젯 시스템에 가용성인, 마크.

청구항 17

제 16항에 있어서, 상기 긴 UV 파장은 350nm 내지 390nm 범위인, 마크.

청구항 18

제 16항에 있어서, 상기 회토류 금속 착화물은 불소가 없는(fluorine-free), 마크.

청구항 19

청구항 16의 마크를 포함하며, 최소 하나의 상업용 물품은 통화(currency), 패스포트, 칩 카드(chip cards), 수표, 체크 카드(check cards), 신용 카드, 데빗 카드(debit cards), 신분증, 증명서, 지폐 및 우편 용품으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 물품.

청구항 20

마크를 상업용 물품에 인쇄하는 단계를 포함하는 상업용 물품에 청구항 16의 마크를 적용하는 방법.

청구항 21

제 20항에 있어서, 상기 인쇄는 프린터로 행하며, 상기 프린터는 잉크젯 프린터, 감열식 프린터, 피에조 프린터 및 레이저 프린터로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나인, 방법.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

명세서

기술분야

[0001]

본 개시사항은 5,6-디아틸-3-(2-피리딜)-1,2,4-트리아진의 희토류 금속 착화물(complexes) 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 개시사항은 디케톤 도판트(dopants)를 갖는 유로퓸 디피리딜 니트레이트(europium dipyridyl nitrate) 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 개시사항에 의한 희토류 금속 착화물은 잉쇄 시스템 및 보안 적용처용 잉크 조성물에 안료로 사용될 수 있다.

배경기술

[0002]

통상의 빛 조건에서는 보이지 않지만, 자외선(UV) 광을 조사하는 경우에 가시 영역에서 강하게 방출하는 특정한 희토류 금속 착화물이 알려져 있으며 잉크 조성물로 사용되어 왔다. 예를들어, JP 8239607A는 잉크 제트 적용에 사용되는 카운터 음이온(counter anion)으로서 부틸암모늄 염을 갖는 유로퓸 디케토네이트 착화물을 기술하고 있다. 미국 특허공개 제 2003/0089273은 통상의 빛 조건에서는 보이지 않지만, 특정한 UV 파장의 빛에 노출되는 경우에 형광을 나타내며 알려져 있는 유로퓸 착화물에 비하여 알코올 및 알코올/물 용액에 대하여 큰 용해도를 갖는 유로퓸-암모늄 킬레이트를 기술하고 있다. 알려져 있는 유로퓸 착화물로는 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$, $\text{Na}(\text{Eu}(\text{AA})_4)$, $\text{HPip}((\text{AA})_4)$, $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 및 $\text{Na}(\text{Eu}(\text{BA})_4)$ 를 포함하며, 여기서, Eu는 유로퓸, AA는 아세틸아세톤, HPip는 호모 피페라진 그리고 Phen은 1,10-페난트롤린이다. 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제 5,837,042는 UV광이 조사되는 경우에 빛을 방출하는 희토류 금속 및 특정한 킬레이트 리간드로된 착색제를 갖는 보안 마킹(security marking)에 사용되는 잉크젯(ink jet) 조성물을 기술하고 있다. 미국 특허 6,905,538은 우편 적용처에 사용되는 특정한 희토류 착화물을 포함하는 잉크를 기술하고 있으며, 이는 도움없이 육안으로는 보이지 않지만, 짧은 파장의 UV선이 조사되는 경우에 형광을 나타낸다.

[0003]

현재, UV선이 조사되는 경우에 밝은 형광을 나타내는 희토류 금속 착화물은 디케톤, 카본산 및 피리딜 혹은 페난트릴 코디네이터(coordiators)와 배위(coordinate)된다. 알려져 있는 이러한 타입의 희토류 금속 디케톤 착화물은 유로퓸 트리스-벤조일트리플루오로-아세톤-디케토네이트이다. R.G. Charles, J. Inorg. Chem. (1966), vol. 28, 3005-3018 페이지 참조.

[0004] 알려져 있는 회토류 금속 착화물의 단점으로는 (1) 물에 대한 저조한 용해도; (2) 잉크젯 적용처에 대한 물에서의 불충분한 안정성; 및 (3) UV-C 혹은 짧은 UV 파장범위 (220 나노미터 미만 내지 300 나노미터의 파장)로의 여기(excitation) 범위의 제한이다.

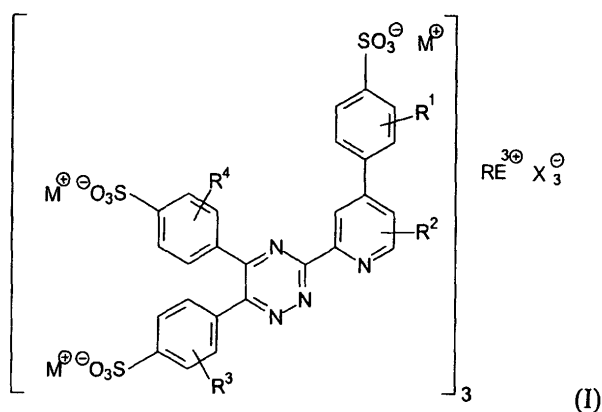
발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이와 같이, (1) 물 및/또는 유기 용매에 대하여 높은 용해도를 가지며; (2) 다른 적용처 중 잉크젯 적용처에 사용될 수 있도록 물에서 충분히 안정하며; 그리고 (3) 긴 UV파장 범위 (350 내지 390nm 범위)에서 여기되는 회토류 금속 복합체가 요구된다.

과제의 해결 수단

[0006] 3-(2-피리딜)-5,6-비스(4-페닐술포산)-1,2,4-트리아진, 모노소듐 염(FERROZINE™으로 이용가능)과 같은 트리아진 리간드가 이 기술분야에 일반적으로 알려져 있으나, 5,6-디페닐-3-(2-피리딜)-1,2,4 트리아진 리간드의 유로폼, 가돌리늄 혹은 테르븀 착화물(complex)은 알려져 있지 않다. 일 구현에서, 본 개시사항은 화학식(I)로 나타내어지는 5,6-디페닐-3-(2-피리딜)-1,2,4-트리아진, 트리술포산염의 회토류 금속 착화물을 제공한다.



[0007]

[0008] 단, 식중 M은 양이온;

[0009] RE는 회토류 금속;

[0010] X는 카운터 음이온(counter anion); 그리고

[0011] R¹, R², R³ 및 R⁴는 수소, 1-8개의 탄소원자를 갖는 알킬, 아릴, 할로 및 알콕시로 부터 독립적으로 선택된다.

[0012] 화학식(I)의 회토류 금속 착화물은, 부분적으로는 다수의 술포이트 그룹이 존재하므로 인하여, 물 및/또는 유기 용매에 가용성인 것으로 여겨진다. 화학식(I)의 회토류 금속 착화물은 긴 UV 파장의 빛이 조사되는 경우에 가시 영역으로 밝게 형광을 나타낸다.

[0013] 본 개시사항은 또한, 상기 화학식(I)의 회토류 착화물 및 최소 하나의 캐리어를 포함하는 조성물을 제공한다. 화학식(I)의 착화물을 포함하는 조성물은 물 및/또는 알코올 용액에 가용성이며, 따라서, 잉크젯 인쇄를 포함하는 다양한 인쇄 시스템에 사용될 수 있는 잉크에 안료(혹은 염료 혹은 착색제)로 사용하기에 적합하다. 화학식(I)의 회토류 금속 착화물을 포함하는 잉크 조성물은 긴 UV 파장 범위에서 여기(excitation)를 나타내며, 좁은 방출 스펙트럼을 가지며, 높은 내광성도(degree of lightfastness)을 나타내며, 따라서, 다양한 보안 적용처에

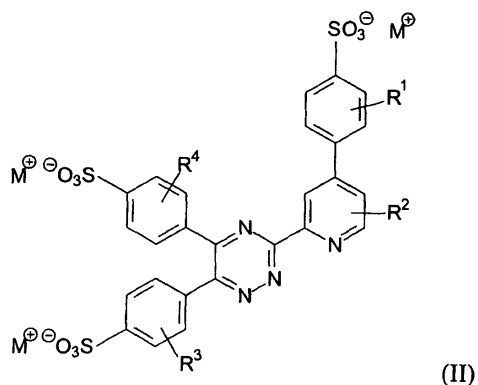
안료 혹은 염료로 유용하다.

[0014]

본 개시사항은 또한,

[0015]

(i) 화학식 (II)로 나타내어지는 5,6-디아릴-3-(2-피리딜)-1,2,4-트리아진 트리술포산 유도체의 트리알칼리 염;



[0016]

(단, 식중 M은 양이온이며;

[0017]

[0018]

R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 수소, 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 알킬,아릴, 할로 및 알콕시로 부터 독립적으로 선택된다.) 및

[0019]

(ii) 화학식 식 $RE^{3+}(X^-)_3$ (식중, RE는 희토류 금속임)으로 나타내어지는 희토류 금속염을 접촉시키는 단계를 포함하는 화학식 (I)의 희토류 금속 착화물의 제조방법을 제공하며,

[0020]

상기 반응물 (i) 및 (ii)의 접촉단계는 용매 존재하에서 화학식 (I)의 희토류 착화물을 생성하기에 충분한 온도 및 시간동안 행하여진다. 상기 방법은 상기 용매를 증발시키는 단계, 반응 생성물이 침전되도록 상기 용액을 냉각시키는 단계, 및/또는 순도를 높이기 위해 상기 반응생성물을 재결정화하는 단계를 임의로 포함할 수 있다.

[0021]

본 개시사항은 하나 이상의 디케톤 도펀트와 결합된(combined) 유로퓸 비스(2,2'-비피리딘-N,N')-트리니트레이트와 같은 새로운 유로퓸 디피리딜 니트레이트 배합물 및 조성물 그리고 이의 제조방법을 또한 제공한다. 결과물인 배합물은 긴 UV 파장 범위의 빛이 조사되는 경우에 형광을 방출하며, 우수한 형광 안정성을 가지며, 물 및/또는 알킬 알코올과 같은 용매에 대하여 우수한 안정성을 가지며, 인쇄 시스템 혹은 보안 적용처에 안료, 염료 혹은 착색제로 사용될 수 있다.

[0022]

본 개시사항은 화학식 (I)의 희토류 금속 착화물 및/또는 유로퓸 디피리딜 니트레이트 착화물을 포함하는 마크(mark)를 또한 제공한다. 마크중의 상기 희토류 금속 착화물은 긴 UV 파장 범위에서 여기된 스펙트럼(excitation spectrum)을 나타내며, 물 및 유기 용매에 가용성이며, 이는 물-베이스 잉크 인쇄 시스템에 적합하다. 상기 마크에서 희토류 금속 착화물은 불소가 없으며(fluorine-free), 친환경적이다.

[0023]

본 개시사항은 화학식(I)의 희토류 금속 착화물 및/또는 유로퓸 디피리딜 니트레이트의 배합물을 갖는 마크를 잉크젯 프린터, 감열식 프린터(thermal printer), 피에조 프린터(piezo printer) 및 레이저 프린터로 구성되는 그룹으로 부터 선택된 프린터를 사용하여 인쇄하므로써 상업적 물품에 적용하는 방법을 제공한다.

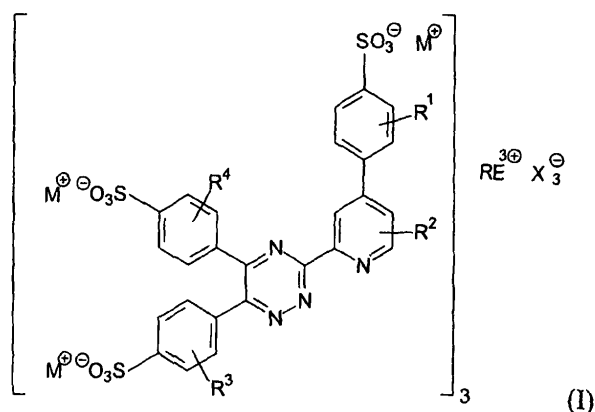
발명의 효과

[0024] 화학식(I)의 희토류 금속 착화물 및/또는 $\text{Eu}(\text{Dpy})_2(\text{NO}_3)_3$ 의 착화물을 포함하는 잉크 조성물은 고내광도, 일반적인 빛에서 도움을 받지 않는 인체 육안 혹은 전자 검출 디바이스 (예를들어, 바코드 리더 혹은 디지털 카메라 렌즈)에는 보이지 않지만, 긴 UV 파장의 광원으로 조사되는 경우에는 형광을 나타내며, 또한, 높은 인쇄 품질 및 신뢰성의 잇점을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 5,6-디아릴-3-(2-피리딜)-1,2,4-트리아진의 희토류 금속 복합체

[0026] 일 구현에서, 본 개시사항은 하기 화학식 (I)로 나타내어지는 5,6-디아릴-3-(2-피리딜)-1,2,4-트리아진, 트리술포산 염을 제공한다.



[0027] 단, 상기 식중, M은 양이온;
[0028] RE는 희토류 금속;

[0029] X는 카운터 음이온; 그리고

[0030] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 수소, 1-8개의 탄소원자를 갖는 알킬,아릴, 할로 및 알콕시로 부터 독립적으로 선택된다.
[0031]

[0032] 본 명세서에서 사용된 "양이온"은 양으로 대전된 이온(positively charged ion)을 의미한다. 양이온의 예로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, Na^+ , K^+ , NH_4^+ , H_3O^+ , H^+ , NO^+ , Ca^{2+} , Cr^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} 및 Sn^{4+} 를 포함한다. 본 명세서에서 사용된 "카운터 음이온(counter anion)"(혹은 "음이온(anion)")은 음으로 대전된 이온을 의미한다. 카운터 음이온의 예로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, H^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , ClO_4^- , ClO_3^- , ClO_2^- , IO_3^- , BrO_3^- , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , HCO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CH_3COO^- , HCOO^- , CN^- , NH_2^- , OH^- , O_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, MnO_4^- 및 SCN^- 를 포함한다.

[0033] 화학식 (I)의 바람직한 구현에서:M은 알칼리 금속 양이온이며;

[0034] RE는 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb) 및/또는 이들의 혼합물로 부터 선택된 희토류 금속이며;

[0035]

X는 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드 혹은 요오다이드와 같은 할라이드이며; 그리고

[0036]

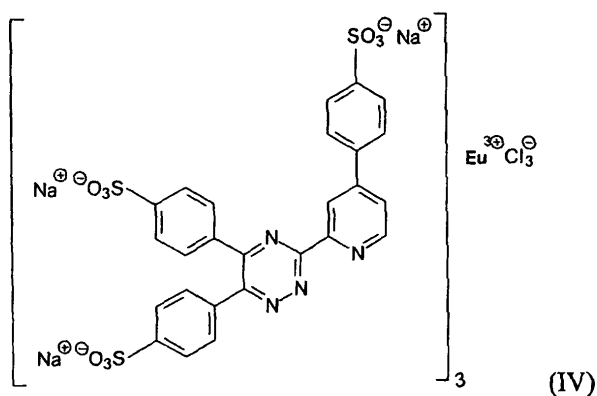
R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 수소, 1-8개의 탄소원자를 갖는 알킬,아릴, 할로 및 알콕시로 부터 독립적으로 선택된다.

[0037]

본 개시사항의 보다 바람직한 구현은 M은 나트륨(Na^+), 포타슘(K^+) 및/또는 이들의 혼합물로 부터 선택되며; RE는 Eu, Gd, Tb 및/또는 이들의 혼합물로 부터 선택되며, 보다 바람직하게는 Eu이며; X는 할라이드(플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드 혹은 요오다이드)이며, 보다 바람직하게는 클로라이드이며, 그리고 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 수소, 1-8개의 탄소원자를 갖는 알킬,아릴, 할로 및 알콕시로 부터 각각 독립적으로 선택되며, 보다 바람직하게는 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 수소인 화학식 (I)의 희토류 금속 착화물이다.

[0038]

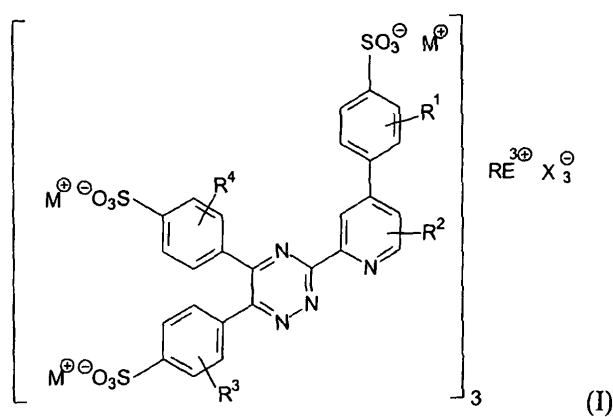
따라서, 바람직한 희토류 착화물은 화학식 (IV)로 나타낼 수 있는 유로퓸 [트리스-4,4'-[3-[4-(4-술포페닐)-2-피리디닐]-1,2,4-트리아진-5,6-디페닐]-비스-벤젠술포산, 트리나트륨]클로라이드이다.



[0039]

[0040]

본 개시사항에 의해 또한, 화학식 (I)로 나타내어지는 희토류 착화물의 제조방법이 제공되며,



[0041]

(단 상기 식에서,

[0042]

식중 M은 양이온;

[0043]

RE는 희토류 금속;

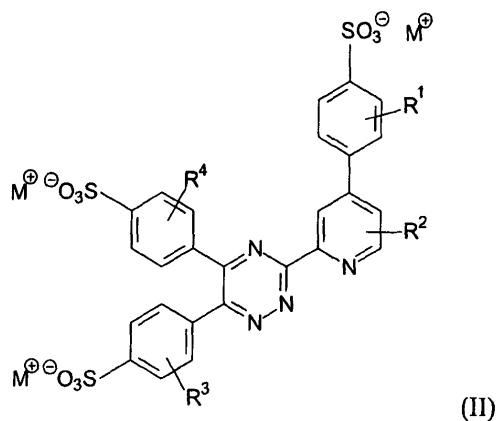
[0044]

X는 카운터 음이온; 그리고

[0045]

[0046] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 수소, 1-8개의 탄소원자를 갖는 알킬,아릴, 할로 및 알콕시로 부터 독립적으로 선택된다.)

[0047] 상기 방법은 (i) 화학식 (II)로 나타내어지는 5,6-디아릴-3-(2-피리딜)-1,2,4-트리아진 트리술포산 유도체의 트리알칼리염



[0048] (단, 식중에서, 식중 M은 양이온이며;

[0049]

[0050] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 수소, 1-8개의 탄소원자를 갖는 알킬,아릴, 할로 및 알콕시로 부터 독립적으로 선택된다.); 및

[0051] (ii) 화학식 $RE^{3+}(X^-)_3$ (단, 식중 RE는 희토류 금속이며; X는 카운터 음이온임.)로 나타내어지는 희토류 금속염을 접촉시키는 단계를 포함하며,

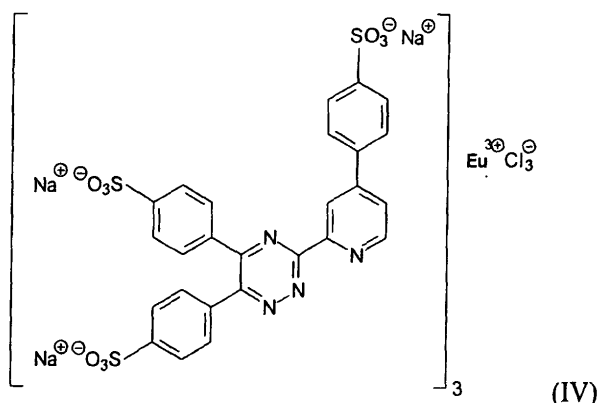
[0052] 상기 접촉단계는 용매 존재하에서 화학식 (I)의 희토류 착화물을 생성하기에 충분한 온도 및 시간 동안 행하여진다.

[0053] 상기 방법은 하나 또는 그 이상의 다음의 단계를 추가로 임의로 포함할 수 있다: 상기 용매를 부분적으로 혹은 완전히 증발시키는 단계; 반응 생성물이 침전되도록 상기 용액을 주위온도보다 낮은 온도(sub-ambient temperature)로 냉각시키는 단계; 및 순도를 증가시키기 위해 상기 반응생성물을 재결정화하는 단계.

[0054] 제조방법에서, 상기 접촉단계는 약 0.1 대기압(atm) 내지 약 100 atm의 대기압에서 약 10℃ 내지 약 100℃의 온도에서 약 0.01 초 내지 약 300 시간 동안 행하여진다.

[0055] 보다 바람직하게, 상기 접촉단계는 약 0.50 atm 내지 약 10 atm의 기압에서 주위 온도 혹은 주위온도 보다 높은 온도(superambient temperature), 가장 바람직하게는 약 15℃ 내지 약 35℃의 온도에서; 약 5 분 내지 약 5 시간 동안; 그리고 가장 바람직하게는, 약 10분 내지 약 30 분 동안 행하여진다. 본 명세서에서 사용된 주위온도는 약 15℃ 내지 약 35℃의 온도를 의미한다. 본 명세서에서 사용된 주위온도 보다 높은 온도(superambient temperature)는 약 35℃ 내지 약 100℃의 온도를 의미한다.

- [0056] 화학식 (I)의 회토류 금속 착화물의 제조방법은 배치 공정으로 혹은 연속공정으로 행하여질 수 있다.
- [0057] 상기 방법에 사용되는 반응기는 회석제를 추가로 포함할 수 있으며, 회석제는 물, 에탄올 및/또는 지방족 케톤과 같은 용매 혹은 용매의 혼합물일 수 있다.
- [0058] 바람직하게, 반응물중 최소 10wt%가 상기 방법에 의해 화학식 (I)의 회토류 금속 착화물로 전환된다. 보다 바람직하게, 반응물중 최소 80wt%가 화학식 (I)의 회토류 금속 착화물로 전환되며, 가장 바람직하게는 반응물중 최소 90wt%가 화학식 (I)의 회토류 금속 착화물로 전환된다. 용매 물의 추출 후의 수율은 거의 정량적이다.
- [0059] 화학식 (I)의 회토류 금속 착화물은 물 및 물-알코올 혼합물에 가용성이다. 상기 결과물인 용액은 회토류 금속 착화물을 최소 1중량 퍼센트(wt%) 그리고 보다 바람직하게는, 최소 5wt% 포함한다. 물에 대한 가용성(water-solubility)은 화학식 (I)의 회토류 금속 착화물의 잇점이며, 물에 대한 가용성은 이들을 잉크젯 인쇄를 포함하는 다양한 인쇄 시스템에 사용될 수 있는 잉크 조성물에 안료 혹은 염료로 사용될 수 있도록 한다. 더욱이, 화학식 (I)의 회토류 금속 착화물은 긴 UV 파장 복사선이 조사되는 경우에 좁은 방출 스펙트럼(emission spectra)을 가지며, 이는 보안 적용처에 사용되는 잉크 조성물에 사용하기에 이롭다.
- [0060] 바람직한 구현에서, 유로퓸 클로라이드는 상기 방법에 의해 5,6-디페닐-3-(2-피리딜)-1,2,4-트리아진, 4,4'-[3-[4-(4-술포페닐)-2-피리디닐]-1,2,4-트리아진-5,6-디일]비스 벤젠술포산, 트리소듐 염과 결합되어 화학식 (IV)로 나타내어지는 유로퓸 [트리스-4,4'-[3-[4-(4-술포페닐)-2-피리디닐]-1,2,4-트리아진-5,6-디페닐]-비스-벤젠술포산, 트리소듐]]클로라이드용액을 제공할 수 있다:



- [0061]
- [0062] 물의 증발 후에, 결과물인 화학식 (IV)의 회토류 금속 착화물은 긴 UV 파장의 빛이 조사되는 경우에, 가시영역의 밝은 형광을 나타낸다. 그러나, 상기한 공정에서 안정한 용액이 제공하도록 소듐이 다른 양이온으로 그리고 클로라이드 카운터 음이온이 다른 할라이드로 치환될 수 있다.
- [0063] 화학식 (IV)의 회토류 금속 착화물은 알려져 있는 회토류 금속 착화물에 비하여 높은 내광성(degree of lightfastness)을 나타낸다. 본 명세서에서 사용된 용어 내광성("lightfast," "lightfastness") 및 "광 안정성(light stable)"은 화합물 혹은 조성물에 빛 에너지가 조사되는 경우에 형광의 안정성 측정 정도에 관한 것으로 상호교환적으로 사용된다. 화학식 (IV)의 유로퓸 착화물, 유로퓸 [트리스-4,4'-[3-[4-(4-술포페닐)-2-피리디닐]-1,2,4-트리아진-5,6-디페닐]-비스-벤젠술포산, 트리소듐]]클로라이드의 내광성은 다음과 같이, 알려져 있는 유로퓸 디케톤 착화물, 유로퓸 트리스-벤조일트리플루오로-아세톤과 비교되었다: 화학식(IV)를 포함하는 5%

용액(물에서) 및 유로퓸-트리스-벤조일트리플루오로아세톤 용액(에탄올에서)을 제조하였다. 각각의 용액 한 방울을 한 조각의 여과지에 놓았다. 상기 방울을 공기 중에서 건조시켰다. 그 후, 건조된 방울에 SOL2 장치(유리창 뒤의 햇빛을 모사)로 조사되었다. 유로퓸-트리스-벤조일트리플루오로아세톤을 함유하는 상기 방울에 대한 366nm 파장에서의 시작 형광세기는 19.4 cd/m^2 이었으며, 화학식(IV)를 포함하는 방울에 대한 시작 형광세기는 11.5 cd/m^2 였다. 366nm에서 20h 조사한 후에, 화학식(IV)를 포함하는 방울에 대한 형광세기가 10.7 cd/m^2 인 것에 비하여, 유로퓸-트리스-벤조일트리플루오로아세톤을 함유하는 상기 방울에 대한 형광 세기는 단지 3.2 cd/m^2 로 감소되었다.

[0064]

따라서, 화학식(IV)의 유로퓸 착화물은 유로퓸-트리스-벤조일트리플루오로아세톤에 비하여 보다 큰 내광성도(세기(intensity)) 및 보다 낮은 내광성 세기 손실을 나타낸다. 이는 심지어 화학식(IV)를 포함하는 용액의 물농도가 유로퓸-트리스-벤조일트리플루오로아세톤의 물농도 보다 낮은 때에도 일어난다 (각각 $2.2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 대 $6 \times 10^{-4} \text{ mol}$).

[0065]

화학식 (I)의 희토류 금속 착화물의 부가적인 잇점은 상기 착화물이 불소(fluorine) 그룹을 포함할 수 있기는 하지만, 긴 UV 파장의 빛이 조사되는 경우에, 밝은 방출이 생성되도록 하기 위해 불소 그룹을 포함하도록 할 필요가 없다는 것이다. 불소 그룹을 갖지 않는 희토류 금속 착화물은 불소 그룹을 갖는 희토류 금속 착화물에 비하여 환경에 덜 불리한 것으로 여겨진다.

[0066]

디케톤 도펀트와 결합된(combined) 유로퓸 비스(2,2'-비피리딘-N,N')-트리니트레이트

[0067]

다른 구현에서, 본 개시사항은 하나 또는 그 이상의 도펀트(dopants)와 결합된(combined) 화학식 $\text{Eu(Dpy)}_2(\text{NO}_3)_3$ 로 나타내어지는 유로퓸 비스(2,2'-비피리딘-N,N')-트리니트레이트의 새로운 배합물 혹은 조성물을 또한 제공한다. 상기 도펀트는 바람직하게는 디케톤 도펀트 혹은 이의 이성질체, 호변이성질체(tautomers) 및/또는 유도체이다. 보다 바람직하게, 상기 디케톤 도펀트는 테노일트리플루오로아세토네이트(thenoyltrifluoroacetate), 벤조일트리플루오로아세토네이트, 나프토일트리플루오로아세토네이트(naphthoyltrifluoroacetate), 디벤조일메탄 및/또는 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로 부터 선택된다.

[0068]

$\text{Eu(Dpy)}_2(\text{NO}_3)_3$ 자체는 짧은 UV 빛 (약 254nm)에서만 여기하는 조금 수용성인고용염(high melt salt)이다. 30% 에탄올/70% 물을 포함하는 혼합물에서, $\text{Eu(Dpy)}_2(\text{NO}_3)_3$ 는 단지 짧은 UV 빛에서만 집약적인 방출(intensive emission)을 나타낸다. 그러나, 상기 용액을 이로써 한정하는 것은 아니지만, 테노일트리플루오로아세토네이트, 벤조일트리플루오로아세토네이트, 나프토일트리플루오로아세토네이트, 디벤조일메탄 및/또는 이들의 조합을 포함하는 디케톤 도펀트로 도핑(doping)한 후에, 상기 여기 스펙트럼(excitation spectrum)이 긴-파장 UV 광으로 이동한다.

[0069]

도펀트로서 디케톤을 포함하는 대부분의 유로퓸 착화물은 이들의 불용성으로 인하여 30% 에탄올 혼합물에 직접 사용될 수 없으며, 검출가능한 형광(fluorescent) 용액으로 될 수 없다. 그러나, 새로운 착화물, $\text{Eu(Dpy)}_2(\text{NO}_3)_3$ 염은 킬레이트 디케톤 도펀트에 대한 가용화제로 작용한다. 이와 같이, 에탄올/물(30/70) 혼합물에서, 상기 디케톤-도핑된 유로퓸 디피리딘 니트레이트는 긴 UV 광에서 여기되어 적색 형광을 나타내며 따라서, 잉크 제트 적용처에 사용될 수 있다.

[0070]

수용화된 리간드로 부터 제조된 대부분의 유로퓸 착화물은 매우 수-가용성(water-soluble)이며, 이들은 에탄올/물 용액에서 우수한 저장 안정성을 나타내지 못한다. 가속화된 조건(약 50℃)에서, 이들 착화물은 매우 단시간 내에 파괴된다. 부산물인 침전물이 관찰되며, 더 이상 형광 특성이 관찰되지 않는다. 그러나, $\text{Eu(Dpy)}_2(\text{NO}_3)_3$ 및 디케톤 도펀트의 착화물은 50℃에서 뛰어난 안정성을 나타낸다. 심지어, 상기 온도에서 8일 후에도, 형광 세기

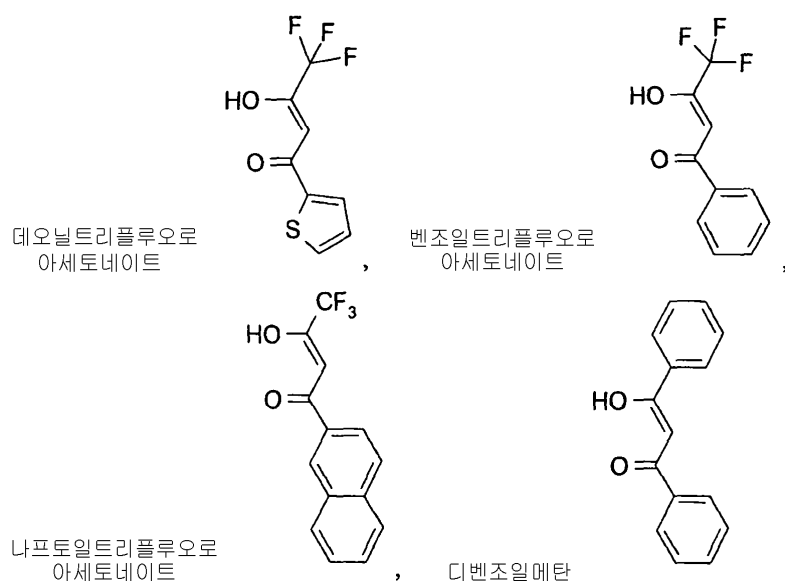
의 손실이 없다.

[0071]

디케톤으로 도핑된 유로퓸 비스(2,2'-비피리딘-N,N')-트리니트레이트 착화물은 물 및 유기 용매에서 우수한 용해도를 가지며, 일반적인 광 조건에서는 보이지 않지만, 긴 UV 광이 조사되는 경우에 형광을 나타낸다. 디케톤으로 도핑된 $\text{Eu}(\text{Dpy})_2(\text{NO}_3)_3$ 는 안료, 염료 혹은 착색제로 사용될 수 있으며, 인쇄 및 보안 적용처에 잉크로 사용될 수 있다.

[0072]

사용되는 도펀트로는 디케톤 도펀트 및/또는 이들의 이성질체, 호변이성질체 또는 유도체를 포함한다. 디케톤 도펀트로는 이로써 한정하는 것은 아니지만,



[0073]

및 이들의 조합을 포함한다.

[0074]

본 개시사항에 의한 희토류 금속 착화물에 자외선 광원이 조사되는 경우에, 상기 착화물은 가시 스펙트럼의 형광을 방출하며, 이로 인하여 이들 착화물은 보안 잉크 및 섬유와 같은 보안 적용처에 사용되는 안료, 염료 및/또는 착색제로서 특히 유용하다.

[0075]

본 개시사항의 희토류 금속 착화물에 대하여 방출되는 형광의 파장 범위는 약 400nm 내지 약 620nm이다. 예를들어, 화학식(I)의 유로퓸 착화물은 약 610nm 내지 약 615nm에서 밝은 형광을 나타낸다.

[0076]

본 개시사항에 의한 희토류 금속 착화물은 높은 내광성도를 나타내며, 이는 잉크 조성물에 대한 자외선-타입 여기 형광 현상제(developer)로서 특히 유용하다. 상기 내광성은 본 개시사항에 의한 희토류 금속 착화물이 보안 적용처에 안료로서, 보다 특히, 보안 잉크 및 섬유, 잉크, 잉크젯 잉크, 형광잉크, 착색 도료, 무색 도료, 매스 컬러링 중합체(mass coloring polymers), 필름, 코팅 및 분산물에 사용하기에 일반적으로 유용하도록 한다. 본 개시사항에 의한 희토류 금속 착화물은 또한, 데이터 캐리어(data carriers), 보안 마킹(security markings), 페이퍼, 스핀 섬유(spun fibers), 염색 섬유, 생화학 트레이서(biochemistry tracers) 및 디스플레이에 안료로서 사용될 수 있다.

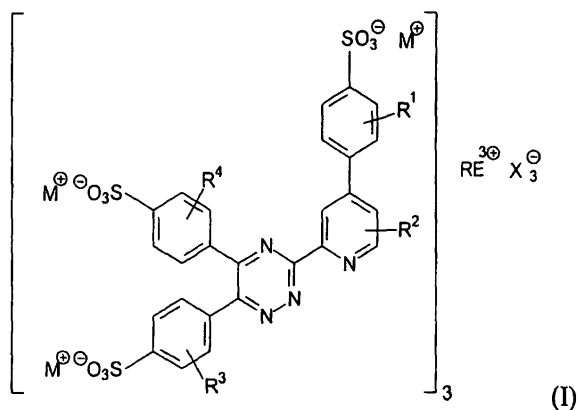
[0077]

예를들어, 화학식 (I) 및/또는 $\text{Eu}(\text{Dpy})_2(\text{NO}_3)_3$ 의 희토류 금속 착화물을 포함하는 잉크 조성물은 이로써 한정하는 것은 아니지만, 우편 및 자동화 적용등에 진본임을 나타내기 위해 통화(currency), 패스포트, 칩 카드(chip cards), 수표, 체크 카드(check cards), 데빗 카드(debit cards), 신분증, 증명서, 지폐(bank notes)를 포함하

는 다양한 기재에 표시로 적용될 수 있다.

본 개시사항은 또한, 화학식(I)의 희토류 금속 착화물을 포함하는 조성물을 제공한다. 이러한 조성물은,

(1) 화학식 (I)로 나타내어지는 최소 하나의 희토류 금속 착화물



(단, 식중에서,

M은 양이온;

RE는 Eu, Gd, Tb 및 이들의 혼합물로 부터 선택된 희토류 금속;

X는 카운터 음이온; 그리고

R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 수소, 1-8개의 탄소원자를 갖는 알킬,아릴, 할로 및 알콕시로 부터 독립적으로 선택된다.); 및

(2) 캐리어를 포함한다.

본 개시사항의 조성물은 화학식 (I) 및/또는 Eu(Dpy)₂(NO₃)₃ 의 희토류 금속 착화물을 액체 매질에 용해시켜서 얻을 수 있다. 또한, 상기 조성물은 혼합(mixing) 혹은 그라인딩(grinding)으로 고형분에 상기 희토류 금속 착화물을 첨가하여 얻을 수 있다.

상기 조성물에 사용되는 적합한 액체 매질은 무기 용매 및/또는 유기 용매일 수 있다. 무기 용매의 예는 물이다. 적합한 유기 캐리어의 예로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 알코올, 글리콜, 에테르 알코올, 술폰사이드, 아미드, 아민, 헤테로고리류(heterocycles), 케톤, 에테르, 에스테르, 니트레이트 및 하이드로카본을 포함한다. 바람직한 유기용매는 지방족 알코올이다. 본 개시사항의 착화물이 지방족 알코올 용매에 충분히 가용성이 아니면, 에스테르(예를들어, 에틸 아세테이트) 혹은 케톤(예를들어, 메틸에틸케톤)과 같은 지방족 알코올 용매 및 부가적인 용매의 혼합물이 사용될 수 있다.

본 개시사항에 의한 희토류 금속 착화물의 조성물은 최소 하나의 캐리어를 갖는다. 바람직한 캐리어는 이러한 희토류 착화물이 충분히 용해되고 안정한 물질이다. 이러한 조성물은 인쇄용 잉크 조성물로 사용될 수 있다. 상기 캐리어는 조성물이 적용되는 기재로 부터 쉽게 증발되거나 혹은 기재에 의해 쉽게 흡수되는 물질이 바람직하다.

화학식 (I) 및/또는 Eu(Dpy)₂(NO₃)₃ 의 희토류 금속 착화물은 조성물에, 어떠한 적합한 양, 일반적으로는 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.001wt% 내지 약 15wt%, 바람직하게는 약 0.01wt% 내지 약 3wt%의 양으로 존재한다.

회토류 금속 착화물의 양은 도움받지 않는 육안 혹은 이러한 형광을 검출할 수 있는 전자화상 디바이스(electronic image device)로 상기 방출을 검출하기에 충분한 용인되는 양의 빛 방출을 제공한다. 그러나, 조성물에 다량의 회토류 착화물을 사용하므로써, 방출 세기 감소를 초래하는 자체-흡수 타입이 야기될 수 있으며, 이는 방지되어야 한다.

[0091] 개선된 안정성이 요구되는 잉크 조성물에 대하여 혹은 잉크가 빨리 건조되는 것을 방지하기 위해, 본 개시사항의 잉크 조성물은 에테르(예를들어, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르) 혹은 지방족 폴리에올(예를들어, 1,2-헥산디올, 2,4,6-헥산트리올) 및/또는 이들의 조합과 같은 최소 하나의 고비점 용매를 포함할 수 있다.

[0092] 본 개시사항의 회토류 착화물을 적합하게 고정(fix)하기 위해 바인더 수지가 상기 조성물에 또한 포함될 수 있다. 바람직하게, 상기 바인더 수지는 용매에 대하여 우수한 용해도를 가지며, 바인더 수지가 상기 조성물에 포함되는 경우에, 조성물의 점도가 적합하게 조절될 수 있다. 바람직한 바인더 수지의 적합한 예로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐 피롤리돈, 및 비닐 피롤리돈-비닐 아세테이트 공중합체와 같은 폴리비닐 수지; 폴리알릴아민, 폴리비닐아민 및 폴리에틸렌이민과 같은 폴리아민 수지; 폴리메틸 아크릴레이트, 폴리에틸렌 아크릴레이트, 폴리메틸 메타크릴레이트 및 폴리비닐 메타크릴레이트와 같은 폴리아크릴레이트 수지; 및 아미노 수지, 알키드 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 폴리에스테르이미드 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 실리콘 수지, 페놀 수지, 케톤 수지, 로진, 로진-개질된 수지 페놀, 말레산, 푸마르산 수지 등; 페트롤럼 수지(petroleum resins), 에틸 셀룰로스 및 니트로셀룰로스와 같은 셀룰로스 수지; 및 아라비아 고무 및 젤라틴과 같은 천연 수지를 포함한다.

[0093] 특히 바람직한 바인더 수지로는 폴리비닐 수지, 폴리아크릴레이트 수지 및 폴리아민 수지를 포함하며, 이는 필기구(writing implements), 잉크젯 프린터 및 인쇄에 사용되는 잉크 조성물에 사용될 수 있다.

[0094] 본 개시사항은 또한, 인쇄 시스템에 사용될 수 있는 마크를 제공한다. 상기 마크는 화학식(I)의 회토류 금속 착화물 및/또는 유로퓸 디피리딜 니트레이트 착화물을 포함한다. 마크에서 회토류 금속 착화물은 약 350nm 내지 약 390nm 사이의 긴 UV 파장 범위에서 여기 스펙트럼을 나타낸다. 상기 마크에서 상기 회토류 금속 착화물은 물 및 유기 용매에 가용성이며, 따라서, 물-베이스 잉크 인쇄 시스템에 사용하기에 적합하다. 상기 마크에서, 회토류 금속 착화물은 불소가 없으며(fluorine-free), 친환경적이다(즉, 불소를 포함하는 착화물에 비하여 환경에 덜 유해하다.).

[0095] 본 개시사항에 의한 마크(mark)의 일 구현은 유로퓸 염, 5,6-디페닐-3-(2-피리딜)-1,2,4-트리아진 그룹 및 물을 포함한다. 바람직한 구현은 4,4'-[3-[4-(4-술포페닐)-2-피리딜]]-1,2,4-트리아진-5,6-디일]비스 벤젠술포산, 트리소듐 염인 5,6-디페닐-3-(2-피리딜)-1,2,4-트리아진 그룹을 갖는다.

[0096] 본 개시사항은 또한, 상기 마크를 상업용 물품에 적용하는 방법을 제공하며, 여기서, 상기 마크는 화학식(I) 및/또는 유로퓸 디피리딜 니트레이트의 회토류 금속 착화물을 포함한다. 상기 마크는 물품에 직접 인쇄하거나 혹은 마크를 물품에 부착되는 기재에 적용하여 상업용 물품에 적용될 수 있다. 상기 인쇄는 잉크 젯, 감열식, 피에조(piezo) 및 레이저 프린터로 구성되는 그룹으로 부터 선택된 프린터에 의해 행하여진다. 상기 마크가 적용될 수 있는 상업용 물품의 예로는 통화, 패스포트, 칩 카드(chip cards), 수표, 체크 카드(check cards), 신용 카드, 데빗 카드(debit cards), 신분증, 증명서, 지폐 및 우편용품을 포함한다.

[0097] 본 명세서에서 사용된 "잉크"는 화상을 표면 혹은 기질(substrate)에 적용하는 인쇄 시스템에 사용될 수 있는 안료를 함유하는 액체 물질 혹은 건조 파우더를 의미한다. 본 개시사항에 사용된 바와 같이, 잉크는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 액체 잉크(잉크젯 프린터에 사용되는 것과 같은) 뿐만 아니라, 토너(레이저 프린터에

사용되는 것과 같은)를 포함한다. 이로써 한정하는 것은 아니지만, 잉크젯 잉크는 물-베이스 및 용매-베이스 배합물을 포함한다. 화학식(I) 및/또는 $\text{Eu(Dpy)}_2(\text{NO}_3)_3$ 의 회토류 착화물은 잉크 및 잉크 조성물에 안료, 염료 및/또는 착색제로 사용될 수 있다.

[0098] 화학식(I)의 회토류 착화물 및/또는 $\text{Eu(Dpy)}_2(\text{NO}_3)_3$ 는 토너에 안료, 염료 및/또는 착색제로 사용될 수 있다. 이러한 토너는 가열되는 경우에, 상기 토너가 표면에 결합되도록 하는 다른 물질을 포함할 수 있다. 토너는 바인더로서 수지, 왁스 혹은 유사한 물질을 사용할 수 있으며, 상기 배합물은 또한, 이형제, 전하 조절제(charge control agents) 및 다른 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 토너는 통상의 토너 방법(toner method) 혹은 화학적으로 공정처리된 토너(CPT, chemically processed toner) 방법으로 제조될 수 있다. 토너 입자는 매우 작을 수 있으며 (1 미크론 이하), 따라서, 토너 입자의 실제 체적은 단일 도트(dot) 인쇄 공정도중에 방출되는 잉크젯 잉크의 체적에 비하여 훨씬 작을 수 있다. 레이저 타입 프린터에서 가장 작은 알아볼 수 있는 도트 크기는 사용되는 인쇄 시스템의 타입에 따라 더 작거나 혹은 더 크게 조절될 수 있다.

[0099] 본 개시사항의 회토류 금속 착화물을 포함하는 잉크 조성물은 다양한 인쇄 시스템에 사용될 수 있다. 상기 잉크 조성물은 잉크젯 인쇄 시스템, 바람직하게는 감열식 잉크젯(thermal inkjet) 기술을 사용하는 시스템에 적합할 뿐만 아니라, 피에조 기술을 사용하는 것과 같은 비-감열식 기술을 사용하는 잉크젯 인쇄 시스템 및/또는 도트 매트릭스 기술과 같은 다른 잉크 전달 시스템(ink delivery systems)에 또한 사용될 수 있다.

[0100] 화학식(I) 및/또는 $\text{Eu(Dpy)}_2(\text{NO}_3)_3$ 의 회토류 금속 착화물을 포함하는 잉크 조성물은 고내광도, 일반적인 빛에서 도움을 받지 않는 인체 육안 혹은 전자 검출 디바이스 (예를들어, 바코드 리더 혹은 디지털 카메라 렌즈)에는 보이지 않지만, 긴 UV 파장의 광원으로 조사되는 경우에는 형광을 나타내며, 또한, 높은 인쇄 품질 및 신뢰성의 잇점을 제공한다.

[0101] 화학식(I) 및/또는 $\text{Eu(Dpy)}_2(\text{NO}_3)_3$ 의 회토류 금속 착화물을 포함하는 잉크 조성물은 다양한 기재에 화상을 인쇄하는데 사용될 수 있다. 본 개시사항에서 사용될 수 있는 기재로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 종이, 필름, 폴리머/플라스틱 필름 (예를들어, 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 및 폴리에틸렌), 금속 및 유리를 포함한다. 종이 기재는 코팅되거나 혹은 코팅되지 않을 수 있으며, 상기 잉크 조성물은 금융 및 보안 문서 (예를들어, 수표, 통화, 주식, 채권, 패스포트, 신분증 및 보험증서)에 특히 유용하다.

[0102] 실시예 1

[0103] **하나 또는 그 이상의 도펀트와 결합된 유로퓸 비스-(2,2'-비피리딘-N,N')-트리니트레이트의 제조**

[0104] 유로퓸 비스-(2,2'-비피리딘-N,N')-트리니트레이트 (2.5 grams)이 30-40℃의 적은 가열에서 물 350g과 에탄올 143.75g (99.5%)의 혼합물에 용해된다 ("용액 A"). 형광증백제(optical brightener)가 사용되지 않는 페이퍼에 용액 A 적용시, 적색 형광은 254nm의 UV 광에 의한 여기에 의하여만 보여질 수 있다. 366nm의 UV 광의 조사에서는, 어떠한 신호도 보여지지 않는다. 유로퓸 디케토네이트 화합물 일(1)그램이 에탄올 100ml에 용해된다 ("용액 B"). 용액 B의 분취량 6.25그램이 실온에서 교반하에 용액 A에 첨가된다. 실온에서 약 24시간동안 방치한 다음에, 상기 혼합물이 여과된다. 결과물인 여과물(filtrate)은 형광증백제(optical brightener)가 사용되지 않는 페이퍼에 적용되는 경우에, 366nm파장의 UV 광에 의한 여기로 밝은 적색 형광을 나타낸다.

[0105] 본 개시사항은 특정한 구현예를 참조하여 기술되었다. 이 기술분야의 기술자는 본 개시사항의 범위내에서 이의 변형 및 변경을 이해할 것이다. 따라서, 본 개시사항은 특허청구범위내의 이러한 변형, 변경 및 대안을 모두 포함한다.