

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

(19) Organización Mundial de la  
Propiedad Intelectual  
Oficina internacional



(10) Número de publicación internacional

WO 2023/057668 A1

(43) Fecha de publicación internacional  
13 de abril de 2023 (13.04.2023)

WIPO | PCT

(51) Clasificación internacional de patentes:  
C09D 11/50 (2014.01) B41M 3/14 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/ES2022/070597

(22) Fecha de presentación internacional:  
20 de septiembre de 2022 (20.09.2022)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:  
P202130941 07 de octubre de 2021 (07.10.2021) ES

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

(72) Inventores: GÓMEZ-LOR PÉREZ, Berta; INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID, C/ SOR JUANA INES DE LA CRUZ,3 CAMPUS CANTOBLANCO UAM, 28049 Madrid (ES). ECHEVERRI MUÑOZ, Marcelo; INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID, C/ SOR JUANA INES DE LA CRUZ,3 CAMPUS CANTOBLANCO UAM, 28049 Madrid (ES). UDDIN, M. Afsar; INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID, C/ SOR JUANA INES DE LA CRUZ,3 CAMPUS CANTOBLANCO UAM, 28049 Madrid (ES).

(74) Mandatario: PONS ARIÑO, Angel; Glorieta 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,

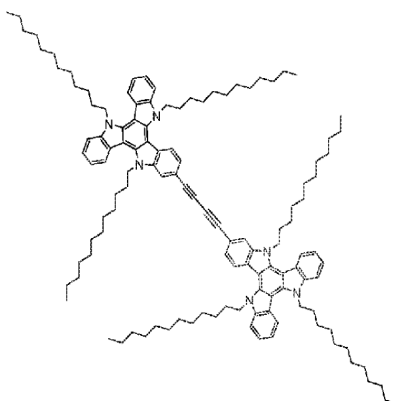
GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

(54) Title: USE OF A FLUORESCENT COMPOUND AS A SECURITY INK COMPONENT AND SECURITY INK

(54) Título: USO DE UN COMPUESTO FLUORESCENTE COMO COMPONENTE DE TINTA DE SEGURIDAD Y TINTA DE SEGURIDAD



(i)

(57) Abstract: The present invention relates to the use of a fluorescent compound of formula (I), the emission frequency of which varies in response to different external stimuli, as a security ink component. The invention also relates to the security ink comprising said compound.

(57) Resumen: La presente invención se refiere al uso del compuesto fluorescente de fórmula (I), cuya frecuencia de emisión varía en respuesta a distintos estímulos externos, como componente de tinta de seguridad. La presente invención también se refiere a la tinta de seguridad que comprende dicho compuesto.

WO 2023/057668 A1



## DESCRIPCIÓN

### Uso de un compuesto fluorescente como componente de tinta de seguridad y tinta de seguridad

5

La presente invención se refiere al uso de un compuesto fluorescente, cuya frecuencia de emisión varía en respuesta a distintos estímulos externos, como componente de tinta de seguridad. Dicho compuesto es un dímero de triazatruxeno que presenta óptimas propiedades para su uso en impresiones de seguridad. La presente invención también se refiere a la tinta de seguridad que comprende dicho compuesto.

10

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La proliferación de plataformas de venta on-line y la globalización de los mercados, junto a la fuerte demanda de determinados bienes de consumo no accesibles a todas las economías, ha llevado a un incremento alarmante la falsificación de productos que afecta a ámbitos tan variados como, fármacos, monedas, documentación, consumibles, etc. Por otra parte, los avances de la tecnología y el acceso casi universal a materias primas permiten hacer reproducciones cada vez más difíciles de detectar de forma que estos productos están logrando una penetración masiva en los mercados. Este problema conlleva graves perjuicios económicos para los productores afectados, pero también representa una grave amenaza para los consumidores y la salud pública sobre todo en el caso de las falsificaciones de fármacos.

15

20

Se necesitan, por tanto, soluciones para combatir las falsificaciones mediante la incorporación de elementos distintivos que sean fácilmente reconocibles pero difíciles de duplicar, tales como las tintas de seguridad fluorescentes (a) Luminophoric Organic Molecules for Anticounterfeit Printing Ink Applications: An up-to-Date Review. *Mater. Today Chem.* 2020, 18, 100361; b) Ren, W.; Lin, G.; Clarke, C.; Zhou, J.; Jin, D. Optical Nanomaterials and Enabling Technologies for High-Security-Level Anticounterfeiting. *Adv. Mater.* 2020, 32, 1–15; c) Photoluminescent and Chromic Nanomaterials for Anticounterfeiting Technologies: Recent Advances and Future Challenges. *ACS Nano* 2020, 14, 14417–14492). Estas tintas fluorescentes son visibles cuando se iluminan con una lámpara de luz ultravioleta y requieren equipamiento instrumental sencillo para su comprobación. Existen gran variedad de tintas de seguridad que contienen en su formulación materiales luminiscentes (orgánicos, inorgánicos o híbridos). Entre los materiales más utilizados en este ámbito se encuentran diferentes moléculas orgánicas,

30

35

moléculas dopadas con iones lantánidos, quantum dots o materiales nanoplasmonicos.

Los documentos EP3402845A1 y EP0933407A1 divulgan compuestos orgánicos fluorescentes o fluoróforos para su uso en tintas para impresión de seguridad.

5

Menos comunes son los materiales fluorescentes con propiedades de emisión que varían ante estímulos externos tales como la presión o temperatura. Estos materiales proporcionan un nivel mayor de seguridad.

10 La presente invención proporciona el uso de un compuesto fluorescente como componentes de tintas de seguridad que proporciona un doble mecanismo para securizar productos o documentos aportando una ventaja adicional a otros compuestos conocidos en el estado de la técnica para tal fin.

15

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

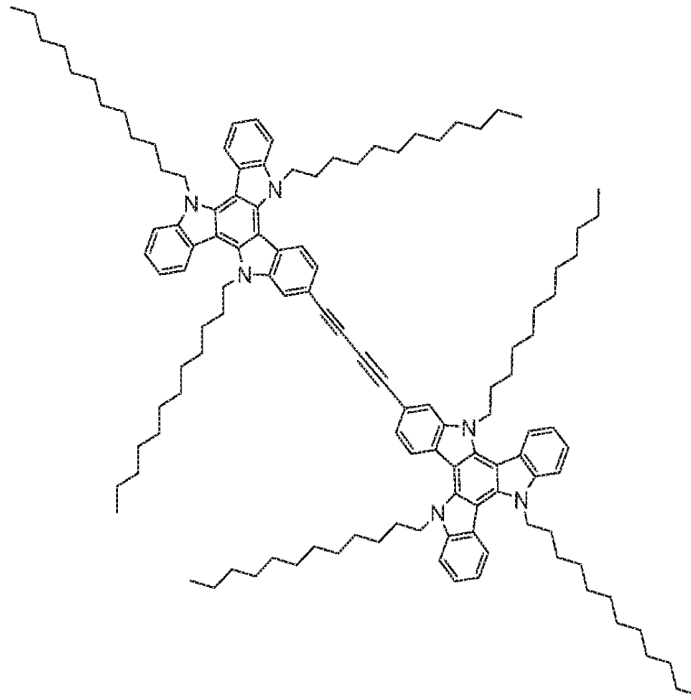
Los inventores han encontrado que un dímero de triazatruxeno consistente en dos subunidades de *N*-tridodeciltriaazatruxeno unidas a través de un puente de diacetileno  
20 (1,4-bis(5,10,15-tridodecil-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol-2-il)benceno) emite luz al ser iluminado con una lámpara de UV (365 nm) y sus propiedades de emisión varían ante la influencia de estímulos externos tales como presión, temperatura o vapores de disolvente. Estas transformaciones pueden ser revertidas, característica que lo hace idóneo para su uso como componente en tintas de impresión de seguridad  
25 o, simplemente, tintas de seguridad.

Las tintas de seguridad, también llamadas tintas antifalsificación, son tintas que evitan y previenen la falsificación y/o adulteración, además de que permiten identificar fácilmente el producto impreso. Estas tintas comprenden algún componente  
30 diferenciador o de seguridad que es el que proporciona las características distintivas a la tinta y que evitan su falsificación. Según el tipo de componente diferenciador que contengan, las tintas pueden ser fluorescentes, fosforescentes, fotocromicas, termocromicas, etc. Estas tintas se pueden imprimir en cualquier tipo de documento u objetos que precise de securización para evitar falsificaciones.

35

En un primer aspecto, la presente invención se refiere al uso del compuesto de fórmula

(I)



(I)

como componente de tinta de impresión de seguridad o tinta antifalsificación.

5

En particular, la invención se refiere al uso del compuesto de fórmula (I) como componente de tinta de seguridad para evitar o prevenir la falsificación y/o adulteración de documentos o productos.

10 El compuesto de fórmula (I) es un compuesto conocido que está descrito en la publicación siguiente: Ruiz, C.; López Navarrete, J. T.; Ruiz Delgado, M. C.; Gómez-Lor, B. Triindole-Bridge-Triindole Dimers as Models for Two Dimensional Microporous Polymers. *Org. Lett.* 2015, 17, 2258–2261.

15 Tal y como se puede observar en la estructura del compuesto de fórmula (I), todos los átomos de N están unidos a una cadena hidrocarbonada lineal de 12 carbonos (- (CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>).

En una realización preferida, el compuesto se usa en una tinta de seguridad que  
20 comprende además un disolvente orgánico y/o matriz polimérica en la que el compuesto de fórmula (I) se encuentra disperso.

En una realización preferida, el disolvente orgánico es seleccionado de éter,

diclorometano y tolueno.

En una realización preferida, la matriz polimérica comprende o consiste en policloruro de vinilo (PVC), polipropileno (PP) o polietileno (PE).

5

Opcionalmente, la tinta de seguridad en la que el compuesto de fórmula (I) es usado como componente, también puede contener estabilizadores de pH, tensioactivos, antiespumantes y/o disolventes adicionales utilizados convencionalmente en tintas para impresión.

10

En una realización preferida, el compuesto de fórmula (I) está en un porcentaje en peso entre 0,1% y un 10%, más preferiblemente entre un 0,1 y 2% y, aún más preferiblemente, entre 0,5% y 1% en la tinta de seguridad en la que dicho compuesto se usa como componente.

15

El disolvente y otros aditivos se pueden usar a niveles convencionales porque la cantidad del compuesto de fórmula (I) es tan baja que no perturba la función de estos componentes convencionales.

20

Otro aspecto de la invención se refiere a una tinta de seguridad, o tinta antifalsificación, adecuada para impresión de seguridad, que se caracteriza por comprender el compuesto de fórmula (I).

El compuesto de fórmula (I) presenta un comportamiento que se puede englobar en la categoría de agentes fluorescentes cuyas propiedades de emisión varían ante estímulos externos tales como la presión o temperatura. Al observarlo bajo luz UV emite en dos formas con distinto color (amarillo o naranja). Los dos colores diferentes derivan de distinto estado de agregación. El color amarillo procede de una fase líquido-cristalina mientras que el naranja corresponde a una fase amorfa. Es posible pasar de la fase que emite en amarillo a la naranja simplemente aplicando una ligera presión con una espátula o calentando en torno a 80°C.

30

Esta fácil transformación se debe probablemente a la baja barrera de rotación del conector diacetileno que une las dos unidades de triazatruxeno, y que permite el fácil giro del mismo ante leves estímulos, conduciendo a diferentes posiciones relativas entre

35

ambos y en consecuencia diferente grado de deslocalización electrónica intramolecular y distintas interacciones intermoleculares entre fluoróforos.

5 A la vista de las propiedades del compuesto de fórmula (I), la tinta de la presente invención es una tinta fluorescente mecano y termocrómica, ya que sus propiedades de emisión varían por estimulación mecánica (por ejemplo, mediante aplicación de presión) y térmica.

10 La tinta de seguridad puede comprender además un disolvente orgánico y/o matriz polimérica en la que el compuesto de fórmula (I) se encuentra disperso.

En una realización preferida, el disolvente orgánico es seleccionado de éter, diclorometano y tolueno.

15 Opcionalmente, la tinta de seguridad comprende estabilizadores de pH, tensioactivos, antiespumantes y disolventes adicionales utilizados convencionalmente en tintas para impresión.

20 En una realización preferida, la tinta de seguridad comprende el compuesto de fórmula (I) en un porcentaje en peso entre 0,1% y un 10%, más preferiblemente entre un 0,1 y un 2% y, aún más preferiblemente entre 0,5% y 1% en peso.

25 Además, las películas de este compuesto en su fase líquido-cristalina son iridiscentes cuando son iluminadas con luz visible y presentan un color diferente al ser observadas bajo diferentes ángulos (anaranjado cuando se visualiza normal a la lámina, es decir a 90° respecto a la superficie donde se encuentra impresa la tinta, o violeta cuando se gira 45°) lo que añadiría una ventaja adicional a este compuesto como componente de una tinta para securizar un objeto o documento, observando la variación de color que se produce simplemente al orientarlo en diferentes ángulos.

30 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 invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

35

## EJEMPLOS

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: Estudio del comportamiento del compuesto de fórmula (I) frente a la exposición a luz UV y luz visible en películas sobre vidrio polipropileno y papel.

El compuesto de fórmula (I) de la invención se ha realizado tal como se describe en la publicación Ruiz, C.; López Navarrete, J. T.; Ruiz Delgado, M. C.; Gómez-Lor, B. Triindole-Bridge-Triindole Dimers as Models for Two Dimensional Microporous Polymers. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2258–2261. Brevemente, el compuesto se sintetiza mediante una reacción de homoacoplamiento de Glaser de 2-etinil-*N*-trisdodeciltriazatruxeno disuelto en una mezcla 1:1 de piperidina:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> utilizando Cu<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O como catalizador, a temperatura ambiente (t.a.). A su vez el 2-etinil-*N*-trisdodeciltriazatruxeno se obtuvo por acoplamiento de Sonogashira del correspondiente *N*-trisdodeciltriazatruxeno monobromado con trimetilsilisacetileno (calentando a 110°C durante 12h en una mezcla 2:1 de diisopropilamina:THF y utilizando CuI y Pd(dppf)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como catalizadores), seguido de desprotección del grupo TMS con NaOH (t.a, 2h). El precursor monobromado se obtiene por bromación con NBS en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a t.a. seguido por separación en columna.

#### 1.1. Sobre vidrio

Sobre un soporte de vidrio se expandió una gota de una disolución del compuesto de fórmula (I) (2% en peso), en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> presionando con una cuchilla mientras se producía la evaporación del disolvente. Se obtuvo de esta forma una película del compuesto de fórmula (I) que emite en naranja al ser observada bajo una lámpara UV (365 nm). Esta película se transforma espontáneamente en el plazo aproximado de 1 hora en una película que emite en amarillo al ser observada bajo luz UV (365 nm). Este comportamiento se asocia a un diferente grado de cristalinidad tal como se pudo comprobar al visualizar la película en microscopio óptico con luz polarizada (Nikon Eclipse LV 100 POL) y mediante difracción de Rayos de polvo en un difractómetro Bruker D8 con un detector Sol-X, empleando radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.540 \text{ \AA}$ ). Así el análisis de la fase que emite en naranja no muestra ninguna birrefringencia al observarla entre polarizadores cruzados y su difractograma de Rayos X no muestra ningún máximo de difracción indicativo de una fase amorfa. En contraste, la fase que emite en amarillo

muestra una textura óptica indicativa de birrefringencia, mientras que su difractograma de polvo muestra a bajos ángulos un máximo de difracción intenso y agudo a ( $2\theta = 4,42^\circ$ ) y uno de menor intensidad a ( $2\theta = 8,91^\circ$ ) correspondiente a distancias de 19,96 y 9,92 Å respectivamente, sugerentes de una estructura lamelar y en la región de ángulos amplios (wide-angle) un máximo ancho y difuso que se puede asignar a las cadenas alquílicas desordenadas. La combinación de ambos experimentos sugiere que se trata de una fase líquido-cristalina columnar lamelar.

Esta transformación de fases se puede revertir al aplicar presión con una espátula o bien calentando a  $80^\circ\text{C}$  obteniéndose de nuevo la fase que emite en color naranja y de nuevo vuelve a revertir espontáneamente a la fase que emite en amarillo al cabo de un periodo de tiempo aproximado de una hora.

Además, las películas de este compuesto en su fase líquido-cristalina son iridiscentes al ser iluminadas con luz blanca de forma que su color varía en función del ángulo de visualización (presenta un color naranja cuando se visualiza normal a la lámina o violáceo cuando se gira  $45^\circ$ ). Este fenómeno le proporciona un mecanismo adicional de securizar un documento cuya autenticidad se puede comprobar simplemente observando el cambio de color que se produce al variar ligeramente su orientación.

20

### 1.2. Sobre lámina de polipropileno

Sobre una lámina de polipropileno (espesor  $70\ \mu\text{m}$ ) se expandió una gota de una disolución del compuesto de fórmula (I) (2% en peso), en éter etílico presionando con una cuchilla mientras se producía la evaporación del disolvente. Se obtuvo de esta forma una película del compuesto de fórmula (I) que emite en naranja al ser observada bajo una lámpara UV (365 nm) y que se transforma espontáneamente en el plazo aproximado de 3 horas en una película que emite en amarillo al ser observada bajo luz UV (365 nm), tal como se observó en el ejemplo anterior. Esta película tiene un comportamiento similar al observado en películas sobre vidrio (descrito en el punto 1.1), siendo posible inducir la transformación de fases acompañada con un cambio de color en la emisión al observarla bajo luz UV, al aplicar presión o temperatura sobre la misma. Asimismo, se puede comprobar que la fase que emite en amarillo posee las propiedades iridiscentes previamente descritas mostrando distinta coloración al observar la película desde distintos ángulos (a un ángulo de  $90^\circ$ , es decir, observando perpendicularmente a la superficie del papel donde se ha depositado el compuesto, y a un ángulo de  $45^\circ$ ).

35

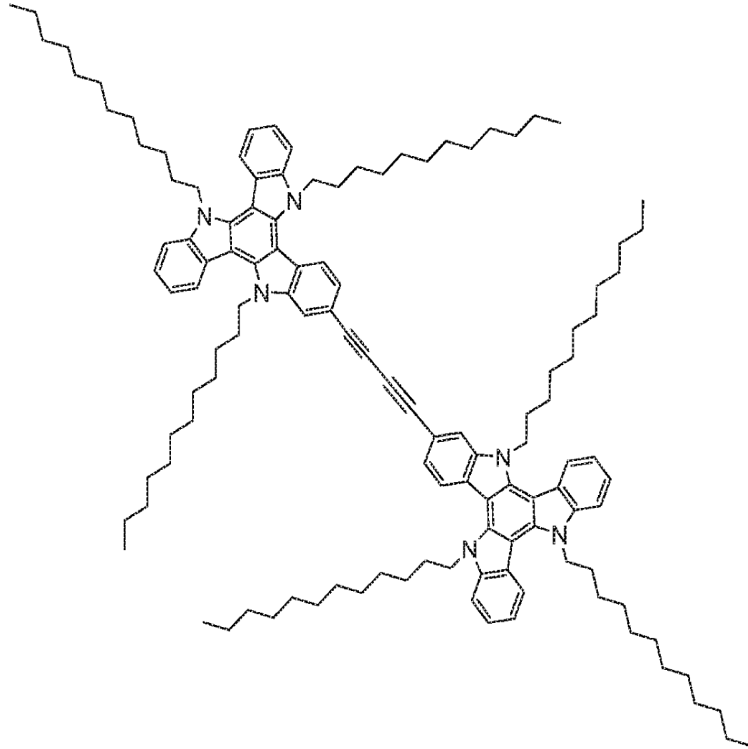


### 1.3. Sobre papel

Las películas sobre papel se han obtenido simplemente depositando una gota de una disolución del compuesto de fórmula (I) (0,5% en peso) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y en ellas se observa el mismo comportamiento termorreversible que el explicado en el punto anterior 1.1. En este caso, los autenticidad de los mensajes escritos con la misma se pueden comprobar observando la variación del color de la emisión que se produce al aplicar calor.

REIVINDICACIONES

1. Uso del compuesto de fórmula (I):



5

(I)

como componente de tintas de impresión de seguridad.

2. Uso, según reivindicación 1, donde el compuesto de fórmula (I) está en un porcentaje en peso de entre 0,1 y 10% en la tinta de impresión de seguridad.
- 10 3. Uso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la tinta de impresión de seguridad comprende un disolvente orgánico y/o una matriz polimérica.
4. Uso, según reivindicación 3, donde el disolvente orgánico es seleccionado de éter, diclorometano o tolueno.
- 15 5. Uso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para evitar o prevenir la falsificación y/o adulteración de documentos o productos.
- 20 6. Tinta para impresión de seguridad que comprende el compuesto de fórmula (I) descrito en la reivindicación 1.

7. Tinta para impresión, según reivindicación 6, donde el compuesto de fórmula (I) está en un porcentaje en peso de entre 0,1 y 10% en la tinta.
8. Tinta de impresión, según cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, que además  
5 comprende un disolvente orgánico y/o una matriz polimérica.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2022/070597

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**
**C09D11/50** (2014.01)

**B41M3/14** (2006.01)

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)

C09D, B41M

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, NPL, CAPLUS, XPESP, REGISTRY

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RUIZ, C. et al. Triindole-Bridge-Triindole Dimers as Models for Two Dimensional Microporous Polymers. Organic Letters, 20/04/2015, Vol. 17, pages 2258-2261, <DOI: 10.1021/acs.orglett.5b00900> See Scheme 1 compounds 7 and 6, Table 1 and figure 3.	1-8
A	JP 2001261680 A (RIKAGAKU KENKYUSHO) 26/09/2001, figure (I), paragraphs 0020 and 0022.	1
A	MAHMOUDI, C. et al. Regioisomers of organic semiconducting dumbbell-shaped molecules: synthesis and structure-properties relationship. European Journal Of Organic Chemistry, 18/05/2021, Vol. 22, pages 3170-3177, <DOI: 10.1002/ejoc.202100473> See Scheme 1 and Abstract.	1

 Further documents are listed in the continuation of Box C.

 See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. "E" earlier document but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means. "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"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 "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 "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 "&" document member of the same patent family
---	---

 Date of the actual completion of the international search  
 14/12/2022

 Date of mailing of the international search report  
 (15/12/2022)

Name and mailing address of the ISA/

 Authorized officer  
 B. de Luis Fernández

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

Telephone No. 91 3495451

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2022/070597

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ILLICACHI, L. A. et al. Azatruxene-Based, Dumbbell-Shaped, Donor-pi-Bridge-Donor Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. Chemistry - A European Journal, 01/07/2020, Vol. 26, N° 48, pages 11039-11047, <DOI: 10.1002/chem.202002115> See figure 1, abstract and conclusions.	1
A	SANG, M. et al. Multi-Substituted Triazatruxene-Functionalized Pyrene Derivatives as Efficient Organic Laser Gain Media. Rsc Advances, 05/01/2016, Vol. 6, pages 6266-6275, <DOI: 10.1039/C5RA25530A> See Scheme 1 and Abstract.	1
A	US 2006063037 A1 (KIM KONG K. ET AL.) 23/03/2006, formulas 1 and 2, paragraphs 0009 and 0014.	1
A	US 2014084273 A1 (NAKAYAMA TOMONORI ET AL.) 27/03/2014, formula G1 and paragraph 0001.	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2022/070597

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP2001261680 A	26.09.2001	JP3536053B B2	07.06.2004
-----			
US2006063037 A1	23.03.2006	TW200615262 A TWI298720B B JP2008513441 A JP4734333B B2 AT498001T T CN101901875 A US7452615 B2 KR20060051418 A KR100644819B B1 WO2006033538 A1 CN101023148 A CN101023148B B EP1805280 A1 EP1805280 A4	16.05.2006 11.07.2008 01.05.2008 27.07.2011 15.02.2011 01.12.2010 18.11.2008 19.05.2006 14.11.2006 30.03.2006 22.08.2007 12.09.2012 11.07.2007 02.09.2009
-----			
US2014084273 A1	27.03.2014	JP2019075567 A JP6670366B B2 US2017125705 A1 US10439150 B2 TW201415688 A TWI637543B B KR20150058189 A CN104641484 A CN104641484B B JP2014078703 A WO2014046221 A1 US9502666 B2	16.05.2019 18.03.2020 04.05.2017 08.10.2019 16.04.2014 01.10.2018 28.05.2015 20.05.2015 08.09.2017 01.05.2014 27.03.2014 22.11.2016
-----			

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2022/070597

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**C09D11/50** (2014.01)

**B41M3/14** (2006.01)

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)  
C09D, B41M

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, NPL, CAPLUS, XPESP, REGISTRY

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	RUIZ, C. et al. Triindole-Bridge-Triindole Dimers as Models for Two Dimensional Microporous Polymers. Organic Letters, 20/04/2015, Vol. 17, páginas 2258-2261, <DOI: 10.1021/acs.orglett.5b00900> Ver Esquema 1 compuestos 7 y 6, Tabla 1 y Figura 3.	1-8
A	JP 2001261680 A (RIKAGAKU KENKYUSHO) 26/09/2001, Figura (I), párrafos 0020 y 0022.	1
A	MAHMOUDI, C. et al. Regioisomers of organic semiconducting dumbbell-shaped molecules: synthesis and structure-properties relationship. European Journal Of Organic Chemistry, 18/05/2021, Vol. 22, páginas 3170-3177, <DOI: 10.1002/ejoc.202100473> Ver Esquema 1 y Resumen.	1

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

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>"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).</p> <p>"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>"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.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"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.</p> <p>"&amp;" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.  
14/12/2022

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.  
**15 de diciembre de 2022 (15/12/2022)**

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  
B. de Luis Fernández  
Nº de teléfono 91 3495451

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº  
PCT/ES2022/070597

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	<p>ILLICACHI, L. A. et al. Azatruxene-Based, Dumbbell-Shaped, Donor-<math>\pi</math>-Bridge-Donor Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. <i>Chemistry - A European Journal</i>, 01/07/2020, Vol. 26, Nº 48, páginas 11039-11047, &lt;DOI: 10.1002/chem.202002115&gt; Ver Figura 1, resumen y conclusiones.</p>	1
A	<p>SANG, M. et al. Multi-Substituted Triazatruxene-Functionalized Pyrene Derivatives as Efficient Organic Laser Gain Media. <i>Rsc Advances</i>, 05/01/2016, Vol. 6, páginas 6266-6275, &lt;DOI: 10.1039/C5RA25530A&gt; Ver Esquema 1 y Resumen.</p>	1
A	<p>US 2006063037 A1 (KIM KONG K. ET AL.) 23/03/2006, fórmulas 1 y 2, párrafos 0009 y 0014.</p>	1
A	<p>US 2014084273 A1 (NAKAYAMA TOMONORI ET AL.) 27/03/2014, Fórmula G1 y párrafo 0001.</p>	1



# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2022/070597

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
JP2001261680 A	26.09.2001	JP3536053B B2	07.06.2004
-----	-----	-----	-----
US2006063037 A1	23.03.2006	TW200615262 A TWI298720B B JP2008513441 A JP4734333B B2 AT498001T T CN101901875 A US7452615 B2 KR20060051418 A KR100644819B B1 WO2006033538 A1 CN101023148 A CN101023148B B EP1805280 A1 EP1805280 A4	16.05.2006 11.07.2008 01.05.2008 27.07.2011 15.02.2011 01.12.2010 18.11.2008 19.05.2006 14.11.2006 30.03.2006 22.08.2007 12.09.2012 11.07.2007 02.09.2009
-----	-----	-----	-----
US2014084273 A1	27.03.2014	JP2019075567 A JP6670366B B2 US2017125705 A1 US10439150 B2 TW201415688 A TWI637543B B KR20150058189 A CN104641484 A CN104641484B B JP2014078703 A WO2014046221 A1 US9502666 B2	16.05.2019 18.03.2020 04.05.2017 08.10.2019 16.04.2014 01.10.2018 28.05.2015 20.05.2015 08.09.2017 01.05.2014 27.03.2014 22.11.2016
-----	-----	-----	-----