بسم الله الرحمن الرحيم

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية KACST

المملكة العربية السعودية

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

إن المشرف العام على مكتب البراءات السعودي، وبموجب أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة والأصناف النباتية والنماذج الصناعية الصادر بالمرسوم الملكي الكريم رقم م/٢٧ وتاريخ ١٤٢٥/٠٥/٢٩هـ، واستناداً لأحكام اللائحة التنفيذية له الصادرة بالقرار الإداري رقم ١٦١-٢-٣٦٠٧٣٢٩ وتاريخ ١٤٣٦/١٢/٣٠ هـ، يقرر منح:

جامعة الملك سعود

King Saud University

براءة اختراع رقم ٤٩٨١

بتاريخ ١٤٣٧/١١/٠٦هـ الموافق ٢٠١٦/٠٨/٠٩ م

عن الاختراع المسمى/ جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية، طريقة لتحضيرها واستخداماتها

Porous noble metal oxide nanoparticles, method for preparing the same and their use

ولمالك البراءة الحق في الانتفاع بكامل الحقوق التي يمنحها النظام في المملكة العربية السعودية.

المشرف العام على مكتب البراءات السعودي

م. سامي بن علي السديس

[19] المملكة العربية السعودية SA
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ٤٩٨١
[45] تاريخ المنح: ١٤٣٧/١١/٠٦هـ
الموافـــق: ٢٠١٦/٠٨/٠٩م

[12] براءة اختراع

[72] اسم المخترع: عواطف أحمد هندي، منال أحمد عوض، ندى الزين عيسى، خالد مصطفى عثمان أورتشي

[73] مالك البراءة: جامعة الملك سعود

عنوانه: ص. ب ١٠٥٤ الرياض ١١٣٣٣ ، المملكة العربية السعودية

جنسيته: سعودية

[74] الوكيل: كدسة للاستشارات القانونية

[21] رقم الطلب: ١١٥٣٦٠٢٦٠

[22] تاريخ الإيداع: ١٤٣٦/٠٤/١٥ هـ
الموافق: ٢٠١٥/٠٢/٠٤ م

[30] بيانات الأسبقية:

EP	١٤١٥٣٩٦٢,٧	٢٠١٤/٠٢/٠٥م

[51] التصنيف الدولي (IPC[8]) :
C01G 007/000

[56] المراجع:

WO	٢٠١٠١٢٠٩٦٤	٢٠١٠/١٠/٢١ م
US	٢٠١١٠٠٣٠٨٥	٢٠١١/٠١/٠٦ م
EP	٢٦٧١٨٤٦	٢٠١٣/١٢/١١ م

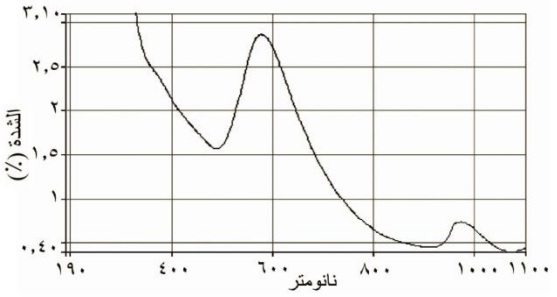
اسم الفاحص: احمد بن سعد الاسمري

[54] اسم الاختراع: جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية، طريقة لتحضيرها واستخداماتها

Porous noble metal oxide nanoparticles, method for preparing the same and their use

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الحالي بطريقة من أجل تحضير جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية (porous noble metal oxide nanoparticles)، تشتمل على الخطوات التالية: أ) تحضير خلاصة ثمرة الزيتون الأوروبي (Olea Europaea)، ب) تحضير خلاصة السنط النيلي (Acacia Nilotica)، ج) خلط خلاصة ثمرة الزيتون الأوروبي (Olea Europaea) وخلاصة السنط النيلي (Acacia Nilotica) من أجل تحضير خلاصة مختلطة، د) توفير محلول مائي محتوي على مركب فلز نبيل مذاب فيه، ه) خلط الخلاصة المختلطة الناتجة في خطوة (ج) والمحلول المائي من خطوة (د)، و) تقطير محلول كلوريد صوديوم (sodium chloride) في الخليط من خطوة (ه)، ح) تجفيف الخليط، يفضل في الهواء أو بالشفط، وتكليس عند درجة حرارة بين ١٠٠ إلى ٩٠٠°مئوية، للحصول على جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل المسامية (porous noble metal oxide nanoparticles)؛ بجسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية (porous noble metal oxide nanoparticles) ناتجة بهذه الطريقة وباستخداماتها.

عدد عناصر الحماية (١٥)، عدد الاشكال (٦)



الشكل (١)

جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية، طريقة لتحضيرها واستخداماتها

Porous noble metal oxide nanoparticles, method for preparing the same and their use

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الحالي بجسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية (porous noble metal oxide nanoparticles)، طريقة لتحضيرها واستخداماتها.

جسيمات النانو ذات جاذبية علمية كبيرة لأنه يمكن استخدامها في تطبيقات صناعية أو طبية عديدة. جسيمات النانو يكون مقاسها نموذجياً بين ١ و١٠٠ نانومتر.

على وجه الخصوص، جرت دراسة مكثفة لجسيمات نانو الذهب لأنها مواد متعددة الاستخدامات ذات خواص كيميائية، إلكترونية وبصرية جذابة من أجل نطاق عريض من التطبيقات المختلفة. تعتمد بشدة خواص وتطبيقات جسيمات نانو الذهب، خصوصاً جسيمات نانو أكسيد ذهب مسامية على شكلها ومقاسها المعين.

تطبيقات محتملة لجسيمات نانو الذهب وجسيمات نانو أكسيد ذهب مسامية تدخل، على سبيل المثال، في مجالات إلكترونيات النانو، التصوير، الحس، التحلل الحفزي، البصريات، الصناعة البيئية، تطوير الطاقة والدواء الحيوي. بسبب احتمال أكسدة الفلز المنخفضة لجسيمات نانو الذهب، يمكن استخدامها في اختبارات تشخيصية طبية، مثل دراسات التمييز، تباين أشعة X، السلالة المناعية وتتبع حركية البلعمة، في تقنيات توصيل عقار مستهدف، وكذلك في العلاجات الطبية.

جسيمات نانو الفضة وجسيمات نانو أكسيد فضة مسامية لها تطبيقات متنوعة وهامة. تاريخياً، عرفت الفضة بأن لها تأثير مطهر ووجدت في تطبيقات تتراوح من الأدوية التقليدية إلى مواد الطهي. جرى تسجيل أن جسيمات نانو الفضة (silver nanoparticles) (AgNPs) وجسيمات نانو أكسيد الفضة (silver oxide nanoparticles) (AgONPs) غير سامة للإنسان وفعالة جداً ضد البكتريا، الفيروس، والكائنات المتعضدية سوية النواة الأخرى عند تركيزات

منخفضة وبدون آثار جانبية. علاوة على هذا، تصنع تجارياً أملاح عديدة من الفضة ومشتقاتها كعوامل مضادة للميكروب. في تركيزات صغيرة، تكون الفضة آمنة للخلايا الآدمية، ولكن مميتة للكائنات المتعضدية. القدرات المضادة للميكروب من AgNPs و AgONPs تسمح باستعمالها المناسب في منتجات منزلية عديدة مثل المنسوجات، وكذلك التطهير في معالجة الماء، حاويات تخزين الطعام، أجهزة منزلية وفي أدوات طبية. أهم تطبيق للفضة، AgNPs و AgONPs في الصناعة الطبية مثل المراهم الظاهرية لمنع العدوى في الحروق والجروح المفتوحة.

جرى تطوير طرق عديدة لإنتاج جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية باستخدام شروط قاسية. تتطلب غالباً الطرق المبللة تطبيق عوامل اختزال شديدة، على سبيل المثال sodium borhydride، عوامل تغطية وقد تحتاج أيضاً إلى مذيبات عضوية مثل toluene أو chloroform. علاوة على هذا، يجب استعمال مركبات سامة غالباً أو إنتاجها أثناء تخليق جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية. على الرغم أن طرق معروفة قد تنتج بنجاح جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية، فهي إن استهلاك تحضيرها للطاقة وآثار التلوث عالية نسبياً، وكذلك التكلفة المادية والبيئية. حتى إتاحة بعض المواد، بوجه خاص المواد الحيوية، مثل المواد النباتية، قد تسبب مشكلة. نتيجة لهذا، تظل الحاجة إلى طرق بديلة أكثر وفراً وصديقة للبيئة من أجل إنتاج جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية ذات خواص مُحسّنة على نطاق واسع. المعيار الرئيسي للتصنيع الكيميائي الصديق للبيئة لجسيمات نانو ثابتة هو اختيار مذيبات، عوامل اختزال وعوامل تغطية صديقة للبيئة وغير خطرة، خصوصاً من أجل جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية يجري استخدامها في العلاج الطبي.

التخليق الحيوي لجسيمات نانو بواسطة المستخلصات النباتية تحت الدراسة حالياً ويعمل بعض الباحثين عليها ويختبرونها من أجل النشاطات المضادة للميكروب.

طرق الاختزال الكيميائي شائعة الاستخدام لتصنيع AgONPs لسهولة توليدها AgONPs تحت شروط معتدلة وقدرتها على تخليق AgONPs على نطاق واسع.

تكشف وثيقة براءة الاختراع الأمريكية رقم ٥٥٤٠٨٣٤ طرق من أجل تحضير جسيمات غير عضوية مسامية، يفضل جسيمات ZrO_2، لها مسامية حوالي ٥-٦٠٪. تتضمن الطريقة

خطوة توحيد محلول مائي مشتمل على مشتت غرواني لجسيمات غير عضوية مع مادة عضوية قابلة للتبلمر، بلمرة المادة العضوية وتشكيل تكتلات فوق البوليمر والجسيمات الغروانية غير العضوية، تجميع التكتلات ومعالجتها مسبقاً في جو خالي من الأكسجين عموماً، تحلل حراري للتكتلات المعالجة مسبقاً عند درجة حرارة أقل من ٥٥٠°مئوية في جو أكسجين وتلبيد الجسيمات الخالية من البوليمر جوهرياً.

تتعلق وثيقة براءة الاختراع الأمريكية رقم ٥١٨٢٠١٦ بجسيمات أكسيد غير عضوي مكسوة بالكربون مغلفة بالبوليمر، يفضل ZrO_2، وهي نافعة في تطبيقات مادة ماصة. يفضل تحضير جسيمات ZrO_2 المكسوة بالكربون بطريقة ترسيب بخار كيميائي (chemical vapor deposition) (CVD) منخفض الضغط.

تكشف براءة الاختراع الأمريكية رقم ٧٢٧٦٢٢٤ (ب٢) عن طرق لتحضير جسيمات مسامية نانو عن طريق التحلل الحراري بالرش لتركيبة نذير تتضمن ملح نذير نشط وملح مصدر غير نشط، حيث يستخدم ملح المصدر كوسط قولبة. بواسطة هذه الطريقة تتوافر جسيمات أكسيد ألومنيوم مسامية نانو لها مقاس سُمّ على الأقل حوالي ٢ نانومتر ولا يزيد عن ٢٥ نانو متر.

يسجل X.L. Zhai *et al.*, *Chin. Chem. Lett.,* 15, 1342-1344 (2004) حامل مسامي MgO الذي يتكتل بواسطة جسيمات نانو جرى تحضيرها أولاً باستخدام طريق تقني عادي. MgO لها شكل قضيب ومساحة سطح كبيرة.

يصف Z. Lu *et al.*, *Int. J. Electrochem. Sci.,* 8, 3564-3571 (2013) سبيكة Ag-Zn جرت إزالة خلطها في H_2SO_4 ٠,١ جزيئي جرامي عند درجة حرارة منخفضة لتصنيع فضة مسامية نانو. تتضمن عملية إزالة الخلط تفكك العنصر الأقل نبلاً وتشكيل/ تخشين البناء المسامي النانو عن طريق نشر سطح العنصر الأكثر نبلاً. تشكيل البناء المسامي النانو هو عملية تفكك انتقائي لذرات الزنك ونشر ذرات الذهب عند أسطح بينية لسبيكة/ إلكتروليت.

في العقدين المنصرمين جرت دراسة مكثفة لتطوير عقاقير جديدة من منتجات طبيعية بسبب مقاومة الكائنات المتعضدية للعقارات الموجودة. الطبيعة مصدر هام للمنتجات المستخدمة حالياً في الممارسة الطبية.

يوجد العديد من الاستراتيجيات من أجل استخدام جسيمات نانو ذهب كناقل توصيل عقار، بما في ذلك أنظمة معتمدة على ارتباط تساهمي أو تغليف عقار بكبسولة. علاوة على ذلك، تقرر أن المضادات الحيوية تزعج في الغالب جراثيم بكتيرية بالقناة الهضمية والتي قد تطور مواد عازلة مقاومة للعقار متعددة، وبالتالي طرق نبيلة لصياغة مواد مبيد حيوي هي مجال الاهتمام القادم. ولهذا السبب، توجد حاجة لاستخدام عامل لا يولد مقاومة ويقدم خاصية مبيد جراثيم جيد. جسيمات نانو ذهب لها تأثير مبيد للبكتريا كبير في نطاقات متعددة من الكائنات المتعضدية.

يستخدم عدد من الطرق التخليقية من أجل تخليق جسيمات نانو معتمدة على الفضة بما في ذلك تقنيات فيزيائية، كيميائية وكيميائية حيوية. على أية حال، تستخدم طرق التخليق الكيميائية مواد كيماوية سامة في طريقة التخليق التي قد يكون لها تأثير معاكس في التطبيقات الطبية وخطيرة على البيئة.

تحضير جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية بواسطة طريقة تخليق صديقة للبيئة لها مميزات عن الطرق الفيزيائية والكيميائية كما أنها صديقة للبيئة، فعالة من حيث التكلفة وأهم ميزة أنها لا تتطلب في بروتوكول التخليق شروط مواد كيميائية سامة، طاقة، ضغط ودرجة حرارة عالية.

<u>الوصف العام للاختراع</u>

غرض الاختراع الحالي هو توفير طريقة من أجل تحضير جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية باستخدام تقنيات تخليق كيميائية صديقة للبيئة تتغلب على عيوب الفن السابق. بوجه خاص، توفير طريقة تسمح باستخدام مادة متاحة حيوياً صديقة للبيئة وافرة، غير سامة والتي تمكن من ترشيد استهلاك الطاقة والتكاليف. كما أن غرض آخر هو توفير جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية والتي تظهر خواص طبية مُحسّنة ويمكن أن تستخدم في التطبيقات الصناعية والطبية.

يتحقق الغرض الأول من خلال طريقة من أجل تحضير جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية، تشتمل على الخطوات التالية:

أ) تحضير خلاصة ثمرة الزيتون الأوروبي (Olea Europaea)

ب) تحضير خلاصة السنط النيلي (Acacia Nilotica)

ج) خلط خلاصة ثمرة الزيتون الأوروبي وخلاصة السنط النيلي من أجل تحضير خلاصة مختلطة

د) توفير محلول مائي محتوي على مركب فلز نبيل مذاب فيه

هـ) خلط الخلاصة المختلطة الناتجة في خطوة (ج) والمحلول المائي من خطوة (د)

و) تقطير محلول كلوريد صوديوم في الخليط من خطوة (هـ)

ز) تجفيف الخليط، يفضل في الهواء أو بالشفط، و

ح) تكليس عند درجة حرارة بين ١٠٠ إلى ٩٠٠°مئوية، للحصول على جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل المسامية.

المصطلح "جسيم نانو (nanoparticle)" يعني جسيم مجهري مع على الأقل بُعد واحد أقل من ١٠٠ نانومتر.

يفضل، أن تحتوي الخلاصة المختلطة الناتجة في خطوة (ج) على أحماض oleic و/أو triterpenoids دائرية خماسية كمجموعة فعالة.

خلال التطبيق الحالي، المصطلح "مجموعة فعالة (effective group)" مفهوم، على أنه مجموعة فعالة محتوية على مركب من الخلاصة المختلطة والذي يعلب دوراً رئيسياً، على سبيل المثال، كعامل اختزال و/أو تثبيت من أجل جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية مبتكرة.

مجموعة (مجموعات) فعالة مختلفة واحدة أو أكثر هي مسئولة بمفردها أو معاً عن هذه التأثيرات.

يفضل أن تكون جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل المسامية متكلسة بصورة أفضل عند درجة حرارة بين ٣٠٠ إلى ٧٥٠°مئوية.

يفضل إجراء تحضير خلاصة ثمرة الزيتون الأوروبي من خلال إضافة ماء مزال التأين (deionized) أو مُقطّر إلى ثمرة الزيتون الأوروبي، يفضل طحنها وبعدئذ ترشح الخلاصة.

في تجسيد مفضل، يجري تحضير خلاصة السنط النيلي بإضافة ماء مزال التأين أو مقطر إلى السنط النيلي، يفضل نقعه ثم ترشيح الخلاصة.

بصورة بديلة، المصطلح "خلاصة (extract)" من الاختراع الحالي يعني خلاصة ناتجة من نبات متاح حيوياً و/أو مواد بها ثمرة. يمكن الحصول على الخلاصة باستخدام تقنيات استخلاص نموذجية، مثل قِمْعُ فاصل (separatory funnel)، جهاز soxhlet وما شابه. علاوة على ذلك، قد يشتمل الاستخلاص على خطوات استخلاص مختلفة واحدة أو أكثر حيث قد تستخدم تقنيات استخلاص متماثلة أو مختلفة.

يفضل أكثر، خلط خلاصة ثمرة الزيتون الأوروبي وخلاصة السنط النيلي في نطاق نسب خلط وزن من ٥: ١ إلى ١: ٥، يفضل في نسب ٧: ٣، ٣: ١، ١:١ أو ١: ٣.

يفضل أيضاً أن يتضمن الخلط في خطوة (هـ) تقليب عند ٢٥°مئوية، وضع الخليط في أداة رج لمدة ٣٠ دقيقة عند ١٤٥ دورة في الدقيقة، رج الخليط في حمام ماء عند ١٢٥ دورة في الدقيقة عند ٦٠°مئوية أو ترك الخليط لمدة حوالي ٣ شهور عند درجة حرارة الغرفة.

الأكثر تفضيلاً، خلط الخطوة (هـ) بصورة مفضلة عند درجة حرارة الغرفة.

طبقاً للاختراع الحالي، قد تستخدم أي تقنية خلط مستخدمة في الفن.

يفضل أيضاً، انتقاء الفلز النبيل من الذهب Au أو الفضة Ag.

يفضل أيضاً تحضير جسيمات نانو أكسيد ذهب المسامية من خلال استخدام حمض غير عضوي محتوي على Chloroauric Acid ($HAuCl_4$). عندما تحضر جسيمات نانو أكسيد فضة مسامية، قد يستخدم محلول نترات فضة ويتوفر في خطوة (د).

الأفضل، أن يشتمل أيضاً المحلول المائي الموجود في خطوة (د) على منشط سطح، يفضل cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB).

يتحقق الغرض الثاني من خلال جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية مُحضّرة بالطريقة المبتكرة حيث يكون مقاس الجسيم ضمن نطاق من ١٠-١٠٠ نانومتر، يفضل ٢٠-٦٠ نانومتر، الأفضل ٤٠ نانومتر.

يفضل أيضاً أن تكون جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل المسامية جوهرياً على شكل كروي أو قضيب.

يفضل أيضاً، أن يكون لجسيمات نانو أكسيد فلز نبيل المسامية شكل سطح مسامي (porous surface morphology).

في تجسيد آخر، جسيمات نانو أكسيد الفلز النبيل المسامية هي جوهرياً أحادية التشتت.

يفضل أكثر، أن تكون جسيمات نانو أكسيد الفلز النبيل المسامية على شكل غرواني.

يفضل أيضاً، أن يكون لجسيمات أكسيد الفلز النبيل المسامية مساحة سطح من ٠,٠٥-١٥٠ متر٢/ جم.

يفضل أيضاً، أن يكون لجسيمات أكسيد الفلز النبيل المسامية حجم سُمّ من ٠,٠٠٠١-٠,٧ سم٣/ جم.

تقاس مساحة سطح محددة، حجم سُمّ ومتوسط قطر سُمّ مع TriStar II 3020 V1.03 (V1.03), Micromeritics, USA. تقاس مساحة سطح محددة للعينات من خلال امتزاز غاز النيتروجين عند ١٥٠°مئوية وتطبيق حساب Brunauer–Emmett–Teller (BET). قبل الامتزاز، يزال الغاز من العينات آلياً. تشتق توزيعات مقاس سُمّ من خطوط تساو حرارة المج عند P/Po بمقدار ٠,٣ باستخدام طريقة Barrett–Joyner–Halenda (BJH).

يفضل أكثر، تظهر جسيمات نانو أكسيد الفلز النبيل المسامية موصلية كهربائية.

يتحقق غرض آخر من خلال استخدام جسيمات أكسيد الفلز النبيل المسامية في تطبيق حفزي، إلكتروني، تصويري، حسي، فوتوني، طاقة، بصري، بيئي، كيميائي حيوي أو طبي.

يفضل أكثر، استخدام جسيمات أكسيد الفلز النبيل المسامية بصورة مفضلة في طريقة حقن متتابع آلي من أجل تحديد وميض كيميائي (chemiluminescence) من tramadol hydrochloride.

وجد أيضاً أنه يمكن استخدام جسيمات نانو أكسيد الفلز النبيل المسامية المبتكرة في تصنيع نسيج، في حاويات تخزين طعام، كعامل مضاد للبكتريا، في إلكترونيات نانو، كحساسات حيوية، كأدوات طبية حيوية، في تطوير طاقة قابلة للبقاء طويلاً، في معالجة حيوية لنفايات نشطة إشعاعياً، كتغليف كهربائي وظيفي، في تخليق إلكترودات إنزيم (enzyme electrodes) وبالتحديد في الطب، مثلاً من أجل توصيل مولد مضاد للتلقيح، توصيل جين من أجل معالجة أو منع اضطراب جيني، وتوصيل عقار، في معالجة مياه صرف إلخ.

بصورة مفاجئة، وجد أن الطريقة المبتكرة توفر إمكانية تخليق جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية بطريقة سهلة، ترشد استهلاك الطاقة وفعالة من حيث التكلفة من مواد طبيعية وافرة، غير سامة ونباتات طبية. بالإضافة إلى ذلك، تتحقق طريقة التخليق من الاختراع في وقت قصير وهي مناسبة من أجل تحضير واسع النطاق.

علاوة على ذلك، وجد أن الطريقة المبتكرة تسمح بنمو أسرع جسيم نانو، وإمكانية تحقيق أشكال جسيم متعددة وتحكم أفضل في توزيع مقاس جسيم، بالمقارنة مع الفن السابق (وثيقة براءة الاختراع الأمريكية رقم ٠٠٥٥١٩٩/ ٢٠١٠ (أ-١). قد يكون لجسيمات أكسيد الفلز النبيل المسامية المبتكرة تطبيقات متعددة، مثلاً مضاد للبكتريا ومعالجة السرطان، حفاز في تفاعلات كيميائية، بطاريات كهربائية، في تغليفات انتقائية طيفية من أجل امتصاص طاقة شمسية، كعناصر بصرية، في مكونات صيدلانية، حس كيميائي، حس حيوي أو في تخزين الماء والطعام.

إضافة كلوريد صوديوم (sodium chloride) (NaCl) تحجب شحنة سطح جسيمات نانو أكسيد الفلز النبيل وتؤدي إلى انخفاض مصاحب في المسافة بين الجسيم وأخيراً في تكتل الجسيم. يمكن استخدام محاليل جسيمات نانو أكسيد ذهب (gold oxide nanoparticles) (AuONPs) مسامية كمحاليل إلكتروليت.

ذهب مسامي نانو، مُخلّق بالفعل في شكل جسيمات نانو، يمتلك نسبة سطح إلى حجم أعلى بكثير من أغشية ذهب مسامي نانو كتلة وجسيمات نانو ذهب. يتوقع أن تُوسِّع جسيمات نانو لذهب مسامي نانو نطاق تطبيقات كل من، جسيمات نانو ذهب وذهب مسامي نانو، بسبب

بناءاتها النانو ذات المستويين، والتي تتكون من مسامية حوالي ١٠ نانومتر ومقاس الجسيم الخاص لجسيمات النانو.

يركز هذا الاختراع بوجه خاص على طريقة جديدة من أجل تخليق قضبان نانو أكسيد ذهب مسامي وأشكال كروية نانو. إن الوجود المفضل لجزيئات منشط السطح على سطح قضبان نانو أكسيد الذهب المسامي وأشكال كروية نانو يؤثر بقوة على تفاعليتها وثباتها. تحضير قضبان نانو وأشكال كروية نانو أكسيد ذهب (AuO) (gold oxide) طبقاً للاختراع له مميزات أكثر من الطرق الفيزيائية والكيميائية حيث أنه صديق للبيئة، اقتصادي، نظيف ولا يتضمن استخدام أي مادة كيميائية سامة، بالإضافة إلى ذلك يتميز بتطبيق بسيط وتخزين عند درجة حرارة الغرفة وثبات عالي.

يجوز بوجه خاص استخدام جسيمات نانو أكسيد ذهب مسامية في تطبيقات مثل تخزين الغاز، بدء التشغيل، التحلل الحفزي والحس.

يصور الآن الاختراع إضافياً عن طريق الأشكال المصاحبة والوصف التفصيلي الذي يؤخذ منه سمات وميزات إضافية. يجب ملاحظة أن الشروحات التالية مقدمة بغرض التصوير والوصف فقط، ولا يقصد أن تكون حصرية أو تحد من الاختراع للشكل المعين المبين.

<u>شرح مختصر للرسومات</u>

الشكل ١ يظهر رسم بياني لطيف الأشعة فوق البنفسجية (ultraviolet) (UV)- مرئي لجسيمات نانو أكسيد ذهب مسامية مخلقة بواسطة تقنيات تخليق كيميائي من الطريقة المبتكرة طبقاً للمثال ١.

الشكل ٢ يظهر رسم بياني لأداة قياس Zeta من أجل قياس مقاس الجسيم المتوسط لجسيمات نانو أكسيد ذهب المسامية المحضرة طبقاً للاختراع.

	المتوسط (مللي فولت)	مساحة (%)	العرض (مللي فولت)
جهد Zeta (مللي فولت): ٢٥,٦	ذروة ١: ١٨,٤	٩٩,٢	٢,٦٣
إنحراف Zeta (مللي فولت): ٧٨,٢	ذروة ٢: ٨٠,٥	٠,٨	١,٨٥

الموصـــلية (ملـــي ثانية/ســـم): ٥,٧٧	ذروة ٣: صفر	صفر	صفر

الشكل ٣ يظهر رسم بياني لتوزيع مقاس جسيم من AuONPs مسامية مخلقة بالطريقة المبتكرة.

	القطر (نانومتر)	الشدة %	العرض (نانومتر)
متوسط Z (r نانومتر): ٣٦,١٨	ذروة ١: ١,٥٥٢	٦٤	٠,٣٥٢٣
PDI: ٠,١٥٧	ذروة ٢: ٥٠,٠٥	٣٦	١٥,٥١
الاعتراض: ٠,٨٩٧	ذروة ٣: صفر	صفر	صفر

الأشكال ٤(أ)، ٤(ب)، ٤(ج)، ٤(د)، ٤(هـ) و٤(و) تظهر شكل صورة فحص مجهري لإلكترون إرسال ((transmission electron microscopy (TEM) لجسيمات نانو أكسيد ذهب مسامية مخلقة بالطريقة المبتكرة (١٠٠ كيلو فولت) مع أشكال وتضخيمات مختلفة.

٥ الأشكال ٥(أ)، ٥(ب)، ٥(ج) و٥(د) تظهر صور فحص مجهري لإلكترون ماسح (scanning electron microscopy) (SEM) لجسيمات نانو أكسيد ذهب مسامية.

الشكل ٦ يظهر شكل صورة فحص مجهري لإكترون ماسح (SEM) والتحليل العنصري بواسطة فحص مجهري مشتت للطاقة (energy–dispersive spectroscopy) (EDS) لجسيمات نانو أكسيد ذهب مسامية المبتكرة.

العنصر	الوزن %	الذري %
O K	١٧,١٩	٦٩,٥٠
Zn K	٤,٩٩	٤,٩٤
Au M	٧٧,٨٢	٢٥,٥٦

١٠

<u>الوصف التفصيلي:</u>

مثال ١

تخلق جسيمات نانو أكسيد ذهب مسامية عن طريق الاختزال الحيوي لأيونات $AuCl_4^-$. يغسل بعناية ١٠ جم من ثمرة الزيتون الأوروبي ويضاف إلى ١٠ ملليمتر من ماء مزال التأين. ثم ١٥ تطحن، ترشح وتحفظ الخلاصة حتى الاستخدام. يضاف ١٠ جم السنط النيلي إلى ١٠ملليلتر ماء

مزال التأين، ينقع طوال الليل، يرشح ثم تحفظ الخلاصة حتى الاستخدام. تخلط أحجام متساوية من خلاصة ثمرة الزيتون الأوروبي وخلاصة السنط النيلي لتحضير خلاصة مختلطة التي يفضل أن تحتوي على أحماض oleic و/أو triterpenoids دائرية خماسية. يضاف ٥ ملليلتر من الخلاصة المختلطة إلى ٥٠ ملليلتر من محلول مائي من ٠,٢٥ جزيء جرامي/ ملليلتر $HAuCl_4$ و٠,٠٨ جزيء جرامي/ لتر ح. يقلب الخليط لحوالي ١٠ دقائق عند ٣٥٠°مئوية حتى نحصل على محلول برتقالي اللون. عند إضافة الخلاصة العضوية يتغير اللون، من البرتقالي الشفاف إلى عديم اللون. يشير هذا التغير في اللون إلى تكوين جسيمات نانو أكسيد الذهب. بعد ذلك، يضاف ٣ قطرات من صوديوم كلوريد ويجفف الخليط في الهواء. يحدث تكلس إضافي لجسيمات نانو أكسيد ذهب المسامية عند ٤٠٠، ٥٠٠، ٦٠٠ أو ٧٠٠°مئوية لمدة ٤ ساعات.

تجري عملية فصل خلاصات ثمرة الزيتون الأوروبي والسنط النيلي عن طريق استخدام قمع فاصل وتختبر أجزاء مفصولة بواسطة تحليل كروماتوجرافي طبقة رقيقة (thin layer chromatography) (TLC). وجد بوضوح أن المجموعات الفعالة أو تحضير جسيمات النانو تشمل أحماض oleic أو triterpenoids دائرية خماسية. هذه المجموعات الفعالة مسئولة فعلياً وتلعب دوراً هاماً كعامل اختزال وتثبيت من أجل التكوين السريع لقضبان نانو مع تشتيت أحادي عالي.

يقاس السطح بطريقة BET. تظهر النتائج في الجدول ١.

الجدول ١: العلاقة بين درجات حرارة التكلس، مساحة السطح، حجم السُمّ ومقاس السُمّ لجسيمات نانو أكسيد ذهب مسامية

درجات حرارة التكلس	٤٠٠°مئوية	٥٠٠°مئوية	٦٠٠°مئوية	٧٠٠°مئوية
مساحة السطح م٢/ جم	٠,٠٧٦٦	٠,١٧٩	١,٨٧٠٨	١٤٦,٧٠٦
حجم السُمّ سم٣/جم	٠,٠٠٠٣٠٣	٠,٠٠٢١٨١	٠,٠٠٧٤٩٠	٠,٦٠٣٥٧٤
مقاس السُمّ نانومتر	٢٢,٣٢٥٧	٥٩,٦٨١٤	٢١,٤١٨٣	١٧,٠٩٤٩

يجري تحليل جسيمات نانو أكسيد ذهب المسامية المتكونة: الشكل ١ يظهر ذروة الامتصاص (absorption peak) (SPR) الناتجة في مدى مرئي عند ٥٧٧,٠٦ نانومتر عن

طريق التحليل الطيفي للأشعة الحمراء–المرئي. يشير هذا إلى جسيمات أكسيد ذهب مسامية أحادية التشتت. الشكل ٢ يظهر رسم بياني لأداة قياس Zeta لقياس متوسط مقاس جسيمات النانو والموصلية الكهربية. توزيع مقاس الجسيمات المتوسط لجسيمات نانو أكسيد ذهب مسامية هو ٣٦ نانو متر (الشكل ٣). تقيس أداة قياس Zeta موصلية كهربية عالية بمقدار مللي ثانية/ سم. صور الفحص المجهري لإلكترون إرسال (TEM) لجسيمات نانو أكسيد ذهب مسامية محضرة تظهر في شكل ٤(أ) إلى ٤(و). جسيمات نانو أكسيد ذهب المسامية تكون في شكل كروي أو قضبان ملساء مع شكل سطح مسامي. يستخدم طيف EDS، متصل مع SEM، لتحليل عنصر جسيمات نانو أكسيد ذهب المسامية (الشكل ٥).

من الجدول ١، نرى أن زيادة درجات حرارة التكلس تؤدي إلى زيادة مساحة سطح وحجم سُمّ جسيمات أكسيد ذهب مسامية. المادة المتكلسة عند ٧٠٠°مئوية تظهر مساحة سطح وحجم سُمّ أكبر مقارنة مع مادة متكلسة عند درجات حرارة ٤٠٠°مئوية إلى ٦٠٠°مئوية. قد يصاحب هذه الزيادة تغيير في مقاس الجسيم وأيضاً إزالة الشوائب وجزيئات الماء. تظهر جسيمات نانو أكسيد ذهب مسامية مقاسات سُمّ أصغر عند ٦٠٠° و٧٠٠°مئوية وهذا قد يرجع إلى تأثيرات حجب شبكات السُمّ.

تطبيق جسيمات أكسيد ذهب مسامي

طريقة التحليل:

جرى تطوير طريقة حقن متتابع آلي (automated sequential injection) (SIA) من أجل تحديد الوميض الكيميائي (chemiluminescence) (CL) من tramadol hydrochloride (TR). تعتمد الطريقة المطورة على أثر تحسين جسيمات نانو أكسيد ذهب مسامية (AuONPs) على إشارة الوميض الكيميائي (CL) الناشئة من تفاعل luminol– potassium ferricyanide في وجود tramadol hydrochloride. جرى تحري الشروط المثالية المتعلقة بتأثير luminol، potassium ferricyanide وتركيزات AuONPs مسامية. تظهر النتيجة المقترحة علاقة خطية بين شدة CL النسبية وتركيز العقار المفحوص عند مدى ١× ١٠$^{-٩}$– ١ × ١٠$^{-٢}$ جزيء جرامي L^{-1}، (معامل الارتباط، r = ٠,٩٩٩٤، عدد التحديدات = ٩)

مع حد كشف (S /N = ٣) من ٣,٣ × ١٠-١٠ جزيء جرامي L^{-1} وحد كمي من ١× ١٠-٩ جزيء جرامي L^{-1}. الانحراف القياسي النسبي هو ١,٤٪. تستخدم الطريقة لتحديد tramadol hydrochloride في عقار كتلة وأشكال جرعتها الدوائية.

المواد والعوامل الكاشفة:

كل العوامل الكاشفة لها درجة تحليلية ومستخدمة بدون تنقية إضافية. يستخدم الماء المقطر خلال التجارب. تورد درجة نقية من tramadol hydrochloride من شركة Amoun Pharmaceutical Co., Cairo, Egypt. يعتقد أن أمبولات ®Tramal، كل أمبولة (١ ملليلتر) تحتوي على ٢٠ مللي جم من tramadol hydrochloride. يختزل حمض Chloroauric ($HAuCl_4$) بواسطة خلاصة CTAB (خليط من خلاصات ثمرة الزيتون الأوروبي والسنط النيلي) وقطرات من كلوريد صوديوم لإنتاج AuONPs المسامية المبتكرة. يستخدم Potassium ferricyanide (WINLAB) لتحضير محلول ١ × ١٠-٢ جزيء جرامي L^{-1}. Luminol (Sigma Chemical Co.) ١ × ١٠-٤ جزيء جرامي L^{-1}.

الجهاز:

نظام SIA (FIAlab-3500 instrument, USA). كاشف أشعة فوق البنفسجية قياس فلورو/ وميض كيميائي.

نموذج أخذ عينة آلي ALM 3200. يتحكم حاسوب شخصي في وحدة SIA ويجري اكتساب البيانات مع برنامج (FIAlab for windows version 5.9.321). تجري مراقبة ثبات المحلول ومقياس ضوء الطيف بالأشعة فوق البنفسجية على جهاز UV-Visible Spectrophotometer Ultrospec (model 2100 pro).

تحضير العينات:

محلول عقار نموذجي:

يحضر محلول TR نموذجي مخزون ١× ١٠$^{-١}$ جزيء جرامي L^{-1} عن طريق إذابة ١,٤٩٩ جم من عقار نقي في ٥٠ ملليلتر ماء مقطر. تحضر محاليل متتابعة يومياً عن طريق التخفيف الملائم.

محاليل التشغيل المستخدمة هي في حدود ١ × ١٠$^{-١٠}$ – ١ × ١٠$^{-١}$ جزيء جرامي L^{-1}.

٥ تحضير محاليل الحقن:

تخلط مكونات ١٠ أمبولات Tramdol® (كل منها محتوي على ١٠٠ مجم/ ٢ ملليلتر tramadol hydrochloride مائي). يحضر مكافئ محلول قاسم تام إلى ١,٦ × ١٠$^{-٢}$. تحضر محاليل التشغيل بالتخفيف المتتابع في مدى ١ × ١٠$^{-٨}$ – ١ × ١٠$^{-٣}$ جزيء جرامي L^{-1}.

تستخدم الطريقة SIA-CL المقترحة لتحديد العقار المفحوص في كل تركيز. يحسب ١٠ متوسط النسب المئوية للاسترجاعات باستخدام رسم بياني للمعايرة.

منحنى المعايرة:

تحت الشروط المثلى نحصل على منحنى المعايرة من أجل تحديد TR.

يرسم بيانياً عند ٩ نقاط تجريبية الرسم البياني المتعلق بشدة CL مقابل تركيز محاليل العقار المختبرة. نحصل على ارتفاعات الذروة المتوسطة بعد سفط عينة من ثلاث نسخ. يستخدم ١٥ ارتداد خطي تقليدي من أجل تهيئة المنحنى.

التحديد الكمي من أجل tramadol hydrochloride في كتلة وأمبولات:

تعطي الطريقة المقترحة نتائج جيدة من أجل تحديد TR في شكل نقي. بذلك يخضع شكل جرعته الدوائية (Tramadol® ١٠٠ مللي جم/ ٢ ملليلتر) لتحليل محتوى TR بواسطة طريقة AuONPs-SIA CL المحسنة المقترحة. تقدم النتائج في الجدول ٢.

٢٠ جدول ٢: بيانات الأداء الناتجة من تحديد TR باستخدام نظام AuONPsluminol/potassium ferricyanide

الخواص التحليلية	القيمة

مدى خطي، جزيء جرامي L^{-1}	١ × ١٠$^{-٩}$ -١ × ١٠$^{-٢}$
حد الكشف، جزيء جرامي L^{-1}	٣,٣ × ١٠$^{-١٠}$
الحد الكمي، جزيء جرامي L^{-1}	١ × ١٠$^{-٩}$
الاعتراض على الإحداثي	٣٥٧٨,٠٣
الانحدار	٤٥,٠٦
RSD٪ (العدد = ٩)	٠,٤٪
معامل الارتباط، r	٠,٩٩٩٤

جدول ٣: تحديد TR باستخدام كشف CL حقن SIA AuO/NPs-luminol-potassium ferricyanide في شكل نقي وأشكال جرعة

العينة	المأخوذ تركيز اللوغاريمت جزيء جرامي L^{-1}	الموجود	٪ للاسترجاع	مثال مقارن	اختبار t	اختبار F	٪ RSD
شكل نقي	٩	٨,٩٩	٩٩,٩				
	٨,٣	٨,٢٦	٩٩,٥				
	٨	٧,٩٨	٩٩,٨				
	٧	٦,٩٩	٩٩,٨				
	٦	٥,٩٧	٩٩,٥	٩٩,٨ ±٠,٦	١,٦٧ *(٢,٢٢٨)	٢,٥٠(٥,٠٥)*	٠,٤
	٥	٤,٩٥	٩٩				
	٤	٣,٩٥	٩٨,٨				
	٣	٢,٩٨	٩٩,٣				
	٢	١,٩٨	٩٩				
٪لمتوسط ± SD	±٩٩,٤						

	٠,٤						
العدد	٩		٦				
التباين	٠,١٦		٠,٤				
SE٪	٠,١٣		٠,٢				
Tramadol ® ١٠٠مجـــم/ ٢ ملليلتر	٨	٧,٩٩	٩,٩٩				
	٧	٦,٩٦	٩٩,٤				
	٦	٥,٩٧	٩٩,٥				
	٥	٤,٩٣	٩٨,٦				
	٤	٣,٩٤	٩٨,٥				
	٣	٢,٩٥	٩٨,٣				
٪لمتوسط ± SD		٩٩±					
		٠,٧					
العدد		٦					
التباين		٠,٤٩					
SE٪		٠,٢٩					
					٢,٢١(٢,٢٢٨)*	١,٢٥(٥,٠٥)	٠,٧

سجل Abdelates *et al.*, *J. Pharm. Biometh. Anal.,* 29, 835-842 (2002) تحديد قياس الضوء الطيفي الحركي من أجل tramadol hydrochloride في مستحضرات صيدلانية.

تذكر أيضاً النتائج المقارنة لهذه الدراسة في الجدول ٣ (انظر المثال المقارن).

٥ السمات المكتشفة في الوصف السابق، عناصر الحماية والرسومات قد تصبح، منفصلة أو في اتحاد، مادة لإدراك الاختراع في أشكال متباينة منه.

عناصر الحماية

١- طريقة من أجل تحضير جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية (porous noble metal oxide nanoparticles)، تشتمل على الخطوات التالية:

أ) تحضير خلاصة ثمرة الزيتون الأوروبي (Olea Europaea)

ب) تحضير خلاصة السنط النيلي (Acacia Nilotica)

٥ ج) خلط خلاصة ثمرة الزيتون الأوروبي (Olea Europaea) وخلاصة السنط النيلي (Acacia Nilotica) من أجل تحضير خلاصة مختلطة

د) توفير محلول مائي محتوي على مركب فلز نبيل مذاب فيه

هـ) خلط الخلاصة المختلطة الناتجة في خطوة (ج) والمحلول المائي من خطوة (د)

و) تقطير محلول كلوريد صوديوم (sodium chloride) في الخليط من خطوة (هـ)

١٠ ز) تجفيف الخليط، يفضل في الهواء أو بالشفط، و

ح) تكليس عند درجة حرارة بين ١٠٠ إلى ٩٠٠°مئوية، للحصول على جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل المسامية (porous noble metal oxide nanoparticles).

٢- طريقة طبقاً لعنصر الحماية ١، حيث الخلاصة المختلطة الناتجة في الخطوة (ج) تحتوي على ١٥ أحماض oleic و/أو tripenoids دائرية خماسية.

٣- طريقة طبقاً لعنصر الحماية ١ أو ٢، حيث جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل المسامية (porous noble metal oxide nanoparticles) تتكلس بعد التجفيف، يفضل عند درجة حرارة بين ٣٠٠° إلى ٧٥٠°مئوية.

٢٠

٤- طريقة طبقاً لأي عنصر حماية سابق، حيث يجري تحضير خلاصة ثمرة الزيتون الأوروبي (Olea Europaea) بإضافة ماء مزال التأين أو مقطر إلى ثمرة الزيتون الأوروبي (Olea Europaea)، يفضل طحن ثم ترشيح الخلاصة.

٥- طريقة طبقاً لأي عنصر حماية سابق، حيث يجري تحضير خلاصة ثمرة السنط النيلي (Acacia Nilotica) بإضافة ماء مزال التأين أو مقطر إلى ثمرة السنط النيلي (Acacia Nilotica)، يفضل طحن ثم ترشيح الخلاصة.

٦- طريقة طبقاً لأي عنصر حماية سابق، حيث تخلط خلاصة ثمرة الزيتون الأوروبي (Olea Europaea) وخلاصة السنط النيلي (Acacia Nilotica) في مدى نسب خلط وزن من ٥: ١ إلى ١: ٥، يفضل في نسب من ٧: ٣، ٣: ١، ١:١، أو ١: ٣.

٧- طريقة لأي عنصر حماية سابق، حيث ينتقى الفلز النبيل من الذهب أو الفضة.

٨- طريقة لعنصر الحماية ٦، حيث مركب الفلز النبيل هو حمض chloroauric.

٩- طريقة طبقاً لأي عنصر حماية سابق، حيث المحلول المائي المذكور في الخطوة (د) يشمل أيضاً منشط سطح، يفضل (Cetyl trimethylammonium bromide (CTAB)).

١٠- جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية (porous noble metal oxide nanoparticles) محضرة بالطريقة من أي عنصر حماية ١ إلى ٩، حيث متوسط مقاس الجسيم في حدود ١٠: ١٠٠ نانومتر، يفضل إلى ٢٠: ٦٠ نانومتر، يفضل أكثر ٤٠ نانومتر.

١١- جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية (porous noble metal oxide nanoparticles) طبقاً لعنصر الحماية ١٠، حيث جسيمات نانو أكسيد فلز النبيل (noble metal oxide nanoparticles) جوهرياً في شكل كروي أو قضبان.

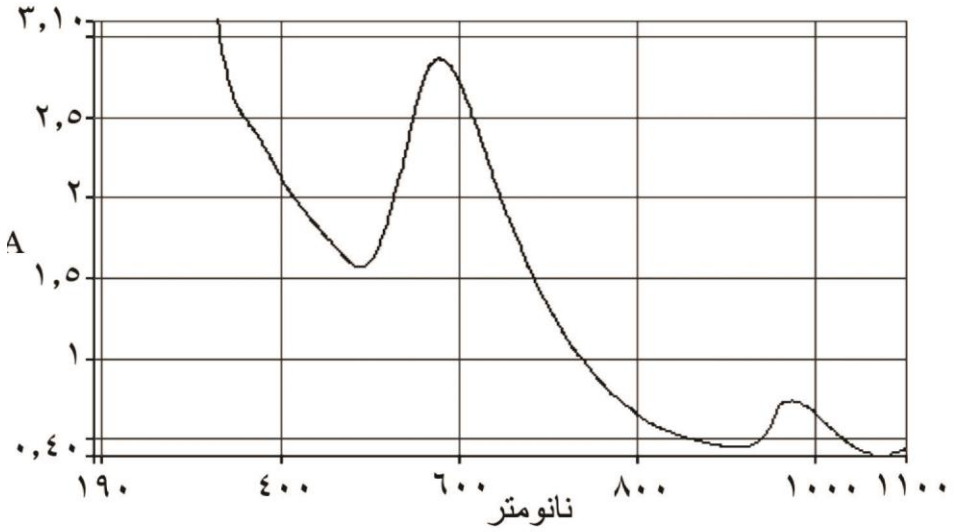
١٢- جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية (porous noble metal oxide nanoparticles) طبقاً لعنصر الحماية ١٠ و ١١، حيث جسيمات نانو أكسيد فلز النبيل المسامية (porous noble metal oxide nanoparticles) لها مساحة سطح ٠,٠٥ إلى ١٥٠م٢/ جم.

١٣- جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية (porous noble metal oxide nanoparticles) طبقاً لعنصر الحماية ١٠ إلى ١٢، حيث جسيمات نانو أكسيد فلز النبيل المسامية (porous noble metal oxide nanoparticles) لها حجم سُمّ ٠,٠٠٠١-٠,٧ سم٣/جم.

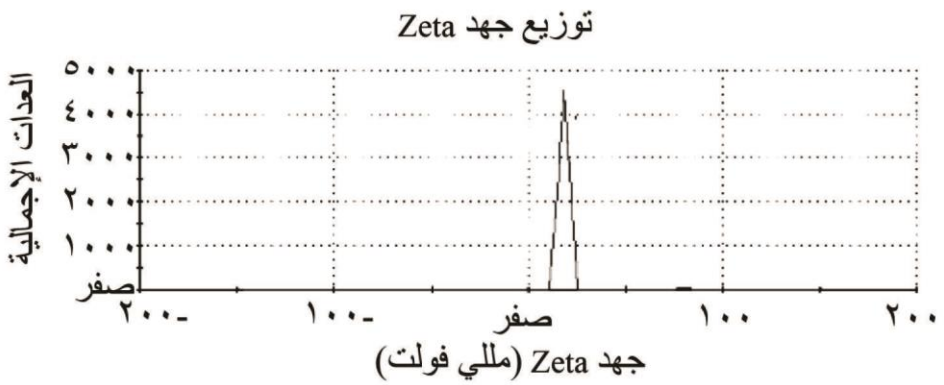
١٤- استخدام جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية (porous noble metal oxide nanoparticles) طبقاً لعنصر الحماية ١٠ إلى ١٣ في تطبيق تحليل حفزي، إلكتروني، تصويري، حس، فوتوني، طاقة، بصري، بيئي، تقني حيوي أو طبي.

١٥- استخدام جسيمات نانو أكسيد فلز نبيل مسامية (porous noble metal oxide nanoparticles) طبقاً لعنصر الحماية ١٤، حيث تستخدم جسيمات النانو (nanoparticles) في طريقة حقن متتابع آلي لتحديد الوميض الكيميائي من أجل Tramadol hydrochloride.

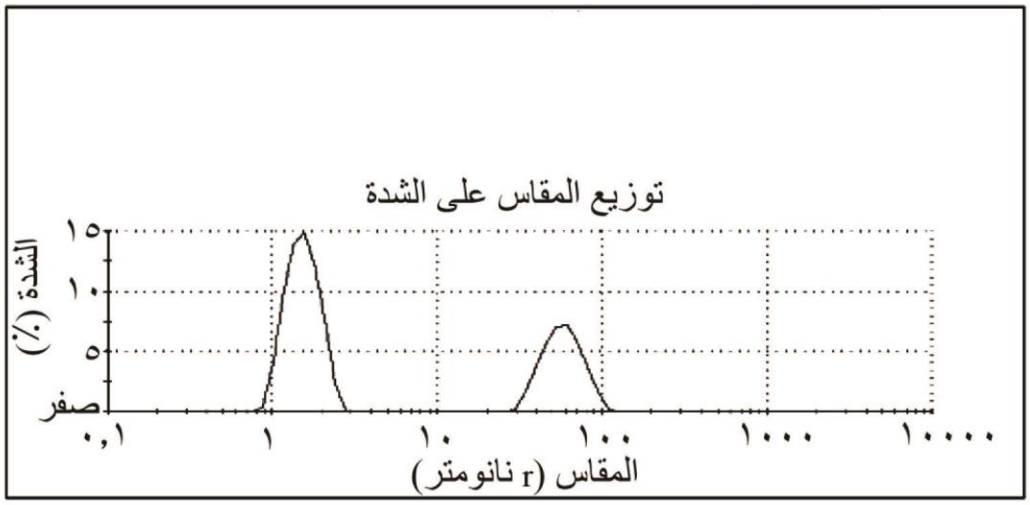
شكل ١



شكل ٢


توزيع جهد Zeta
العدات الإجمالية
٥٠٠٠
٤٠٠٠
٣٠٠٠
٢٠٠٠
١٠٠٠
صفر
٢٠٠-
١٠٠-
صفر
١٠٠
٢٠٠
جهد Zeta (مللي فولت)

شكل ٣

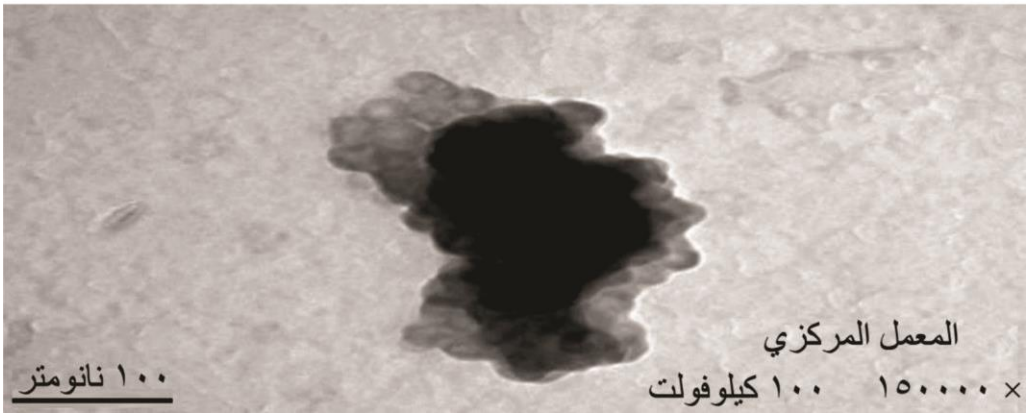

توزيع المقاس على الشدة
الشدة (٪)
١٥
١٠
٥
صفر
٠,١
١
١٠
١٠٠
١٠٠٠
١٠٠٠٠
المقاس (r نانومتر)

شكل ٤(أ)

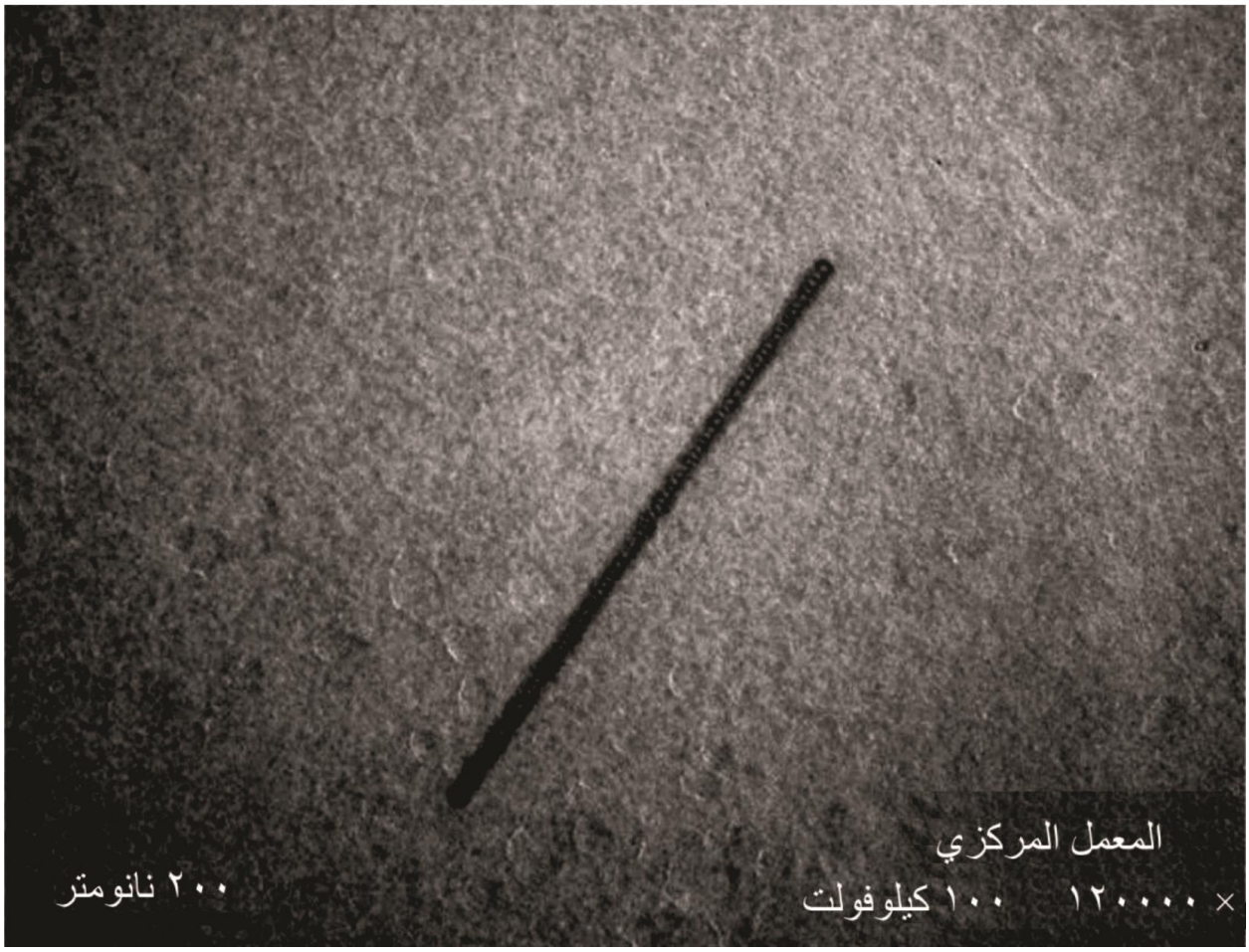
المعمل المركزي
× ١٢٠٠٠٠ ١٠٠ كيلوفولت
٢٠٠ نانومتر

شكل ٤(ب)

شكل ٤(جـ)

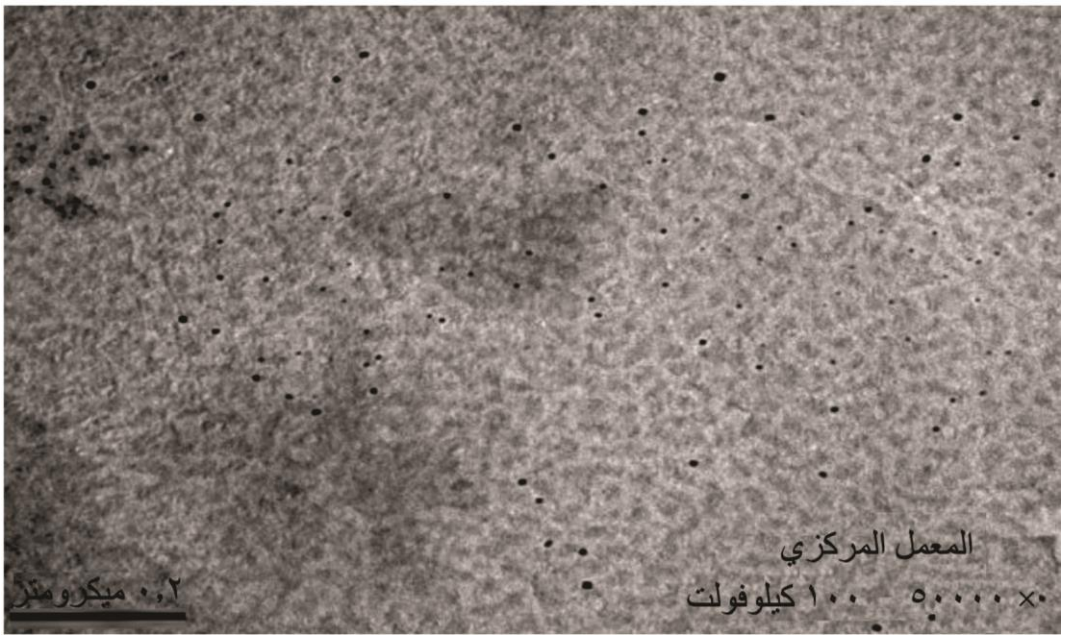


شكل ٤(د)

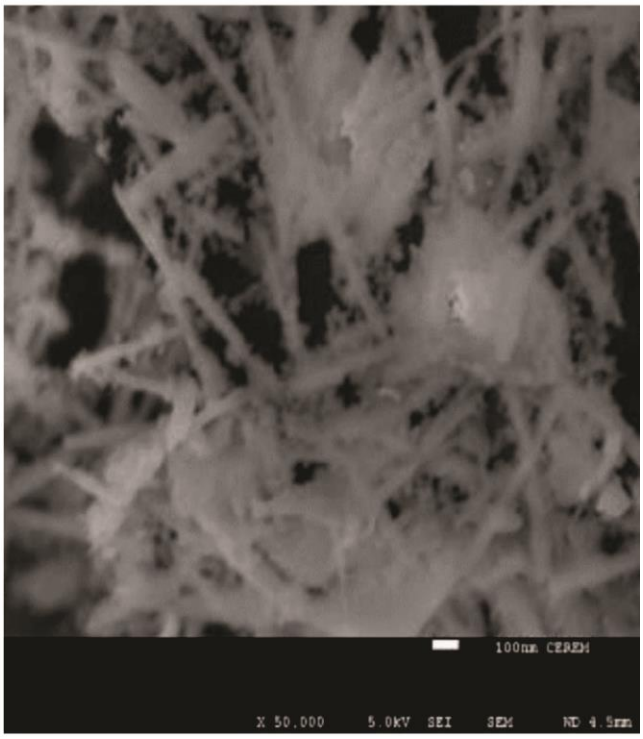


شكل ٤(هـ)

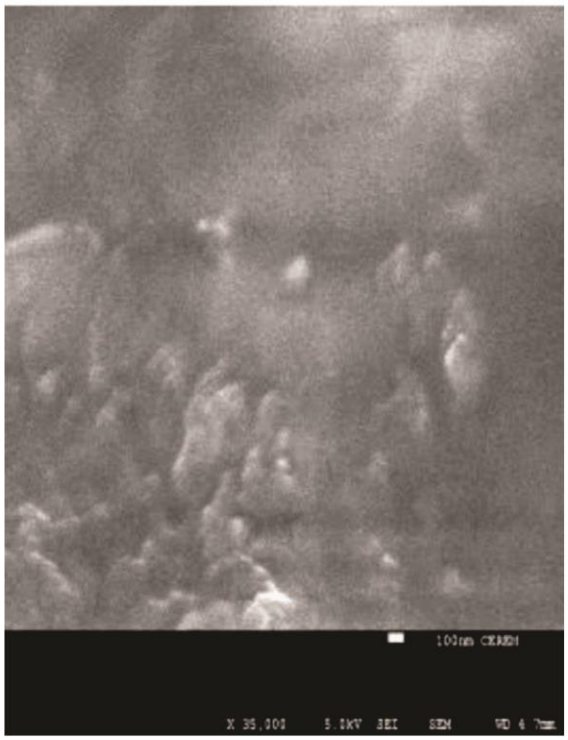
شكل ٤(و)



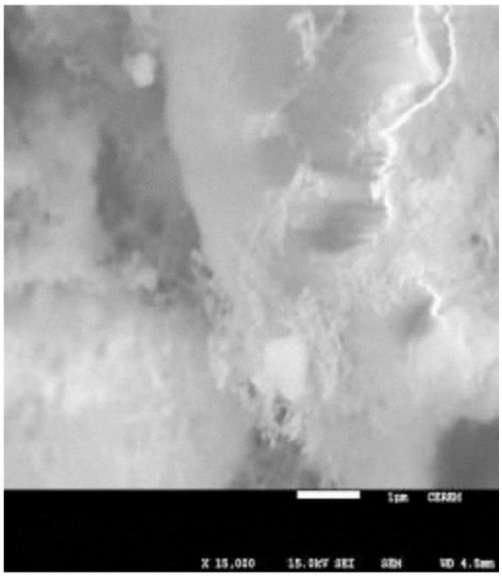
شكل ٥(أ)


100nm CEAEM
X 50,000 5.0kV SEI SEM WD 4.5mm

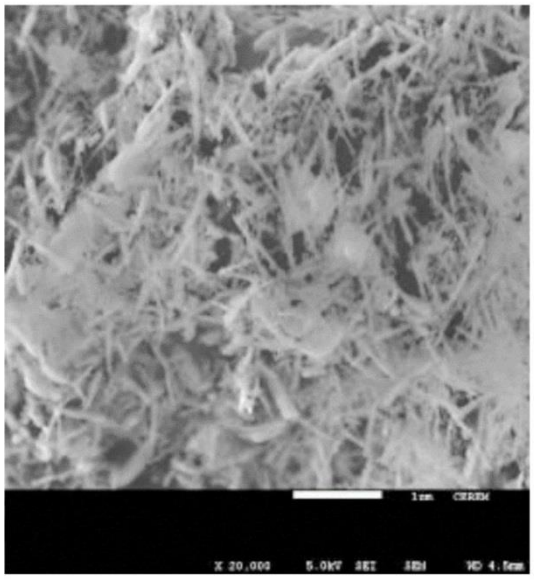
شكل ٥(ب)


100nm CEAEM
X 35,000 5.0kV SEI SEM WD 4.7mm

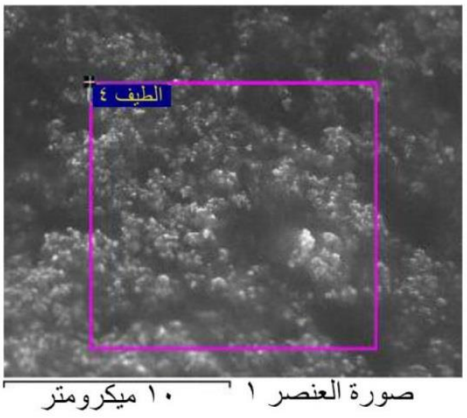
شكل ٥(جـ)



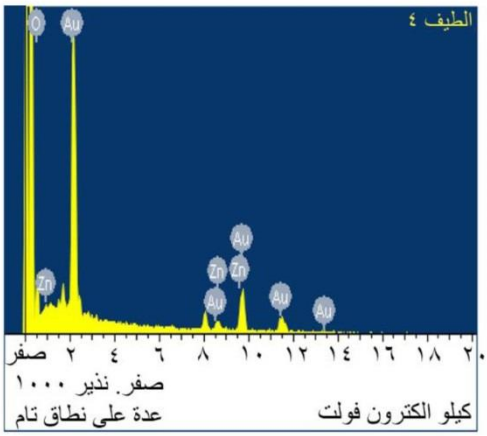
شكل ٥(د)



شكل ٦



صورة العنصر ١ ١٠ ميكرومتر



مدة سريان هذه البراءة عشرون سنة من تاريخ إيداع الطلب

وذلك بشرط تسديد المقابل المالي السنوي للبراءة وعدم بطلانها أو سقوطها لمخالفتها
لأي من أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة والأصناف النباتية
والنماذج الصناعية أو لائحته التنفيذية

صادرة عن
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية ، مكتب البراءات السعودي
ص ب ٦٠٨٦ ، الرياض ١١٤٤٢ ، المملكة العربية السعودية
بريد الكتروني: patents@kacst.edu.sa