

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

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
04 de julio de 2019 (04.07.2019)

WIPO | PCT

(10) Número de publicación internacional
WO 2019/129911 A1

(51) Clasificación internacional de patentes:
C09B 7/02 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)

SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2018/070833

Publicada:
— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(22) Fecha de presentación internacional:
27 de diciembre de 2018 (27.12.2018)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 201731501 29 de diciembre de 2017 (29.12.2017) ES

(71) Solicitante: CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) [ES/ES]; C/ Serrano, 117, 28006 Madrid (ES).

(72) Inventor: GARCÍA FRUTOS, Eva María; C/ Sor Juana Ines de la Cruz, 3, 28049 Madrid (ES).

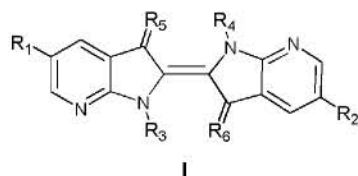
(74) Mandatario: PONS ARIÑO, Ángel; Glorieta de Rubén Darío, 4, 28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,

(54) Title: DERIVATIVES OF 7,7'-DIAZAINDIGO AND USES THEREOF

(54) Título: DERIVADOS DE 7,7'-DIAZAINDIGO Y SUS USOS



(57) Abstract: The invention relates to new derivatives of 7,7'-diazaindigo of formula I, wherein the groups R₁ a R₆ have the definition described in the description. The invention also relates to the use of these derivatives as components for the production of organic electronic semiconductor devices.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a nuevos derivados de 7,7'-diazaindigo de fórmula I donde los grupos R₁ a R₆ tienen el significado descrito en la descripción. La invención también se refiere al uso de estos derivados como componentes para la fabricación dispositivos semiconductores electrónicos orgánicos.



WO 2019/129911 A1

DERIVADOS DE 7,7'-DIAZAINDIGO Y SUS USOS

DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se refiere a nuevos derivados de 7,7'-diazaindigo y a su uso como componentes para la fabricación dispositivos semiconductores electrónicos orgánicos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10

Desde hace varios años el desarrollo de materiales orgánicos semiconductores ha crecido de forma exponencial como interesante alternativa a los materiales inorgánicos usados hasta el momento, como el silicio, para su aplicación en dispositivos electrónicos como transistores (OFETs), diodos emisores de luz (OLEDs) o células solares (OSCs).

15

En los últimos años, los semiconductores orgánicos han adquirido una gran relevancia para su aplicación en diferentes dispositivos electrónicos.

20 El objetivo de los dispositivos orgánicos, tanto científico como industrial, es llegar a sustituir la tecnología de silicio convencional por nuevos materiales orgánicos, con mecánica flexible, naturaleza emisora, resistencia, procesabilidad, bajo coste y una de sus grandes ventajas, diseño molecular. La electrónica orgánica ofrece la posibilidad de modular las propiedades de los compuestos mediante la síntesis química por
25 adición de sustituyentes pudiendo favorecer ciertas características tanto químicas, electrónicas, ópticas y mecánicas.

Los materiales orgánicos utilizados en los diferentes dispositivos electrónicos se pueden clasificar en materiales de alto peso molecular (polímeros/oligómeros) y
30 pequeñas moléculas.

Dentro de las unidades químicas que pueden formar los materiales de pequeña molécula existen unidades de tipo n (deficientes de electrones) y de tipo p (ricas en electrones).

35

Uno de los grupos de compuestos de pequeñas moléculas tipo n recientemente investigados, son las moléculas con funcionalidad amida/imida, como unidades aceptoras de electrones para su uso en dispositivos electrónicos ya que presentan excelente estabilidad y diseño molecular. Dentro de este grupo, las moléculas de isoíndigo están siendo estudiadas para su uso en este tipo de aplicaciones como unidad aceptora, debido a su elevada planaridad, cristalinidad, modulación y fácil obtención de fuentes naturales, descritas por primera vez en el año 2010. Sin embargo, modificaciones en el núcleo de la estructura del isoíndigo han sido poco descritas en la bibliografía, como el 7-azaisoíndigo o 7,7'-diazaisoíndigo (ver por ejemplo Eva M. García Frutos et al, WO2017103318, WO2017005956 y J. Mater. Chem. C, 2013,1, 3633-3645, J. Phys. Chem. C, 2017, 121 (48), 27071–27081) los cuales presentan una estructura casi-planar, mejorando los tiempos de vida de la fluorescencia de la plataforma isoíndigo que no presenta emisión y además aumentando la posible movilidad de carga entre plataforma y plataforma debido a su alta planaridad.

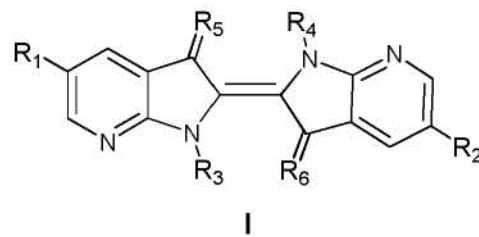
Por otra parte, los colorantes índigoides representan una clase interesante de materiales semiconductores. Los índigoides están entre los pocos conocidos cromóforos de origen natural, de color azul. Índigo y 6,6'-dibromoindigo (púrpura de Tyria) han sido explotados durante miles de años como valiosos colorantes. Sin embargo se ha descubierto que las películas de índigo evaporadas al vacío muestran un alto orden con textura monocristalina y constantes dieléctricas excepcionalmente altas (en el rango de 5-6). Estas propiedades se traducen en alta movilidad del portador en índigo y púrpura de Tyria, aunque muy pocas variaciones o modificaciones ha habido de la unidad central hasta la fecha.

Por tanto, sería deseable disponer de otros compuestos alternativos a los anteriores que presenten propiedades mejoradas para su uso como dispositivos semiconductores orgánicos.

30

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un compuesto de fórmula I:



donde:

- 5 cada R_1 y R_2 independientemente representan H o halógeno;
 cada R_3 y R_4 independientemente representa H o alquilo C_1 - C_{25} donde alquilo C_1 - C_{25} puede estar opcionalmente sustituido por uno o más grupos halógeno, hidroxilo, azida, ácido carboxílico, amino, amido, éster carboxílico, éter, tior, acilamino o carboxamido;
 cada R_5 y R_6 independientemente representa O, $C(CN)_2$, $C(CN)(COOR_7)$, o
 10 $C(CN)(CONR_7R_8)$; y
 cada R_7 y R_8 independientemente representa H o alquilo C_1 - C_4 ,
 con la condición de que al menos un grupo R_3 o R_4 es diferente de H.

- En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I donde cada R_5
 15 y R_6 independientemente representa O.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I donde R_5 y R_6 representan O.

- 20 En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I donde cada R_7 y/o R_8 representa H o CH_3 , y preferiblemente H.

- En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I donde cada R_3 y R_4 independientemente representa H o alquilo C_1 - C_{25} , donde alquilo C_1 - C_{25} puede
 25 estar opcionalmente sustituido por uno o más grupos halógeno o hidroxilo.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I donde cada R_3 y R_4 independientemente representa H o alquilo C_1 - C_{25} .

- 30 En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I donde cada R_1 y R_2 independientemente representan H, F, Cl o Br, y más preferiblemente H.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I donde R_3 representa alquilo C_1-C_{16} , preferiblemente alquilo C_1-C_{12} , más preferiblemente alquilo C_3-C_{12} , más preferiblemente alquilo C_3-C_9 , y más preferiblemente alquilo C_8 .

- 5 En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I donde R_4 representa H.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I donde:

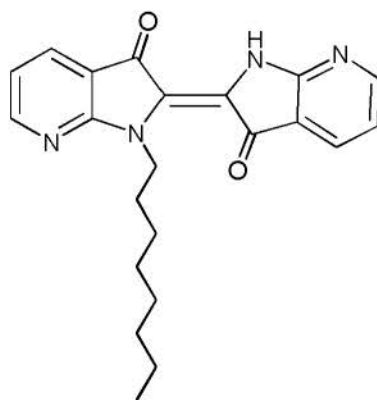
- cada R_1 y R_2 independientemente representan H, F, Cl o Br, preferiblemente H;
 10 R_3 alquilo C_1-C_{25} , donde alquilo C_1-C_{25} puede estar opcionalmente sustituido por uno o más grupos halógeno, hidroxilo, azida, ácido carboxílico, amino, amido, éster carboxílico, éter, tiol, acilamino o carboxamido;
 R_4 representa H; y
 R_5 y R_6 representan O.

15

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I donde:

- cada R_1 y R_2 independientemente representan H, F, Cl o Br, preferiblemente H;
 R_3 representa alquilo C_1-C_{16} , preferiblemente alquilo C_1-C_{12} , más preferiblemente alquilo C_3-C_{12} , más preferiblemente alquilo C_3-C_9 , y más preferiblemente alquilo C_8 ;
 20 R_4 representa H; y
 donde R_5 y R_6 representan O.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I donde el compuesto de fórmula I es el compuesto *N*-octil-7,7'-diazaindigo, de fórmula 1:



25

1

El término "alquilo C_1-C_{25} " se refiere, en la presente invención, a cadenas alifáticas,

lineales o ramificadas, que tienen de 1 a 25 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, *terc*-butilo, *sec*-butilo, pentilo, dodecilo, etc. Preferiblemente el grupo alquilo tiene de 1 a 16 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente de 3 a 12 átomos
5 de carbono, más preferiblemente de 3 a 9 átomos de carbono, y aún más preferiblemente 8 átomos de carbono.

El término "halógeno" se refiere, en la presente invención, a un átomo de cloro, bromo, flúor o yodo, preferiblemente es bromo.

10

Los compuestos de la presente invención representados por la fórmula I pueden incluir isómeros, incluyendo isómeros ópticos o enantiómeros, dependiendo de la presencia de centros quirales. Los isómeros, enantiómeros o diastereoisómeros individuales y las mezclas de los mismos caen dentro del alcance de la presente invención. Los
15 enantiómeros o diastereoisómeros individuales, así como sus mezclas, pueden separarse mediante técnicas convencionales. Preferiblemente los isómeros son enantiómeros *trans* (*E*).

Otro aspecto de la invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula I, descrito
20 en la presente invención, para la fabricación de materiales semiconductores orgánicos.

Otro aspecto de la invención se refiere a un material que comprende un compuesto de fórmula I según se ha descrito en la presente invención.

25 Otro aspecto de la invención se refiere a un dispositivo que comprende el material definido anteriormente.

Otro aspecto más de la presente invención se refiere al uso del dispositivo tal y como se ha definido anteriormente como semiconductor electrónico orgánico, y
30 preferiblemente como célula fotovoltaica orgánica.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la
35 invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la

invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

5

FIG. 1. Muestra el espectro de absorción del compuesto de fórmula 1 en diclorometano a una concentración de $1,5 \times 10^{-5}$ M.

FIG. 2. Muestra el espectro de absorción del compuesto de fórmula 2 en diclorometano a una concentración de $2,9 \times 10^{-5}$ M.

10

FIG. 3. Muestra la estructura cristalográfica empaquetada del compuesto 1

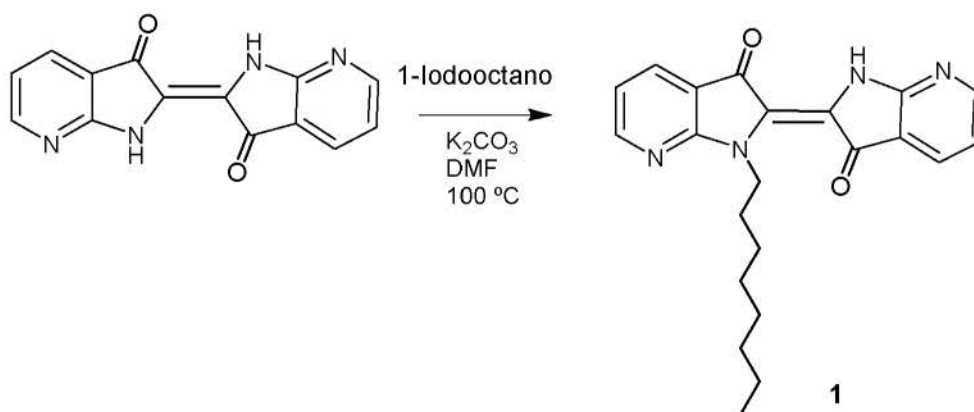
EJEMPLOS

15

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Ejemplo 1: Procedimiento de obtención del compuesto 1

20 La síntesis del *N*-octil-7,7'-diazaindigo (1, Esquema 1) ha sido llevada a cabo mediante la alquilación del 7,7'-diazaindigo mediante 1-iodooctano en presencia K_2CO_3 y DMF seca a $100^\circ C$ durante 2 h.



25

Esquema 1

Una mezcla de 7,7'-diazaindigo (36 mg, 0,15 mmol), 1-iodooctano (0,07 ml) y K_2CO_3 (42 mg, 0,31 mmol) en 4 ml de DMF se calentó a $100^\circ C$ durante 2 horas. La

disolución azul se disolvió en CH₂Cl₂, se lavó con agua, y se secó la fase orgánica con MgSO₄ anhidro. El disolvente se evaporó y el residuo se cromatografió sobre gel de sílice (hexano:acetona, 3:1) para dar un sólido azul (1) (20 mg, 37%):

- 5 **(E)-1-octyl-[2,2'-bipyrrolo[2,3-b]pyridinylidene]-3,3'(1H,1'H)-dione (1):** ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 11,12 (s, 1H), 8,5 (dd, *J* = 1,7 Hz, *J* = 5,0 Hz, 1H), 8,41 (dd, *J* = 1,7 Hz, *J* = 5,0 Hz, 1H), 8,03-7,99 (m, 2H), 7,00-6,95 (m, 2H), 4,70 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H) 1,23 (m, 12H), 0,85 (t, *J* = 6,5 Hz, 3H); UV-vis (CH₂Cl₂, 25 °C) λ_{max} (ε) 317 (31066), 426 (703), 601 (10933); MALDI-TOF MS *m/z* 377 (M+H⁺); HRMS (MALDI-TOF) calculado para C₂₂H₂₄N₄O₂: 377,1972, encontrado: 377,1967.
- 10

Ejemplo 2: Estudios fotofísicos

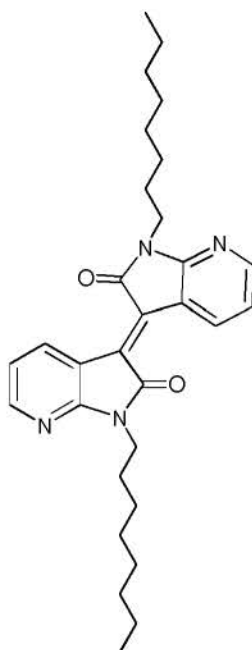
Espectro de absorción del compuesto 1

En la FIG. 1 se muestra el espectro de absorción del compuesto de fórmula 1 a una
15 concentración de 1,5 x 10⁻⁵ M en diclorometano. En los espectros se observan tres
bandas de absorción, centradas a λ_{max}= 317, 426 y 601 nm, siendo la última más
ancha que las otras tres y la segunda de muy baja absorción. Los coeficientes de
extinción (ε) para los picos de absorción en diclorometano son ε = 31066, 703,
10933 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

20

En la FIG. 2 se muestra el espectro de absorción del derivado de 7,7'-diazaisoindigo
de fórmula 2 descrito en la solicitud WO2017005956A1 para una concentración de 2,9
x 10⁻⁵ M en diclorometano: En los espectros se observan tres bandas de absorción,
centradas a λ_{max}= 282, 329 y 477 nm, siendo la última más ancha que las otras dos.
25 Los coeficientes de extinción (ε) para los picos de absorción en diclorometano son ε =
30664, 12081 y 5020 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

8



2

Los datos de absorción de los compuestos **1** y **2** demuestran que la variación en la posición del doble enlace afecta a las propiedades de los compuestos, de forma que su absorción en el UV es diferente, observándose en el caso del compuesto **1** un color azul muy intenso donde en las bandas de absorción se produce un desplazamiento batocrómico hacia el rojo con respecto al compuesto **2**, lo que conllevará un cambio en los estados energéticos de la molécula, este resultado resulta de interés en el uso de estos compuestos como semiconductores electrónicos orgánicos, como por ejemplo las células fotovoltaicas orgánicas.

Ejemplo 3: Resolución de estructura cristalina de **1** mediante rayos X de monocristal

Todos estos descubrimientos son apoyados por la resolución de la estructura cristalina de **1** en éter/diclorometano (véase las Tablas 1 y 2 y la Figura 3). Se obtuvieron cristales azules de **1**, adecuados para análisis de rayos X de monocristal. El análisis de rayos X indica que la especie **1** cristaliza en el grupo espacial monoclinico.

20

25

Tabla 1. Datos del cristal 1

| | |
|-----------------------------|---|
| Fórmula química | C ₂₂ H ₂₄ N ₄ O ₂ |
| Peso molecular | 376,45 g/mol |
| Temperatura | 200(2) K |
| Longitud de onda | 0,71073 Å |
| Tamaño del cristal | 0,010 x 0,028 x 0,233 mm |
| Hábito de cristal | Agujas azules |
| Sistema cristalino | Monoclinico |
| Grupo espacial | P 1 21 1 |
| Dimensiones de celda unidad | a = 13,5359(14) Å α = 90 |
| | b = 5,1353(6) Å β = 103,691(5)° |
| | c = 13,931(2) Å γ = 90° |
| Volumen | 940,8(2) Å ³ |
| Z | 2 |
| Densidad (calculada) | 1,329 g/cm ³ |
| Coefficiente de absorción | 0,087 mm ⁻¹ |
| F(000) | 400 |

Tabla 2. Datos del refinamiento de la estructura 1

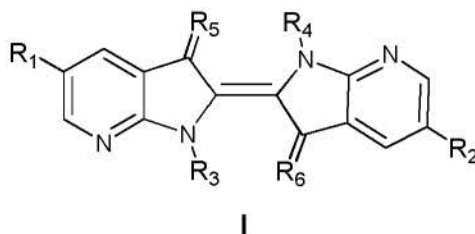
5

| | |
|--|---|
| Rango de theta para los datos recogidos | 1,55 a 25,34° |
| Rangos de Índices <i>hkl</i> | -16<=h<=16, -6<=k<=6, -16<=l<=16 |
| Reflexiones recogidas | 11012 |
| Reflexiones independientes | 3428 [R(int) = 0.0883] |
| Cobertura de reflexiones independientes | 99,9% |
| Corrección de absorción | multi-scan |
| Coefficiente de transmisión max. y min. | 0,9990 y 0,9800 |
| Técnica de resolución de la estructura | Métodos directos |
| Programa para la resolución de la estructura | SHELXS-97 (Sheldrick, 2008) |
| Método de Refinamiento | Matriz de mínimos cuadrados en F ² |
| Programa de refinamiento | SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) |
| Función minimizada | Σ w(Fo ² - Fc ²) ² |
| Datos/ Restricciones / Parámetros | 3428 / 1 / 258 |
| Bondad del ajuste en F ² | 1,041 |
| Δ/σ max | 0,001 |
| Índices R finales | 2026 datos; >2σ(I) R1 = 0,0640, wR2 = 0,1181 Todos los datos R1 = 0,1391, wR2 = 0,1640 |
| Esquema de pesado | w=1/[σ ² (Fo ²)+(0,0707P) ²] donde P=(Fo ² +2Fc ²)/3 |
| Picos positivo y negativo de mayor magnitud | 0,240 y -0,295 eÅ ⁻³ |
| Mayor desviación R.M.S | 0,067 eÅ ⁻³ |

La estructura monocristalina de **1** reveló la no planaridad del núcleo y una interacción intermolecular significativa entre plataformas adyacentes. La no planaridad se observa con un ángulo de unos 10° de torsión en la molécula. Los cristales del compuesto **1** fueron en forma de agujas muy finas de color azulado. El compuesto **1** cristaliza en el grupo espacial monoclinico P 1 21 1. El acoplamiento de las moléculas en el cristal se logra por medio de interacciones π - π que dan lugar a columnas de escaleras paralelas en una dirección, donde las moléculas adyacentes están a una distancia de 3,67 Å aproximadamente una con respecto a otras. La cadenas alquílicas de las posiciones nitrogenadas de la molecula se situan en la misma dirección favoreciendo la interaccion entre ellas mediante fuerzas de van der waals.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula I:



donde:

cada R₁ y R₂ independientemente representan H o halógeno;

10 cada R₃ y R₄ independientemente representa H o alquilo C₁-C₂₅, donde alquilo C₁-C₂₅ puede estar opcionalmente sustituido por uno o más grupos halógeno, hidroxilo, azida, ácido carboxílico, amino, amido, éster carboxílico, éter, tiol, acilamino o carboxamido;

cada R₅ y R₆ independientemente representa O, C(CN)₂, C(CN)(COOR₇) o C(CN)(CONR₇R₈); y

15 cada R₇ y R₈ independientemente representa H o alquilo C₁-C₄, con la condición de que al menos un grupo R₃ o R₄ es diferente de H.

2. El compuesto de fórmula I según la reivindicación 1, donde R₅ y R₆ representan O.

20 3. El compuesto de fórmula I según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde cada R₃ y R₄ independientemente representa H o alquilo C₁-C₂₅, donde alquilo C₁-C₂₅ puede estar opcionalmente sustituido por uno o más grupos halógeno o hidroxilo.

25 4. El compuesto de fórmula I según la reivindicación 3, donde cada R₃ y R₄ independientemente representa H o alquilo C₁-C₂₅.

5. El compuesto de fórmula I según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde cada R₁ y R₂ independientemente representan H, F, Cl o Br.

30 6. El compuesto de fórmula I según la reivindicación 5, donde cada R₁ y R₂ independientemente representan H.

7. El compuesto de fórmula I según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde R_3 representa alquilo C_1-C_{16} , y más preferiblemente alquilo C_1-C_{12} .
- 5 8. El compuesto de fórmula I según la reivindicación 7, donde R_3 representa alquilo C_3-C_{12} .
9. El compuesto de fórmula I según la reivindicación 8, donde R_3 representa alquilo C_3-C_9 .
- 10 10. El compuesto de fórmula I según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde R_4 representa H.
11. El compuesto de fórmula I según la reivindicación 1, donde el compuesto es *N*-octil-7,7'-diazaindigo.
15
12. Uso de un compuesto de fórmula I según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, para la fabricación de materiales semiconductores orgánicos.
13. Un material semiconductor que comprende un compuesto de fórmula I según
20 cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
14. Un dispositivo que comprende el material según la reivindicación 13.
15. Uso del dispositivo según la reivindicación 14 como semiconductor electrónico
25 orgánico.
16. El uso del dispositivo según la reivindicación 15 como células fotovoltaicas orgánicas.

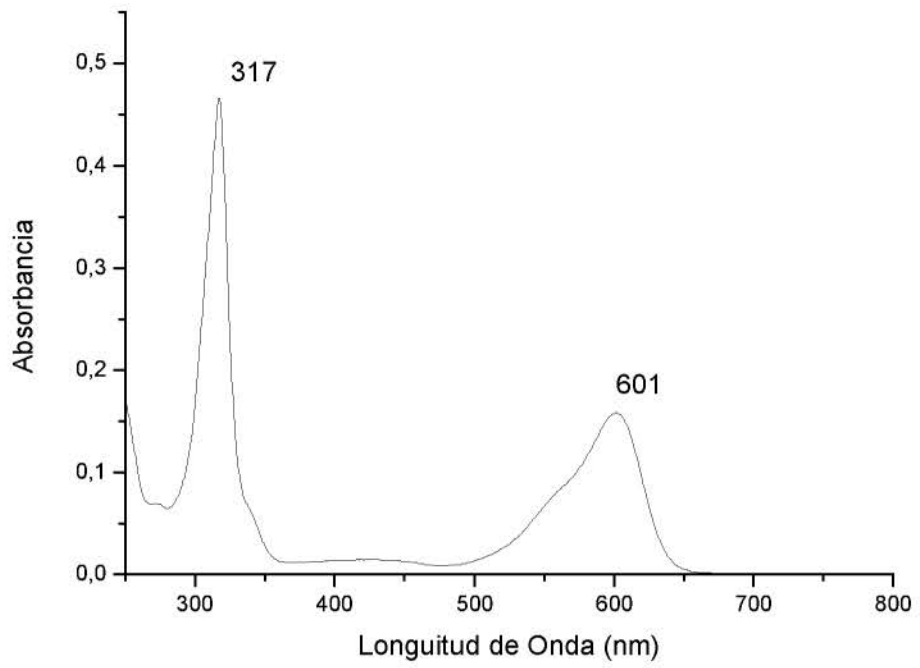


FIG. 1

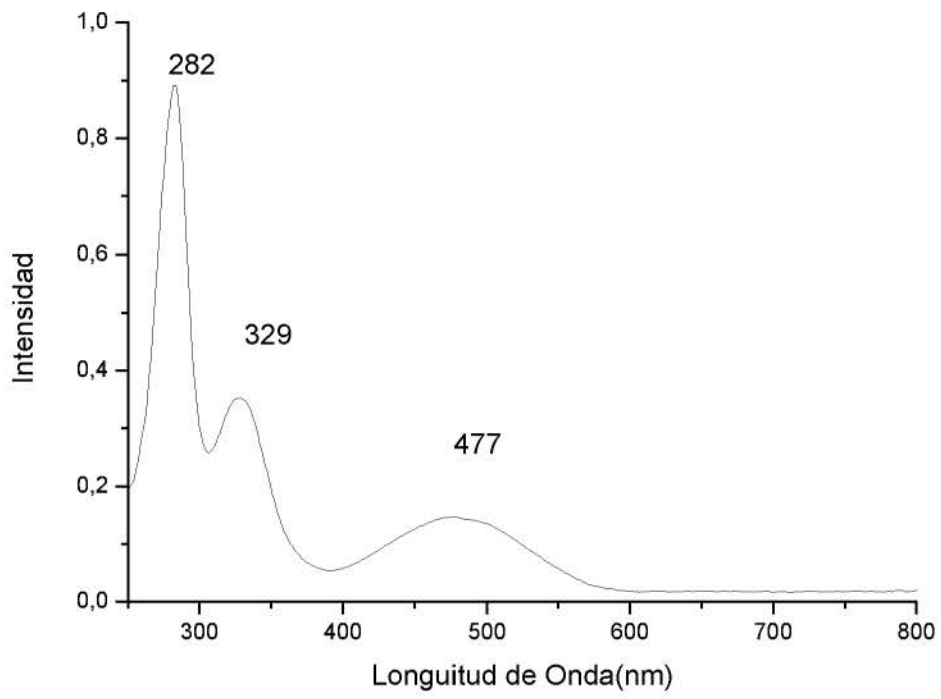


FIG. 2

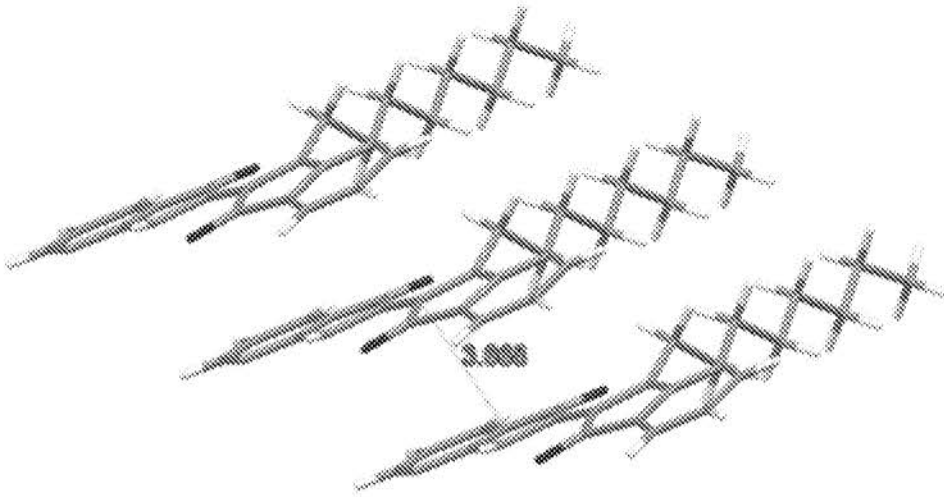


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2018/070833

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09B, C09K, H01L

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

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

EPODOC, INVENES, WPI, ESPACENET, CAS, REGISTRY

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | WO 2017/005956 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS) 12/01/2017, abstract, claims | 1-16 |
| A | WO 2017/103318 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS y UNIVERSIDAD DE CORDOBA) 22/06/2017, abstract, claims | 1-16 |
| A | A GARZÓN et al. Aggregation-induced enhanced emission (AIEE) from N,N-octyl-7,7'-diazaisoindigo-based organogel. Journal Physical Chemistry C, 15/11/2017, Vol. 121, Pages 27071-27081 | 1-16 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

| | |
|--|--|
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> |
|--|--|

Date of the actual completion of the international search
12/03/2019

Date of mailing of the international search report
(14/03/2019)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
M. Fernández Fernández

Telephone No. 91 3495489

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2018/070833

| Patent document cited in the search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|------------------------------|---|--|
| WO2017005956 A1 | 12.01.2017 | JP2018527313 A KR20180037963 A ES2600305 A1 ES2600305 B1 EP3330268 A1 EP3330268 A4 | 20.09.2018 13.04.2018 08.02.2017 24.11.2017 06.06.2018 19.12.2018 |
| ----- WO2017103318 A1 ----- | ----- 22.06.2017 ----- | ----- ES2625021 A1 ES2625021 B1 ----- | ----- 18.07.2017 03.05.2018 ----- |

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B7/02 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/54 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2018/070833

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

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

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C09B, C09K, H01L

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

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

EPODOC, INVENES, WPI, ESPACENET, CAS, REGISTRY

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

| Categoría* | Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes | Relevante para las reivindicaciones nº |
|------------|--|--|
| A | WO 2017/005956 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS) 12/01/2017, resumen, reivindicaciones | 1-16 |
| A | WO 2017/103318 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS y UNIVERSIDAD DE CORDOBA) 22/06/2017, resumen, reivindicaciones | 1-16 |
| A | A GARZÓN et al. Aggregation-induced enhanced emission (AIEE) from N,N-octyl-7,7'-diazaisoindigo-based organogel. Journal Physical Chemistry C, 15/11/2017, Vol. 121, Páginas 27071-27081 | 1-16 |

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

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

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
12/03/2019

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
14 de marzo de 2019 (14/03/2019)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. Fernández Fernández
Nº de teléfono 91 3495489

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2018/070833

| Documento de patente citado en el informe de búsqueda | Fecha de Publicación | Miembro(s) de la familia de patentes | Fecha de Publicación |
|---|----------------------|--------------------------------------|----------------------|
| WO2017005956 A1 | 12.01.2017 | JP2018527313 A | 20.09.2018 |
| | | KR20180037963 A | 13.04.2018 |
| | | ES2600305 A1 | 08.02.2017 |
| | | ES2600305 B1 | 24.11.2017 |
| | | EP3330268 A1 | 06.06.2018 |
| | | EP3330268 A4 | 19.12.2018 |
| ----- | ----- | ----- | ----- |
| WO2017103318 A1 | 22.06.2017 | ES2625021 A1 | 18.07.2017 |
| | | ES2625021 B1 | 03.05.2018 |
| ----- | ----- | ----- | ----- |

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C09B7/02 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/54 (2006.01)