

(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
10 de Junio de 2004 (10.06.2004)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2004/048445 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: **C08G 83/00**,
C08L 101/00, H01L 51/20

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2003/000593

(22) Fecha de presentación internacional:
25 de Noviembre de 2003 (25.11.2003)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200202779
25 de Noviembre de 2002 (25.11.2002) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA
[ES/ES]; Sila Durán, CTT, Edif. I1 y I2, Camino de Vera
s/n, E-46022 Valencia (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **MAR-
QUEZ LINARES, Francisco, Manuel** [ES/ES]; CTT-

Universidad Politécnica de Valencia, Edif. I1 y I2, Camino
de Vera s/n, E-46022 Valencia (ES). **SABATER PICÓ,
María, José** [ES/ES]; CTT-Universidad Politécnica de
Valencia, Edif. I1 y I2, Camino de Vera s/n, E-46022
Valencia (ES). **ZICOVICH-WILSON, Claudio** [ES/ES];
CTT- Universidad Politécnica de Valencia, Edif. I1 y I2,
Camino de Vera s/n, E-46022 Valencia (ES).

(74) Mandatario: **DURAN ORTEGA, Sila**; CTT- Universi-
dad Politécnica de Valencia, Edif. I1 y I2, Camino de Vera
s/n, E-46022 Valencia (ES).

(81) Estados designados (nacional): JP, US.

(84) Estados designados (regional): patente europea (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Publicada:
— con informe de búsqueda internacional

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección
"Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al
principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: DENDRIMER-TYPE MACROMOLECULAR STRUCTURE COMPRISING AN ENCAPSULATED DYE AND AP-
PLICATIONS

(54) Título: ESTRUCTURA MACROMOLECULAR DE NATURALEZA DENDRÍMERA QUE COMPRENDE UN
COLORANTE ENCAPSULADO Y APLICACIONES

(57) Abstract: The invention relates to a dendrimer-type macromolecular structure comprising a dendrimer with at least one dye encapsulated therein. The aforementioned macromolecular structures can be used in laser technology in order to alter the emission range of a dye, thereby altering the polarity of the solvent. The invention is suitable for use in laser technology and, in particular, with dye lasers.

(57) Resumen: La invención estructura macromolecular de naturaleza dendrímica comprende un dendrímero y, al menos, un colo-
rante encapsulado dentro de dicho dendrímero. Mediante el empleo de dichas estructuras macromoleculares en tecnología láser es
posible modificar el intervalo de emisión de un colorante modificando la polaridad del disolvente. De aplicación en tecnología láser,
en particular, láseres de colorantes.



WO 2004/048445 A1

ESTRUCTURA MACROMOLECULAR DE NATURALEZA DENDRÍMERA QUE COMPRENDE UN COLORANTE ENCAPSULADO Y APLICACIONES

CAMPO DE LA INVENCION

5 La invención se relaciona con una estructura macromolecular de naturaleza dendrímica constituida por un dendrímero y, al menos, un colorante encapsulado dentro de dicho dendrímero, y a sus aplicaciones, por ejemplo, en láseres de colorante.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Un láser de colorante es un dispositivo formado por (i) un medio activo, constituido por una solución de un colorante orgánico disuelta en un disolvente orgánico, por ejemplo, un alcohol, o acuoso; (ii) una cavidad óptica, en la que se coloca el medio activo, que habitualmente comprende un espejo opaco y otro semitransparente, parcialmente transmisor de la emisión láser de salida; y (iii) una fuente de energía para el bombeo fotónico, de
15 localización externa a la cavidad óptica, con el fin de bombear el medio activo para provocar que los átomos pasen de su estado de energía inicial a un estado excitado. Los colorantes orgánicos habitualmente utilizados en los láseres de colorante son compuestos orgánicos, fluorescentes, relativamente grandes, que contienen un elevado número de estructuras cíclicas, por ejemplo, Rosa de Bengala, Rojo Congo o Rhodamina B.

20 El láser de colorante permite convertir la radiación electromagnética de una longitud de onda determinada en otra longitud de onda sintonizable en una región específica del espectro, determinada por el material colorante, de manera que el colorante se elige en función de la longitud de onda de la emisión que se desea obtener.

 Los láseres de colorante presentan numerosas aplicaciones en distintos sectores
25 técnicos. En medicina se utilizan, por ejemplo, en tratamientos de lesiones dermatológicas, vasculares o pigmentadas, en el tratamiento de tumores que tienen una longitud de onda de absorción específica, en terapia fotodinámica (PDT) y en la destrucción de cálculos renales mediante las ondas de choque generadas por pulsos cortos.

 El empleo de láseres de colorante presenta numerosas ventajas, entre las que se
30 encuentra el hecho de que la preparación del medio activo, al tratarse de un medio líquido, carece de las dificultades propias de la preparación de un sólido homogéneo perfecto, sin

defectos. No obstante, también presentan importantes limitaciones. La principal limitación de los láseres de colorante conocidos y comercializados en la actualidad radica en que el empleo de un colorante concreto, por ejemplo, Rhodamina B, proporciona un margen muy reducido de longitud de onda de emisión láser. Esta longitud de onda de emisión, obtenida mediante el empleo de ese colorante, no se puede alterar por efecto del disolvente, por lo que si se desea obtener una emisión láser en un intervalo distinto de longitud de onda es necesario cambiar el colorante y/o emplear elementos ópticos muy costosos, por ejemplo, mezcladores de frecuencias a la salida del láser.

Por otra parte, los dendrímeros son macromoléculas tridimensionales de construcción arborescente, desarrolladas a mediados de los años ochenta (de Brabander-van der Berg, E.M.M.; Meijer, E. W.. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, 32:1308; Jansen, J. F. G. A., de Brabander-van der Berg, E.M.M., Meijer, E. W., *Science*, 1994, 266:1226), ampliamente utilizados en numerosos sectores, por ejemplo, en la elaboración de catalizadores (Zhao, M., et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120:4877; Balogh, L. & Tomalia, D.A., *Aldrichimica Acta* 1998, 120:7355), modificadores de la reología (de Brabender, E.M.M. et al., *Polymer News* 1997, 22:6), sistemas de transporte y liberación de fármacos (Wilbur, D.S.; et al., *Bioconjugate Chem.*, 1998, 9:813), etc.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Un objetivo de esta invención radica en proporcionar un procedimiento alternativo para modular la frecuencia de emisión de un colorante empleado en un láser de colorante.

Este objetivo puede alcanzarse mediante el empleo de unas estructuras macromoleculares de naturaleza dendrímica que contienen un colorante encapsulado en su interior que, cuando se utilizan en láseres de colorante, como componentes del medio activo en presencia de un disolvente, pueden producir una emisión láser en un amplio intervalo de longitudes de onda, sin necesidad de tener que sustituir el colorante por otro colorante sino simplemente modificando la polaridad del disolvente en el que se encuentra dicha estructura macromolecular de naturaleza dendrímica que contiene el colorante encapsulado en su interior. De este modo, la polaridad del disolvente en el que se encuentra dicha estructura macromolecular es el factor que va a modular la longitud de onda de la emisión láser y no el cambio de colorante.

Un procedimiento como el desarrollado por la presente invención permite modular, de manera sencilla y fiable, la frecuencia de emisión de colorantes utilizados en láseres de colorante.

Por tanto, en un aspecto, la invención se relaciona con una estructura macromolecular de naturaleza dendrímica constituida por un dendrímero y, al menos, un colorante encapsulado en el interior de dicho dendrímero.

En otro aspecto, la invención se relaciona con una composición que comprende dicha estructura macromolecular de naturaleza dendrímica y un disolvente.

En otro aspecto, la invención se relaciona con un procedimiento para modular la frecuencia de emisión de un colorante empleado en un láser de colorante que comprende el empleo de una composición que comprende dicha estructura macromolecular de naturaleza dendrímica y un disolvente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 es una gráfica que representa la fluorescencia del colorante Rosa de Bengala en disolución (sin estar encapsulado en ningún dendrímero), a una concentración aproximada 10^{-6} M, en disolventes con distinta polaridad: etanol, diclorometano y benceno.

La Figura 2 es una gráfica que representa la fluorescencia del colorante Rosa de Bengala encapsulado en un dendrímero de polipropilenimina de quinta generación, a una concentración aproximada de 10^{-6} M, en disolventes con distinta polaridad: etanol, diclorometano y pentano.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

En un aspecto, la invención se relaciona con una estructura macromolecular de naturaleza dendrímica, en adelante estructura macromolecular de la invención, que comprende un dendrímero y un colorante encapsulado en el interior de dicho dendrímero.

Los dendrímeros son macromoléculas tridimensionales de construcción arborescente constituidos por (i) un núcleo central, (ii) una estructura dendrítica interior (ramas), y (iii) una superficie exterior (grupos terminales). Estas macromoléculas están construidas por unidades de repetición denominadas "ramas", en capas de crecimiento concéntricas que rodean al

núcleo central, y terminadas por unos grupos terminales. A cada capa de crecimiento se le denomina "generación". Se han descrito más de 50 familias de composiciones diferentes con más de 200 grupos terminales diferentes (Dvornic, P.R. et al., Polymer Prepr. 1999, 40:408). Una revisión sobre los dendrímeros ha sido elaborada por Tomalia, D.A. (Tomalia, D.A., Aldrichimica Acta 1993, 26:91).

Como dendrímero constituyente de la estructura macromolecular de la invención puede utilizarse cualquier dendrímero apropiado, en particular, dendrímeros aptos para tecnología láser, es decir, que no interfieren en procesos de emisión láser. Existen dendrímeros comercialmente disponibles, suministrados por distintos fabricantes (Aldrich, DSM, etc.) que se diferencian en el núcleo, las ramas, el número de generaciones y/o los grupos terminales, que pueden ser utilizados para la puesta en práctica de la presente invención. No obstante, en una realización particular, dicho dendrímero es un dendrímero de una polialquilamina, tal como un dendrímero de polipropilenimina [poli(1,3-trimetilenimina)].

El número de capas de ramas (generación) del dendrímero a utilizar en la presente invención puede variar dentro de un amplio intervalo. Sin embargo, en una realización particular, el dendrímero es un dendrímero de cuarta o quinta generación.

El grupo terminal presente en el dendrímero constituyente de la estructura macromolecular de la invención puede ser cualquier grupo con capacidad para cerrar la estructura y evitar que el colorante encapsulado salga al exterior de la misma. Por tanto, prácticamente cualquier grupo capaz de impedir la salida del colorante encapsulado en el dendrímero sería apropiado para los fines de la presente invención. No obstante, en una realización particular, dicho grupo terminal es un grupo derivado de un aminoácido, natural o sintético, tal como un aminoácido con restos aromáticos, por ejemplo, fenilalanina, tirosina, etc., un derivado de un aminoácido, por ejemplo, un éster derivado del aminoácido L-fenilalanina, tal como, por ejemplo, el éster N-tBOC-L-fenilalanina hidroxisuccinimida, etc.; o un compuesto voluminoso capaz de reaccionar con un grupo amino, por ejemplo, un ácido, un cloruro de ácido, un aldehído, etc.

En una realización particular, el dendrímero constituyente de la estructura macromolecular de la invención es un dendrímero de polipropilenimina, de quinta generación, con grupos fenilo terminales procedentes de un derivado de fenilalanina que

confieren a la estructura macromolecular de la invención una disposición a modo de coraza que impide la salida del colorante al exterior de dicha estructura.

La estructura macromolecular de la invención puede contener uno o más colorantes. La presencia de dos o más colorantes distintos en el mismo dendrímero puede dar lugar a procesos de transferencia de carga y a otros procesos fotoquímicos que también pueden ser modulados por efecto de confinamiento cuántico. Por tanto, en una realización particular, la estructura macromolecular de la invención contiene un único colorante, mientras que en otra realización particular, dicha estructura macromolecular contiene una mezcla de dos, tres o más colorantes diferentes. Prácticamente cualquier colorante puede ser utilizado en las estructuras macromoleculares de la invención. Preferentemente, el colorante o colorantes encapsulados en las estructuras macromoleculares de la invención es un colorante o mezcla de colorantes del tipo utilizado en los láseres de colorante. En una realización particular, dicho colorante se selecciona entre Rosa de Bengala, Rojo Congo, Rhodamina B y sus mezclas.

La relación molar dendrímero/colorante existente en la estructura macromolecular de la invención puede variar dentro de un amplio intervalo dependiendo, entre otros factores, del tamaño de la molécula de colorante y del tamaño (volumen) de la cavidad del dendrímero. En una realización particular, cuando el dendrímero es un dendrímero de polipropilenimina de quinta generación y el colorante es Rosa de Bengala, Rojo Congo o Rhodamina B, la relación molar dendrímero/colorante está comprendida entre 2 y 6, preferentemente 4. No obstante, si se emplean colorantes de dimensiones más pequeñas que las de los colorantes previamente mencionados o si se emplean dendrímeros que generan unas cavidades internas más grandes que las de dicho dendrímero de polipropilenimina de quinta generación, la relación molar dendrímero/colorante variará en un amplio intervalo, en el que realmente no se pueden establecer unos límites definidos.

Dentro de la estructura macromolecular de la invención, las interacciones existentes entre el dendrímero y el colorante son de naturaleza no enlazante (tipo van der Waals).

La estructura macromolecular de la invención puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende poner en contacto el dendrímero y el colorante, en presencia de un disolvente y una base, y, posteriormente, añadir un compuesto que proporciona los grupos terminales. Finalmente, el disolvente se retira por métodos convencionales para

obtener la estructura macromolecular de la invención. Prácticamente cualquier disolvente en el que el dendrímero y el colorante sean solubles, o al menos, dispersables, puede ser utilizado para la realización de dicho procedimiento. En una realización particular, dicho disolvente es un disolvente halogenado, por ejemplo, diclorometano. Como base puede utilizarse cualquier base apropiada, generalmente una base orgánica, tal como una amina, preferentemente, una amina terciaria, por ejemplo, trietilamina, etc., o una amina cíclica, por ejemplo, piridina, etc. Las cantidades de dendrímero y colorante se ajustan en función de la relación molar dendrímero/colorante que se desea obtener teniendo en cuenta las características de ambos productos.

La mezcla del dendrímero y el colorante, en presencia del disolvente y la base, se mantiene a una temperatura y durante un periodo de tiempo apropiados para permitir la encapsulación del colorante en el dendrímero. La temperatura puede variar dentro de un amplio intervalo; no obstante, en general, la temperatura elegida dependerá del disolvente empleado y de la estabilidad térmica del colorante a incorporar en el dendrímero. En una realización particular, la obtención de la estructura macromolecular de la invención se realiza a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y la temperatura de ebullición del disolvente. A mayor temperatura, la relación molar dendrímero/colorante puede verse incrementada. En el Ejemplo 1 se describe la preparación de unas estructuras macromoleculares que comprenden dendrímeros de polipropilenimina de quinta generación, que encapsulan distintos colorantes, y que poseen grupos fenilo terminales que constituyen una especie de coraza que imposibilita completamente el flujo de materia entre ambos lados de la misma.

En otro aspecto, la invención se relaciona con una composición que comprende una estructura macromolecular de la invención y un disolvente. Virtualmente cualquier disolvente en el que la estructura macromolecular de la invención sea soluble o, al menos, dispersable, puede ser utilizado en la elaboración de la composición proporcionada por esta invención. En una realización particular, dicho disolvente se selecciona entre un disolvente polar, un disolvente apolar y sus mezclas. En una realización concreta de esta invención, dicho disolvente se selecciona entre agua, un hidrocarburo, opcionalmente halogenado, por ejemplo, un hidrocarburo alifático o aromático, opcionalmente halogenados, tal como pentano, diclorometano, benceno, etc.; un alcohol, tal como, methanol, etanol, etc.; y sus

mezclas. Como se describirá de forma detallada más adelante, la polaridad del disolvente influye significativamente en el grado de confinamiento del colorante en el interior del dendrímero y, por tanto, permite variar la frecuencia de emisión del colorante, lo cual tiene importantes implicaciones en el sector de la tecnología láser, entre otros. De hecho, la posibilidad de obtener polaridades controladas mediante mezclas de disolventes introduce un valor añadido extraordinario a esta invención, pues se pueden preparar disoluciones de un determinado colorante en una mezcla adecuada de disolventes para obtener una emisión láser a una longitud de onda exacta.

Las moléculas de colorante alojadas en el interior del dendrímero constituyente de la estructura macromolecular de la invención pueden experimentar cambios importantes debido al disolvente en el que se encuentra el sistema colorante-dendrímero. En la estructura macromolecular de la invención, el efecto de un disolvente apolar, por ejemplo, benceno, rinde una asociación de estructuras macromoleculares de la invención además de una compresión de la estructura de cada una de tales estructuras macromoleculares. Esta situación es completamente reversible cuando el disolvente empleado es de naturaleza más polar, por ejemplo, etanol, diclorometano, etc. Esta compresión implica una reducción notable del espacio en el que se encuentran las moléculas de colorante dentro del dendrímero, dando lugar a la aparición de efectos de confinamiento cuántico de su estructura electrónica. Estos efectos han sido descritos experimentalmente en moléculas orgánicas incorporadas en materiales zeolíticos de dimensiones reducidas (Márquez, F.; García, H.; Palomares, E.; Fernández, L.; Corma, A. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 6520-6521; Márquez, F.; Martí, V.; Palomares, E.; García, H.; Adam, W. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 7264-7265). La reducción del espacio en el que se alojan las moléculas de colorante implica cambios importantes en éstas debido a las interacciones presentes entre ellas y la cavidad del dendrímero en la que se hospedan. Cuando estas interacciones son suficientemente fuertes, por ejemplo, cuando las dimensiones (tamaño) de la molécula de colorante están próximas a las de la cavidad del dendrímero, se observan alteraciones en los orbitales moleculares del huésped (molécula de colorante) dando lugar a cambios notables en las propiedades de emisión de éste. Concretamente, los cambios observados consisten en una disminución del gap HOMO-LUMO de las moléculas de colorante, lo que se traduce en una reducción de la energía de excitación $S_0 \rightarrow S_1^*$. Esta reducción del "gap" (diferencia de energía entre los

estados S_0 y S_1^*) implica una menor energía de excitación, y, por lo tanto, un desplazamiento batocrómico (hacia menor energía) de las frecuencias de emisión. Esta interpretación de los resultados espectroscópicos de moléculas confinadas está sólidamente fundamentada sobre predicciones teóricas realizadas hace ya varios años (Zicovich-Wilson, C. M.; Viruela, P.; Corma, A., J. Phys. Chem. 1994, 98, 10863-10870) y recientes simulaciones computacionales (Márquez, F.; Zicovich-Wilson, C. M.; Corma, A.; Palomares, E.; García H. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 9973). En condiciones de confinamiento extremo, el desplazamiento observado puede llegar a ser muy importante (superior incluso a varias decenas de nanómetros). Este desplazamiento claramente va a depender del tipo de disolvente en el que se encuentra la estructura macromolecular de la invención [sistema dendrímero/colorante]. Dependiendo de la polaridad del disolvente se puede variar a voluntad el grado de confinamiento del colorante y, por tanto, la frecuencia de emisión de éste.

Por tanto, mediante el empleo de las estructuras macromoleculares de la invención, que comprenden colorantes confinados en dendrímeros, en aplicaciones de tecnología láser, ya no es necesario cambiar el colorante del láser para trabajar en un determinado intervalo de frecuencias. Si el intervalo de trabajo necesario se encuentra muy alejado del intervalo normal de uso del colorante, simplemente cambiando la polaridad del disolvente empleado es posible modificar el intervalo de emisión sin necesidad de emplear colorantes distintos para cada intervalo de frecuencias.

Los láseres de colorante convencionales requieren la preparación de una disolución del colorante en un disolvente apropiado, por ejemplo, agua, metanol, etanol, etc.. Cuando el colorante es excitado, emite una radiación láser en un determinado intervalo, muy estrecho, de frecuencias que depende exclusivamente del tipo de colorante. Si se necesita otra frecuencia distinta a la producida por esa disolución, se tiene que recurrir al empleo de otro colorante diferente (en disolución). Sin embargo, mediante el empleo de las estructuras macromoleculares de la presente invención, con un único colorante, incorporado en un dendrímero, se puede obtener una radiación láser en un amplio intervalo de frecuencias sin más que modificando el disolvente (en concreto, la polaridad del disolvente) y sin necesidad de tener que sustituir el colorante, lo cual constituye una ventaja importante. Además, la posibilidad de obtener polaridades controladas mediante mezclas de disolventes (polares/apolares) introduce un valor añadido extraordinario a esta invención, pues se pueden

preparar disoluciones de un determinado colorante en una mezcla adecuada de disolventes para obtener una emisión láser a una longitud de onda exacta.

El Ejemplo 2 ilustra la aplicación de lo expuesto anteriormente para el caso del colorante Rosa de Bengala incorporado en un dendrímero de polipropilenimina de quinta
5 generación. Resultados similares a los anteriormente descritos, incluso con efectos mucho más acusados, han sido obtenidos con otros colorantes como Rojo Congo o Rhodamina B.

En otro aspecto, la invención se relaciona con un procedimiento para modular la frecuencia de emisión de un colorante empleado en un láser de colorante que comprende el empleo de la composición proporcionada por la presente invención que comprende una
10 estructura macromolecular de la invención y un disolvente. La polaridad del disolvente puede establecerse de modo que al bombear dicha composición con una fuente de radiación se obtenga una emisión láser en un amplio intervalo de frecuencias. De esta manera, es posible modular la frecuencia de emisión de un colorante empleado en láseres de colorante sin más que modificando la polaridad del disolvente, por ejemplo, cambiando un disolvente por otro
15 o añadiendo un disolvente o mezcla de disolventes de distintas polaridades, pero sin tener que sustituir el colorante, lo que permite ampliar el campo de utilización de tales colorantes para láseres de colorantes.

La posibilidad de modificar la polaridad del disolvente en modo continuo, mediante mezclas, permite la construcción de dispositivos de modulación de las frecuencias láser de
20 gran precisión. Por tanto, la invención también se relaciona con un dispositivo de modulación de frecuencias láser que comprende el empleo de estructuras macromoleculares de la invención. Dichos dispositivos pueden ir destinados a cualquier aplicación que requiera el control de la longitud de onda de emisión láser.

25

EJEMPLOS

En los siguientes ejemplos se describe la preparación de diversas estructuras macromoleculares de la invención compuestas por dendrímeros de quinta generación que incorporan distintos colorantes (Rosa de Bengala, Rojo Congo y Rodamina B) [Ejemplo 1], así como las características del dendrímero de quinta generación en presencia de Rosa de
30 Bengala [Ejemplo 2].

El dendrímero tipo polipropilenimina de partida, así como los colorantes utilizados fueron obtenidos a partir de fuentes comerciales (DSM). El éster derivado del aminoácido L-fenilalanina (éster N-tBOC-L-fenilalanina hidroxisuccinimida) se preparó siguiendo procedimientos sintéticos generales. (Vogel's, Textbook of Practical Organic Chemistry, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, pag 784)

EJEMPLO 1

Para la preparación de la caja dendrítica conteniendo el colorante (Rosa de Bengala, Rojo Congo o Rodamina B) encapsulado se procedió de la manera que se indica a continuación.

Se prepararon 50 ml de una solución de diclorometano conteniendo 10 ml de trietilamina, el colorante a incorporar (360 mg de Rosa de Bengala, 246 mg de Rojo Congo o 169 mg de Rodamina B) y 500 mg del dendrímero tipo polipropilenimina de quinta generación. La solución se agitó durante una noche a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 1,61 g del éster N-tBOC-L-fenilalanina hidroxisuccinimida y se dejó agitando a temperatura ambiente durante 24 horas. La solución se lavó con agua (3 x 300ml) y con una solución saturada de Na_2CO_3 . La fase orgánica se secó con MgSO_4 y se rotavaporó el disolvente para finalmente obtener la caja dendrítica conteniendo el colorante encapsulado. La caja dendrítica se purificó mediante diálisis hasta que no se detectó colorante libre por HPLC.

El dendrímero de quinta generación resultante del proceso de síntesis consta de ramificaciones de propilenimina terminales que, en la quinta generación, terminan en anillos de benceno (grupos fenilo). Esta última generación del dendrímero, con grupos terminales bencénicos, confiere a la molécula una estructura a modo de coraza que imposibilita completamente el flujo de materia entre ambos lados de ésta. El número de moléculas de colorante (Rosa de Bengala) incorporado en el dendrímero de quinta generación es de 4.

EJEMPLO 2

Se realizó este ejemplo para evaluar el diferente comportamiento del colorante cuando se encuentra libre en disolución y cuando está incorporado en un dendrímero. Para ello, se analizó la fluorescencia del colorante Rosa de Bengala libre (en disolución), a una

concentración aproximada 10^{-6} M, en disolventes con distinta polaridad: etanol, diclorometano y benceno, así como la fluorescencia de dicho colorante encapsulado en un dendrímero de polipropilenimina de quinta generación, tal como el obtenido en el Ejemplo 1, a una concentración aproximada de la estructura macromolecular 10^{-6} M, en disolventes con distinta polaridad: etanol, diclorometano y pentano.

Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 1 y 2. Tal como se observa en dichas figuras, el comportamiento del colorante es claramente diferente cuando se encuentra en disolución o cuando está incorporado en el dendrímero. La fluorescencia del colorante en disolución presenta muy pocas variaciones con la polaridad del disolvente (Figura 1). Sin embargo, cuando este colorante se incorpora en el interior de las cavidades del dendrímero, el efecto del disolvente llega a ser muy importante en algunos casos (Figura 2). Así, en un medio muy apolar, tal como el pentano, el espectro de fluorescencia experimenta un desplazamiento batocrómico de 37 nm respecto a la fluorescencia observada en etanol. Este desplazamiento de la fluorescencia puede ser claramente modulado en función de la polaridad del disolvente elegido. De la misma forma que la fluorescencia (emisión espontánea) experimenta esta variación con la polaridad del disolvente, también la emisión láser (emisión estimulada) experimenta estos mismos cambios de frecuencia. Los parámetros de los que depende la variación de la frecuencia de emisión son función del grado de confinamiento del colorante incorporado en el dendrímero y de la polaridad del disolvente empleado. Ambos factores pueden ser modificados a voluntad y de esta forma, una única estructura macromolecular [colorante-dendrímero] puede ser empleado para abarcar un intervalo más amplio de frecuencias de emisión láser. Por otro lado, la posibilidad de modificar la polaridad del disolvente en modo continuo, mediante mezclas, permite la construcción de dispositivos de modulación de las frecuencias láser de gran precisión.

Resultados similares a los anteriormente descritos, incluso con efectos mucho más acusados, han sido obtenidos con otros colorantes como Rojo Congo o Rodamina B.

REIVINDICACIONES

1. Una estructura macromolecular de naturaleza dendrímica que comprende un
5 dendrímero y, al menos, un colorante encapsulado en el interior de dicho dendrímero.

2. Estructura macromolecular según la reivindicación 1, en la que dicho dendrímero
es un dendrímero de polialquilamina.

10 3. Estructura macromolecular según la reivindicación 2, en la que dicho dendrímero
es un dendrímero de polipropilenimina.

4. Estructura macromolecular según la reivindicación 1, en la que dicho dendrímero
se selecciona entre un dendrímero de cuarta generación y un dendrímero de quinta
15 generación.

5. Estructura macromolecular según la reivindicación 1, en la que dicho dendrímero
comprende grupos terminales con capacidad para cerrar la estructura y evitar que el colorante
encapsulado salga al exterior del dendrímero.

20 6. Estructura macromolecular según la reivindicación 5, en la que dichos grupos
terminales se seleccionan entre restos de aminoácidos, restos de derivados de aminoácidos, y
restos de compuestos voluminosos con grupos funcionales capaces de reaccionar con grupos
amina.

25 7. Estructura macromolecular según la reivindicación 1, en la que dicho colorante es
un colorante del tipo utilizado en los láseres de colorante.

8. Estructura macromolecular según la reivindicación 1, en la que dicho dendrímero
30 comprende un colorante.

9. Estructura macromolecular según la reivindicación 1, en la que dicho dendrímero comprende una mezcla de dos, tres o más colorantes.

10. Estructura macromolecular según la reivindicación 1, en la que dicho colorante se
5 selecciona entre Rosa de Bengala, Rojo Congo, Rhodamina B y sus mezclas.

11. Estructura macromolecular según la reivindicación 1, en la que la relación molar dendrímero/colorante está comprendida entre 2 y 6.

10 12. Una composición que comprende una estructura macromolecular de naturaleza dendrímica que comprende un dendrímero y un colorante encapsulado en el interior de dicho dendrímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, y un disolvente.

15 13. Una composición según la reivindicación 12, en el que dicho disolvente se selecciona entre un disolvente polar, un disolvente apolar y sus mezclas.

14. Composición según la reivindicación 13, en el que dicho disolvente se selecciona entre agua, pentano, benceno, diclorometano, metanol, etanol y sus mezclas.

20 15. Un procedimiento para modular la frecuencia de emisión de un colorante empleado en un láser de colorante, que comprende el empleo de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14.

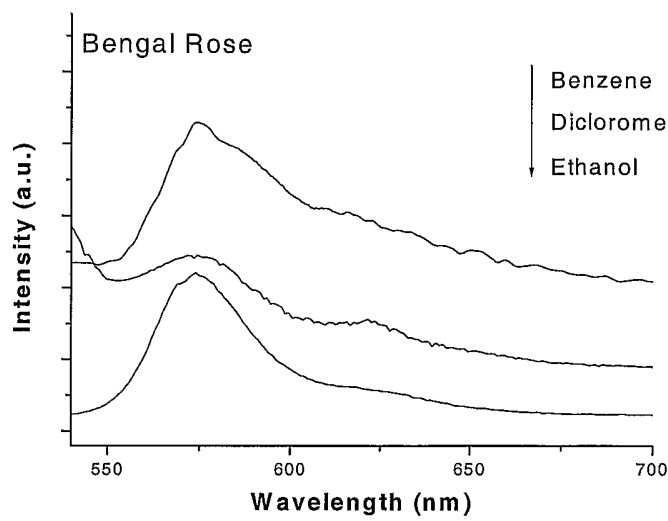


Figura 1

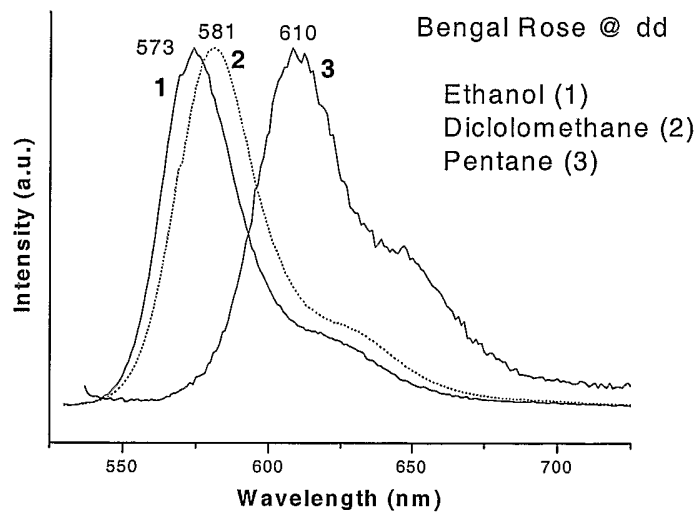


Figura 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ ES 2003/000593

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G 83/00 C08L 101/00 H01L 51/20

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)

IPC 7 C08G, C08L, 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, WPI, XPESP, INSPEC, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	OTOMO, A. et al. Remarkable optical properties of dendrimers for laser applications. PROCEEDINGS OF THE SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING. 2001. Vol. 4461, pages 180-187. The whole document.	1-10 15
X	BALZANI, V. et al. Fluorescent quests hosted in fluorescent dendrimers. TETRAHEDRON. January 2002. Vol. 58, pages 629-637. The whole document.	1-5,8,10 12-14
X A	OTOMO, A. et al. Stimulated emission in dendrimer doped polymer waveguides. THIN SOLID FILMS. August 2001. Vol. 393, pages 278-283. The whole document.	1-3,5-8,10 15
X A	YOKO YAMA, S. et al. Spatial photon confinement and super-radiation from dye cored dendrimer. THIN SOLID FILMS. August 2001. Vol. 393, pages 124-128. The whole document.	1,5,7,8,10 15

☒ 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 such 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

18 February 2004 (18. 02. 2004)

Date of mailing of the international search report

05 March 2004 (05. 03. 2004)

Name and mailing address of the ISA/

S.P.T.O.

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2003/000593

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 1999/021935 A1 (Samuel I. et al.) 6.05.1999 page 4, lines 1-32, page 6, lines 1-21; page 7, lines 14-26.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ ES 2003/000593

Patent document cited in search report	Publication date	Patent familiy member(s)	Publication date
WO 1999/021935 A1	06.05.1999	AU 9551598 A	17.05.1999
		EP 1027398 A1	16.08.2000
		CN 1277624 A	20.12.2000
		KR 2001031376 A	16.04.2001
		JP 2001521053 T	06.11.2001
		US 6558818 B1	06.05.2003
		US 2003165716 A1	04.09.2003
-----	-----	-----	-----

INFORME DE-BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ ES 2003/000593

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ C08G 83/00 C08L 101/00 H01L 51/20

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

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

CIP⁷ C08G, C08L, 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, WPI, XPESP, INSPEC, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X A	OTOMO, A. et al. Remarkable optical properties of dendrimers for laser applications. PROCEEDINGS OF THE SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING. 2001. Vol. 4461, páginas 180-187. Todo el documento. ISSN: 0277-786X	1-10 15
X	BALZANI, V. et al. Fluorescent quests hosted in fluorescent dendrimers. TETRAHEDRON. Enero 2002. Vol. 58, páginas 629-637. Todo el documento.	1-5,8,10 12-14
X A	OTOMO, A. et al. Stimulated emission in dendrimer doped polymer waveguides. THIN SOLID FILMS. Agosto 2001. Vol. 393, páginas 278-283. Todo el documento.	1-3,5-8,10 15
X A	YOKO YAMA, S. et al. Spatial photon confinement and super-radiation from dye cored dendrimer. THIN SOLID FILMS. Agosto 2001. Vol. 393, páginas 124-128. Todo el documento.	1,5,7,8,10 15

☒ 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:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"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).

"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.

"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.

"X"

documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"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.

"&"

documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

18 Febrero 2004 (18.02.2004)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

05 MARZO 2004 (05.03.04)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.

N° de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

V. Balmaseda Valencia

N° de teléfono + 34 91 3493048

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES 2003/000593

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	WO 1999/021935 A1 (Samuel I. et al.) 6.05.1999 páginas 4, líneas 1-32, página 6, líneas 1-21; página 7, líneas 14-26.	

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/ ES 2003/000593

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
WO 1999/021935 A1	06.05.1999	AU 9551598 A EP 1027398 A1 CN 1277624 A KR 2001031376 A JP 2001521053 T US 6558818 B1 US 2003165716 A1	17.05.1999 16.08.2000 20.12.2000 16.04.2001 06.11.2001 06.05.2003 04.09.2003