

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 208**

51 Int. Cl.:

**C09K 11/06** (2006.01)

**H01L 31/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2010 PCT/IB2010/002639**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.04.2011 WO11048458**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2010 E 10785185 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2491092**

54 Título: **Composiciones fotoluminiscentes para convertidores de espectro con mayor eficiencia**

30 Prioridad:

**19.10.2009 IT MI20091796**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**23.03.2017**

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (100.0%)  
Piazzale E. Mattei 1  
00144 Rome, IT**

72 Inventor/es:

**ALESSI, ANDREA;  
FUSCO, ROBERTO;  
PROTO, ANTONIO, ALFONSO;  
SCHIMPERNA, GIULIANA y  
SCUDO, PETRA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 606 208 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composiciones fotoluminiscentes para convertidores de espectro con mayor eficiencia

La presente invención se refiere a convertidores de espectro que comprenden una composición fotoluminiscente de mayor eficiencia.

5 La presente invención se incluye en el campo de los convertidores de espectro que comprenden composiciones fotoluminiscentes capaces de mejorar el rendimiento de los dispositivos para la explotación de energía solar (en lo sucesivo denominados "dispositivos solares"), tales como, por ejemplo, las células fotovoltaicas y las células fotoelectrolíticas.

10 En el estado de la técnica, una de las principales limitaciones para explotar la energía de la radiación solar reside en la capacidad de los dispositivos solares de absorber óptima y exclusivamente radiaciones con longitudes de onda que se encuentren en un intervalo espectral reducido.

15 Frente a un intervalo espectral de radiación solar, que se extiende desde longitudes de onda de aproximadamente 300 nm a longitudes de onda de aproximadamente 2.500 nm, las células solares a base de silicio, es decir, tienen un área de absorción (espectro eficaz) no mayor de 300 nm, mientras que las células solares poliméricas se dañan si se exponen a radiaciones con longitud de onda inferior a aproximadamente 400 nm, debido a que los fenómenos de fotodegradación inducida llegan a ser significativos por debajo de este límite. La eficacia de los dispositivos solares del estado de la técnica es normalmente máxima dentro del área espectral entre 570 nm y 680 (amarillo-naranja).

20 Los inconvenientes previamente indicados dan lugar a una eficiencia cuántica externa (EQE) limitada del dispositivo solar, definida como el cociente entre el número de pares electrón-hueco generados en el material semiconductor del dispositivo solar y el número de fotones que inciden en el dispositivo.

25 A fin de mejorar la EQE de los dispositivos solares, se han desarrollado dispositivos que, cuando se interponen entre la fuente de radiación de luz (el sol) y el dispositivo solar, absorben selectivamente las radiaciones incidentes con longitudes de onda fuera del espectro eficaz del dispositivo, emitiendo de nuevo la energía absorbida en forma de fotones con una longitud de onda dentro del espectro eficaz. Estos dispositivos se denominan "convertidores de espectro", y pueden utilizarse en "concentradores luminiscentes". Cuando la frecuencia de los fotones emitidos de nuevo desde el convertidor es mayor que la de los fotones incidentes, el proceso de fotoluminiscencia, que comprende la absorción de la radiación solar y su posterior emisión de nuevo de los fotones con una longitud de onda inferior, se denomina también "proceso de conversión ascendente".

30 Cuando, por el contrario, la frecuencia de los fotones emitidos por el convertidor es menor que la de los fotones incidentes, el proceso de fotoluminiscencia se denomina "proceso de desplazamiento descendente".

35 Los convertidores de espectro conocidos en el estado de la técnica consisten normalmente en un soporte hecho de un material transparente, como tal, a las radiaciones de interés (por ejemplo, vidrio polimérico o inorgánico), que comprenden compuestos fotoluminiscentes que se componen de moléculas orgánicas y complejos metálicos. En particular, el soporte es transparente a las radiaciones que tengan una frecuencia dentro del intervalo eficaz del dispositivo solar.

Los compuestos fotoluminiscentes pueden depositarse sobre el soporte de cristal en forma de capa fina o, como sucede en el caso de los materiales poliméricos, pueden dispersarse dentro de la matriz polimérica. Como alternativa, la matriz polimérica puede funcionalizarse directamente con grupos cromóforos fotoluminiscentes.

40 A fin de usarse en convertidores de espectro, el fotoluminiscente debería tener idealmente las siguientes características:

- eficiencia cuántica de luminiscencia (LQE) igual a 1 (LQE es el cociente entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos por un grupo cromóforo luminiscente);
- banda de absorción amplia en la región espectral en la que el dispositivo solar es poco eficiente;
- coeficiente de absorción alto;
- 45 - banda de emisión estrecha;
- bandas de emisión y absorción bien separadas.

50 A fin de potenciar más el rendimiento de un dispositivo solar, es posible usar compuestos fotoluminiscentes que tengan características de fotoluminiscencia diferentes, de forma combinada, en particular, compuestos que tengan bandas de absorción y/o emisión en diferentes regiones del espectro solar. Para este fin, es posible, por ejemplo, colocar películas delgadas que contengan compuestos fotoluminiscentes diferentes en el soporte de un convertidor de espectro.

5 El uso combinado de dos o más compuestos fotoluminiscentes en un convertidor de espectro, según la técnica conocida, tiene la finalidad de capturar un intervalo más amplio de radiaciones electromagnéticas, aumentando así el número total de fotones convertidos en corriente eléctrica. Sin embargo, este uso combinado de diferentes compuestos fotoluminiscentes no produce mejoras significativas en el rendimiento de los dispositivos solares. De hecho, los compuestos fotoluminiscentes usados en el estado de la técnica suelen tener absorción parcialmente superpuesta y bandas de emisión, lo que causa la reabsorción de los fotones emitidos en el proceso de fotoluminiscencia (autodesactivación).

10 Además, los compuestos fotoluminiscentes suelen tener una LQE menor que 1, lo que, por consiguiente, limita el número de fotones que se pueden convertir de forma eficaz en radiaciones que puedan usarse en un dispositivo solar. Para una revisión del estado de la técnica en este campo, se debería hacer referencia a E. Klampafitis *et al.*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93 (2009), páginas 1182-1194.

15 En el documento de G. D. Sharma *et al.*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93 (2009), 2025-2028, los dispositivos de heterounión masiva (BHJ) se fabrican a partir de mezclas de compuestos BTDTNP (donante de electrones) y P-A (aceptador de electrones), y se caracterizan por sus mediciones de tensión de corriente bajo iluminación. El compuesto BTDTNP contiene una unidad central de ditienil-benzotiadiazol y fracciones terminales de cianovinileno-p-nitrofenilo. El compuesto P-A es una perileno-antraceno-diimida simétrica con grupos laterales de t-butilfenoxi en las posiciones bahía 1,7.

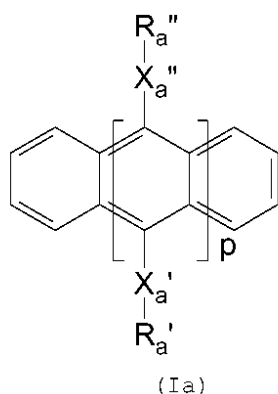
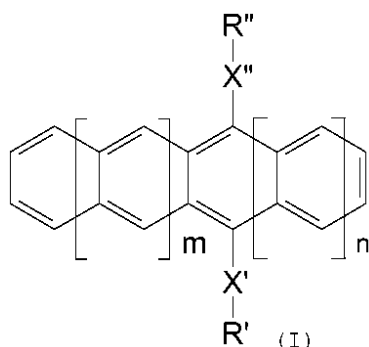
20 En el documento de A. Marrocchi *et al.*, *Chem. Mater.* 2009, 21, 2592-2594, se describen la síntesis, caracterización y respuesta del transistor de efecto campo de los compuestos de arilacetileno solubles de las fórmulas 1 y 2.

El compuesto 1 comprende un núcleo de antraceno unido a dos unidades de repetición de etinileno-fenileno en las posiciones 9 y 10. En el compuesto 2, el núcleo apolar de fenil-etin-antraceno-etin-fenilo del compuesto 1 se reemplaza por un motivo donante-aceptador-donante (D-A-D, tiofen-benzotiadiazol-tiofeno).

25 La solicitud JP publicada número 2008/162921 describe un compuesto nuevo útil como compuesto constituyente de un elemento electroluminiscente orgánico, en donde el compuesto nuevo es un derivado de benzotiadiazol con esqueleto de piridina o esqueleto de quinolina en la molécula.

El objeto de la presente invención es superar los inconvenientes descritos en el estado de la técnica.

30 Un primer objeto de la presente invención se refiere a un convertidor de espectro que comprende una composición fotoluminiscente, en donde, cuando se interpone entre una fuente de radiación de luz y un dispositivo solar, el convertidor de espectro se usa para absorber de forma selectiva las radiaciones incidentes con longitud de onda fuera del espectro eficaz del dispositivo solar y emitir de nuevo la energía absorbida en forma de fotones con una longitud de onda dentro del espectro eficaz del dispositivo solar, comprendiendo dicha composición fotoluminiscente un compuesto de aceno que tiene la fórmula general (I) o (Ia)



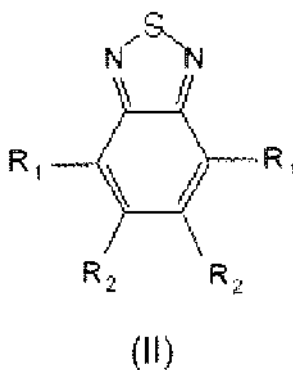
en donde n es un número entero que varía de 1 a 3, preferiblemente 1, m es un número entero que varía de 0 a 2, preferiblemente 0, y p es un número entero que varía de 1 a 3, preferiblemente 1;

5 R' y R'' representan cada uno independientemente un grupo aromático o heteroaromático, opcionalmente sustituido, unido a X' y, respectivamente, a X'' por medio de un átomo del anillo aromático, preferiblemente seleccionado entre fenilo, pirrolilo, piridilo, carbazolio y sus derivados sustituidos;

X' y X'' se seleccionan independientemente cada uno a partir de un enlace covalente y un grupo divalente -C≡C o -CH=CH-;

10 R<sub>a</sub>', R<sub>a</sub>'', X<sub>a</sub>' y X<sub>a</sub>'' en la fórmula (Ia) tienen, respectivamente, el mismo significado que los grupos correspondientes R', R'', X' y X'', como se definió anteriormente o cada [R<sub>a</sub>'- X<sub>a</sub>'-] o grupo [R<sub>a</sub>''-X<sub>a</sub>''-] es H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, a condición de que al menos uno de cada grupo R<sub>a</sub>', R<sub>a</sub>'', X<sub>a</sub>' y X<sub>a</sub>'' tenga el mismo significado que los grupos correspondientes R', R'', X' y X'';

y un compuesto de benzotiadiazol que tiene la fórmula general (II),



15 en donde cada R<sub>1</sub> es independientemente un grupo alquilo R<sub>3</sub>C≡C-, o un grupo aromático o heteroaromático, opcionalmente sustituido, que se conjuga con el anillo de benceno del benzotriadiazol, en donde R<sub>3</sub> es H, un grupo alquilo opcionalmente fluorado, que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, o un grupo aromático o heteroaromático, opcionalmente sustituido, que tiene de 4 a 10 átomos de carbono;

cada  $R_2$  es independientemente H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y preferiblemente es H.

5 En las fórmulas anteriores (I) y (Ia), cuando los grupos  $X'$ ,  $X''$ ,  $X_a'$  o  $X_a''$  representan un enlace covalente, los respectivos grupos de  $R'$ ,  $R''$ ,  $R_a'$  y  $R_a''$  se unen directamente al átomo de carbono del núcleo de aceno de las fórmulas (I) o (Ia) por medio de un enlace covalente.

10 Los grupos sustituidos preferidos de  $R'$  o  $R''$  y los correspondientes  $R_a'$  y  $R_a''$ , son -F, -OH, -OR, -R, -ROH, -OROH, -NHR, -CN, fenilo, fluorofenilo, en donde  $R'$  es un grupo alquilo lineal o ramificado, que contiene de 1 a 10 átomos de carbono. Dichos grupos preferidos también pueden ser sustituyentes de  $R_3$  en uno o ambos de los grupos  $R_1$  de la fórmula (II). Más preferiblemente,  $R_1$ ,  $R'$ ,  $R''$ ,  $R_a'$  y  $R_a''$  están sustituidos con 1 a 5 átomos de F. Según otro aspecto preferido de la presente invención, los grupos  $R'$  y  $R''$ , de la fórmula (I),  $R_a'$  y  $R_a''$ , de la fórmula (Ia), y  $R_1$  de la fórmula (II), si son diferentes del alquilo, en el caso de que se sustituyan, será con uno o más de los anteriores grupos sustituyentes en una posición diferente de la posición *orto*.

15 A partir de la definición anterior de la fórmula (Ia), es evidente que, cuando  $R_a'$  o  $R_a''$  son un grupo aromático o heteroaromático, los respectivos grupos  $X_a'$  o  $X_a''$  se seleccionan necesariamente entre un enlace covalente y un grupo divalente  $-C\equiv C$  o  $-CH=CH-$ .

Los grupos preferidos  $R'X'$ ,  $R''X''$ ,  $R_a'X_a'$  y  $R_a''X_a''$  son fenilo ( $C_6H_5-$ ), etinilfenilo ( $C_6H_5C\equiv C-$ ) o estirilo ( $C_6H_5CH=CH-$ ), posiblemente sustituidos con uno o más átomos de flúor.

En los compuestos que tienen la fórmula (Ia) en donde p es 2 o 3, los grupos  $R_a'X_a'$  y  $R_a''X_a''$ , respectivamente, unidos a dos anillos aromáticos diferentes del núcleo de aceno, pueden ser iguales o diferentes entre sí.

20 Los grupos  $R_1$  preferidos son tienilo ( $-C_4H_3S$ ), tieniletinilo ( $-C\equiv C-C_4H_3S$ ), piridilo ( $-C_5H_4N$ ), opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de flúor.

Las composiciones particularmente preferidas son aquellas en las que los dos grupos  $R_1$  de la fórmula (II), los grupos  $R'X'$  y  $R''X''$ , de la fórmula (I), y los grupos  $R_a'X_a'$  y  $R_a''X_a''$ , de la fórmula (Ia), son respectivamente iguales entre sí.

25 Un objeto adicional de la presente invención se refiere a un dispositivo solar que comprende un convertidor de espectro como se definió anteriormente.

30 El solicitante ha descubierto que, sorprendentemente, al usar composiciones fotoluminiscentes que comprenden al mismo tiempo los compuestos anteriores que tienen las fórmulas generales (I) o (Ia) (en lo sucesivo también indicados para simplificar como compuestos de aceno) y la fórmula general (II) (en lo sucesivo también indicados como compuestos de benzotiadiazol) en un convertidor de espectro según la presente invención, gracias a la interacción particular de las características de fotoluminiscencia de los compuestos de aceno y benzotiadiazol anteriores, es posible potenciar la eficiencia de la conversión de la radiación solar.

35 Más específicamente, el uso combinado y simultáneo de los compuestos anteriores en una composición fotoluminiscente permite que se intercepte una gran parte de las radiaciones del espectro solar (radiación absorbida), emitiéndolas de nuevo a frecuencias inferiores (radiación emitida), dentro de un intervalo espectral más reducido, mucho más eficazmente que los convertidores de espectro del estado de la técnica. Las radiaciones emitidas tienen preferiblemente una longitud de onda incluida dentro del intervalo de longitudes de onda del espectro eficaz de un dispositivo solar.

40 Los compuestos de aceno que tienen las fórmulas generales (I) y (Ia) absorben radiaciones que tienen una longitud de onda dentro del intervalo de 250-400 nm y las emiten de nuevo por fotoluminiscencia dentro del intervalo de 400-550 nm, coincidiendo con al menos una banda de absorción del compuesto que tiene la fórmula general (II).

45 Los compuestos de benzotiadiazol que tienen la fórmula general (II) tienen las características fundamentales de tener al menos una banda de absorción dentro del intervalo de 400-600 nm, es decir, en correspondencia con el área espectral en la que tiene lugar la emisión de fotoluminiscencia de los compuestos de aceno. Los compuestos que tienen la fórmula general (II) también se caracterizan por que su emisión de fotoluminiscencia se incluye dentro del intervalo de 500-800 nm, es decir, dentro del espectro que generalmente los dispositivos solares de tipo inorgánico pueden usar de forma eficaz, particularmente a base de Si cristalino, Si amorfo, CdTe (teluro de cadmio), CIGS (diseleniuro de cobre, indio y galio). Además, los dos intervalos anteriores de 400-600 nm y 500-800 nm se distancian lo suficiente para que el denominado fenómeno de autodesactivación se pueda reducir esencialmente, es decir, la absorción parcial de la radiación emitida por el mismo compuesto fotoluminiscente. Gracias a la superposición de las regiones de emisión de fotoluminiscencia espectral de los compuestos de aceno y las regiones de absorción de los compuestos de benzotiadiazol, la radiación emitida desde los compuestos de aceno, que se incluye fuera del espectro eficaz de los dispositivos solares descritos anteriormente, es absorbida por los compuestos de benzotiadiazol y, además, se convierte, con gran eficiencia, en radiación con una longitud de onda menor. La selección de compuestos fotoluminiscentes según la presente invención produce un mecanismo de absorción/emisión de radiaciones en cascada que permite la conversión de las radiaciones incidentes con longitudes

de onda dentro de un intervalo espectral amplio en radiaciones con longitud de onda menor (desplazamiento descendente) y, al mismo tiempo, concentrarlas en un intervalo espectral en donde un dispositivo solar las puede aprovechar de manera eficaz.

5 Las composiciones fotoluminiscentes definidas anteriormente se caracterizan por una eficiencia alta e inesperada que se deriva de la combinación de los siguientes factores:

a) coeficientes altos de absorción y eficiencias cuánticas de luminiscencia de los compuestos que tienen las fórmulas generales (I) y (II),

b) superposición efectiva de las bandas de emisión de los compuestos de aceno con las bandas de absorción de los compuestos de benzotiadiazol,

10 c) separación clara de la absorción y las bandas de emisión de los compuestos de benzotiadiazol.

En particular, la separación clara de las bandas de emisión y absorción que distingue a los compuestos de benzotiadiazol previene, o al menos atenúa considerablemente, el fenómeno de autodesactivación de la luminiscencia, una de las principales razones de la eficacia limitada de los convertidores de espectro descritos en el estado de la técnica.

15 Las propiedades de fotoluminiscencia de los compuestos de aceno y benzotiadiazol pueden ser variadas dentro de unos límites reducidos, seleccionando de manera adecuada el tipo de sustituyentes ( $R'$ ,  $R''$ ,  $R'_a$ ,  $R''_a$  y  $R_1$ ) y, en el caso de la estructura de las fórmulas generales (I) y (Ia), el número de anillos aromáticos condensados.

20 En el caso de los compuestos de aceno que tienen las fórmulas generales (I) y (Ia), con un aumento del valor de  $n$ ,  $m$ , o  $p$ , es decir, el número de anillos condensados, la extensión del sistema conjugado de electrones  $\pi$  aumenta, con la variación consiguiente en las propiedades de luminiscencia del compuesto. En general, con un aumento en la conjugación  $\pi$ , es decir, con un aumento de  $n$ , puede observarse un desplazamiento de las bandas de emisión y absorción de los compuestos luminiscentes hacia longitudes de ondas mayores.

25 Se ha descubierto que los compuestos que tienen las fórmulas generales (I), (Ia) y (II) son compuestos particularmente eficaces, según la presente invención, que tienen propiedades de simetría molecular, por ejemplo, que tienen una estructura esencialmente simétrica con respecto a la rotación a  $180^\circ$  sobre el eje de simetría  $C_2$  del anillo de benzotiadiazol de los compuestos que tienen la fórmula (II) y sobre el eje transversal a los anillos coplanarios de los compuestos de aceno (I) y (Ia).

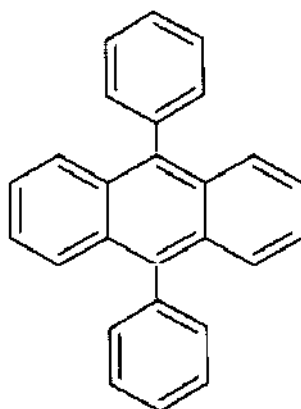
30 En el caso de los compuestos de aceno que tienen la fórmula general (Ia), es preferible que los grupos  $R'_aX'_a$  y  $R''_aX''_a$  se dispongan recíprocamente en la posición *para*, o sobre el mismo anillo de benceno, o sobre dos anillos de benceno diferentes del núcleo de aceno. De hecho, esta simetría particular parece favorecer la conjugación de los electrones  $\pi$  del compuesto, a fin de mejorar el rendimiento de conversión de la radiación incidente.

35 En el caso de los compuestos de benzotiadiazol que tienen la fórmula general (II), a fin de obtener una conversión eficaz de la longitud de onda de la radiación incidente, es preferible que los grupos sustituyentes ( $R_1$ ) del anillo de benceno en posición 3 y 4 sean esencialmente idénticos, es decir, que no difieran en la estructura ni en la composición de los grupos conjugados.

En la composición, objeto de la presente invención, está preferiblemente presente un compuesto del tipo antraceno sustituido en las posiciones 9 y 10, es decir, un compuesto que tiene la fórmula general (I) en donde  $n = 1$ .

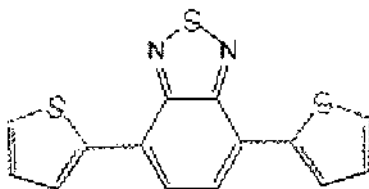
En el caso de las estructuras de antraceno ( $n = 1$ ), tetraceno ( $n = 2$ ) y pentaceno ( $n = 3$ ), los grupos sustituyentes  $R'$  y  $R''$  del compuesto de aceno son grupos fenilo, más preferiblemente,  $R'X'$  y  $R''X''$  son grupos feniletinilo.

40 Se prefiere, en particular, el siguiente compuesto que tiene la fórmula (III), que se corresponde con el compuesto que tiene la fórmula general (I) en donde  $n = 2$  y  $R$  es un grupo fenilo.



(III)

Entre los compuestos de benzotiadiazol, se prefiere, en particular, el siguiente compuesto que tiene la fórmula general (IV), correspondiente al compuesto que tiene la fórmula general (II) en donde el sustituyente  $R_1$  es un grupo tienilo.



(IV)

5

En una realización preferida de la presente invención, el compuesto que tiene la fórmula (III) se usa en una combinación con el compuesto que tiene la fórmula (IV).

En otra realización preferida, la composición, como se definió anteriormente, consiste en un antraceno sustituido en la posición 9,10 con pentafluorofenilo y el compuesto que tiene la fórmula anterior (IV).

10 En las composiciones anteriores, los compuestos que tienen las fórmulas (I) o (Ia) y (II) se presentan en proporciones entre sí que pueden variar dentro de un límite amplio, en función de diversos factores, tales como los coeficientes respectivos de emisión y absorbancia molar, pero también la disponibilidad comercial o la complejidad de la preparación. En general, se ha descubierto que se han obtenido resultados satisfactorios cuando la proporción molar entre el compuesto que tiene la fórmula (I) o (Ia) y el compuesto que tiene la fórmula (II) varía de 0,2 a 5,0, preferiblemente de 0,5 a 2,0, más preferiblemente de 0,9 a 1,1.

15

Las concentraciones de los cromóforos que tienen la fórmula (I), (Ia) y (II) en las matrices poliméricas, en las soluciones o en los geles en los que se pueden dispensar, varía generalmente de 0,05 % a 10 %, preferiblemente de 0,1 % a 5 % en peso.

20 A fin de facilitar la comprensión de las características de la presente invención, se hace referencia en lo sucesivo a las siguientes figuras:

20

- Figura 1: espectros de fotoluminiscencia en una solución de diclorometano de mezclas de compuestos que tienen las fórmulas (III) y (IV), con una variación en la concentración del compuesto que tiene la fórmula (IV) (longitud de onda de la radiación de excitación igual a 355 nm);

25 - Figura 2: análisis termogravimétrico del compuesto que tiene las fórmulas (III) (curva (I)) y del compuesto que tiene la fórmula (IV) (curva (II));

25

- Figura 3: curvas para potencia (P)/superficie (A) iluminada con relación a la distancia (D) de la cobertura del borde del soporte que contiene las células solares de dispositivos solares que contienen compuestos luminiscentes diferentes.

30 La eficacia sorprendente del uso combinado de los compuestos de aceno y benzotiadiazol, específicamente de aquellos que tienen las fórmulas (III) y (IV) en las composiciones fotoluminiscentes en un convertidor de espectro según la presente invención, es confirmada por los espectros de fotoluminiscencia que se indican en figura 1.

30

Estos espectros se refieren a soluciones que solo contienen el compuesto que tiene la fórmula (III) (espectro BC (III)) y a la misma solución a la que se añaden cantidades crecientes del compuesto que tiene la fórmula (IV) (el espectro AC(IV) corresponde a la concentración máxima del compuesto que tiene la fórmula (IV)). Los espectros de la figura 1 muestran cómo la radiación emitida desde el compuesto que tiene la fórmula (III) (bandas de emisión centradas a 412 nm y 431 nm), en presencia de un compuesto que tiene la fórmula (IV), es absorbida por este último para volverse a emitir posteriormente con la producción de una fotoluminiscencia general más intensa a longitudes de onda convenientes (525-670 nm).

Los compuestos de aceno que tienen la fórmula general (I), (Ia) y (II) son compuestos que se encuentran disponibles en el mercado o que se pueden sintetizar según los procesos de síntesis que se conocen en la técnica,

Los compuestos que tienen las fórmulas generales (I) y (II) tienen una estabilidad térmica alta, tal como se ha indicado por las curvas termogravimétricas de la figura 2, específicamente, en referencia a los compuestos que tienen la fórmula (III), (curva (III)) y (IV) (curva (IV)). El análisis termogravimétrico muestra que ambos compuestos están estables hasta una temperatura de al menos 240 °C.

La estabilidad térmica de los compuestos fotoluminiscentes que se pueden usar en las composiciones, como se definió anteriormente, permite la preparación de convertidores de espectro mediante la dispersión de estos compuestos en el estado fundido en materiales poliméricos tales como, por ejemplo, polimetilmetacrilato (PMMA), poliestireno y polivinilacetato (PVA).

Como alternativa, los convertidores de espectro pueden prepararse mediante la funcionalización de la matriz polimérica usada como soporte en el convertidor con los compuestos fotoluminiscentes anteriores, por ejemplo, por medio de reacciones de imidización en el estado fundido. En este último caso, los compuestos que tienen la fórmula general (I), (Ia) y (II) deben comprender al menos un grupo sustituyente del tipo NHR como se ha indicado anteriormente, que garantice su anclaje a las cadenas poliméricas del material poliacrílico usado como soporte. Los compuestos fotoluminiscentes también pueden introducirse, por ejemplo, mediante reacción de copolimerización entre un monómero acrílico tradicional y otro monómero acrílico que contenga el compuesto fotoluminiscente como sustituyente.

Los convertidores de espectro de la presente invención se pueden producir en forma de prismas o planchas poliméricas para que se acoplen a los dispositivos solares. Como alternativa, según una técnica diferente de construcción conocida, los convertidores de espectro pueden producirse mediante la formación de una película delgada sobre la superficie de una plancha transparente o prisma fabricado de un material vítreo orgánico o inorgánico, tal como el vidrio o polimetilmetacrilato.

Las composiciones, como se definió anteriormente, producen los efectos de conversión y concentración ventajosos de las radiaciones de luz incidentes descritos anteriormente, no solo en forma de solución, sino también de gel.

El siguiente ejemplo de realización se proporciona con fines puramente ilustrativos de la presente invención, y no debería considerarse como limitante del alcance de protección definido por las reivindicaciones incluidas.

### 35 Ejemplo

Los siguientes convertidores de espectro se prepararon partiendo de un soporte polimérico compuesto de polimetilmetacrilato (PMMA) (dimensiones: 90 x 90 x 6 mm) en el que se deposita una película delgada, que tiene un espesor que oscila de 300 a 350 µm de PMMA a la que se añaden uno o más compuestos fotoluminiscentes. Para este fin, se prepara una solución en 1,2-diclorobenceno (12 ml) que contiene PMMA (6 g), difenilantraceno (DPA) (66 mg, 1 % mol) y ditienilbenzotiodiazol (DTB) (67 mg, 1 % mol). Esta solución se deposita uniformemente en una plancha de PMMA (dimensiones: 90 x 90 x 6 mm) con el uso de un filmógrafo del tipo del Dr. Blade. Después, el disolvente se deja que se evapore por completo a temperatura ambiente y debajo de una leve corriente de aire fresco durante al menos 24 horas.

Se prepararon los siguientes convertidores de espectro:

45 Convertidor S1 (referencia): convertidor que consiste en el soporte polimérico de PMMA solo, sin la deposición de ninguna película delgada;

Convertidor S2 (referencia): convertidor en el que la película delgada de PMMA no contiene compuestos fotoluminiscentes;

50 Convertidor S3 (comparativo): convertidor en el que el compuesto que tiene la fórmula (III) (1,0 % mol) se ha añadido a la película delgada de PMMA;

Convertidor S4 (comparativo): convertidor en el que el compuesto que tiene la fórmula (IV) (1,0 % mol) se ha añadido a la película delgada de PMMA;

Convertidor S5 (según la presente invención): convertidor en el que una composición fotoluminiscente que comprende los compuestos que tienen la fórmula (III) (1,1 % en peso de la solución usada para depositar la



película delgada) y (IV) (1,1 % en peso de la solución usada para depositar la película delgada) se ha añadido a la película delgada de PMMA.

5 Después, se preparó un dispositivo solar diferente con cada uno de estos convertidores de espectro, aplicando nueve células solares IXYS-XOD17, en serie, con una superficie total de 9 x 6 x 6 mm, a uno de los bordes del soporte polimérico de cada convertidor.

Se sometieron los dispositivos solares a mediciones de potencia eléctrica generadas debido a la iluminación del lado principal de la plancha polimérica recubierta con la película delgada que contiene compuestos fotoluminiscentes, con una fuente de alimentación igual a 1 sol (1.000 W/mq).

10 Las mediciones de potencia se efectuaron cubriendo las superficies con un recubrimiento opaco (enmascaramiento), que tenía un área variable del soporte polimérico, a una distancia que disminuye con respecto al borde que contiene las células solares. Después se repitieron las mediciones usando un enmascaramiento con un área fija para eliminar cualquier borde posible y multiplicar los efectos de difusión generados por la irradiación de la superficie entera de la muestra. Las mediciones, efectuadas en condiciones de exploración variables y fijas, permiten la contribución de los efectos posibles de guía de onda, bordes o difusión múltiple debidos al soporte, para que se cuantifiquen y después se sustraigan.

15 Las mediciones del poder generado se procesaron en forma de curvas para la Potencia (P)/Superficie (A) iluminada con relación a la distancia de la cobertura (enmascaramiento) desde el borde del soporte que contenía las células solares (figura 3).

20 La figura 3 muestra las curvas 1-5, relativas a los valores de potencia generados por unidad de área con relación a la distancia del enmascaramiento desde el borde del soporte que contiene las células solares depositadas en los convertidores S1-S5. Las curvas 1-5 se normalizaron con respecto a la contribución de la referencia S1 (curva 1) relativa a una medición sobre el soporte polimérico solo.

25 Los resultados ilustrados en la figura 3 muestran que el convertidor S5, que contiene los compuestos que tienen la fórmula (III) y (IV), según la presente invención, tiene una eficiencia mucho mayor en el dispositivo solar con respecto a los convertidores según el estado de la técnica.

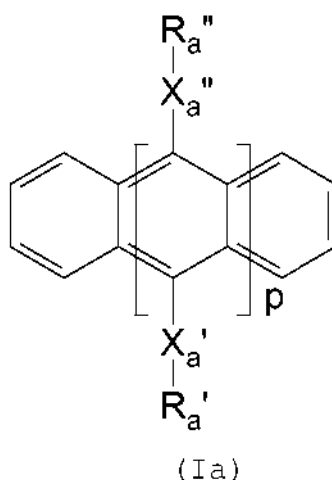
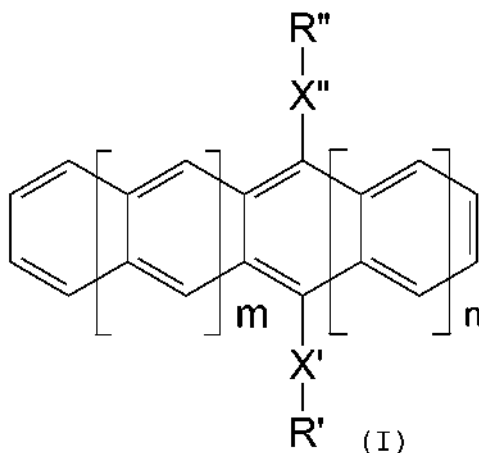
Los valores numéricos absolutos (es decir, sin la sustracción de las posibles contribuciones debido a los efectos de guía de onda, bordes o difusión múltiple debidos al soporte) se indican en la siguiente tabla, y confirman los resultados excelentes que se pueden obtener con los dispositivos fotovoltaicos que comprenden los convertidores según la presente invención.

Muestra	P (mW)	Compuesto luminiscente
S1	7,79	Ninguno
S2	6,57	Ninguno
S3	10,37	Compuesto que tiene la fórmula (III)
S4	18,42	Compuesto que tiene la fórmula (IV)
S5	24,03	Compuesto que tiene la fórmula (III) y (IV)

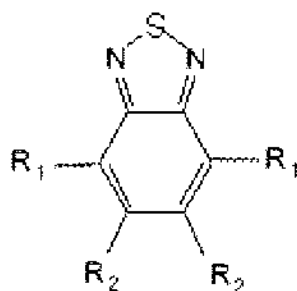
30

## REIVINDICACIONES

1. Un convertidor de espectro que comprende una composición fotoluminiscente, en donde, cuando se interpone entre una fuente de radiación de luz y un dispositivo solar, el convertidor de espectro se usa para absorber de forma selectiva las radiaciones incidentes que tienen longitud de onda fuera del espectro eficaz del dispositivo solar y emitir de nuevo la energía absorbida en forma de fotones que tienen una longitud de onda dentro del espectro eficaz del dispositivo solar, comprendiendo dicha composición fotoluminiscente un compuesto de aceno que tiene la fórmula general (I) o (Ia)



- 10 en donde n es un número entero que varía de 1 a 3, preferiblemente 1, m es un número entero que varía de 0 a 2, preferiblemente 0, y p es un número entero que varía de 1 a 3, preferiblemente 1;
- R' y R'' representan cada uno independientemente un grupo aromático o heteroaromático, opcionalmente sustituido, unido a X' y, respectivamente, a X'' por medio de un átomo del anillo aromático, preferiblemente seleccionado entre fenilo, pirrolilo, piridilo, carbazoilo y sus derivados sustituidos;
- 15 X' y X'' se seleccionan independientemente cada uno de un enlace covalente y un grupo divalente -C≡C- o -CH=CH-;
- R'a', R'a'', X'a' y X'a'' de la fórmula (Ia) tienen respectivamente el mismo significado que los grupos correspondientes R', R'', X' y X'' definidos anteriormente, o cada uno [R'a' - X'a'-] o grupo [R'a''-X'a''] es H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, a condición de que al menos uno de cada grupo R'a', R'a'', X'a' y X'a'' tenga el mismo significado que los grupos correspondientes R', R'', X' y X'';
- 20 y un compuesto de benzotiadiazol que tiene la fórmula general (II),



(II)

en donde cada R<sub>1</sub> es independientemente un grupo alquínico R<sub>3</sub>C≡C-, o un grupo aromático o heteroaromático, opcionalmente sustituido, que se conjuga con el anillo de benceno del benzotiadiazol, en donde R<sub>3</sub> es H, un grupo alquilo opcionalmente fluorado, que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, o un grupo aromático o heteroaromático, opcionalmente sustituido, que tiene de 4 a 10 átomos de carbono,

cada R<sub>2</sub> es independientemente H o un grupo de alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente H.

2. El convertidor de espectro según la reivindicación 1, en donde uno o más de los grupos R', R'', de la fórmula (I), o R<sub>a</sub>', R<sub>a</sub>'' de la fórmula (Ia), están sustituidos, preferiblemente en el anillo aromático, con al menos un grupo seleccionado de -F, -OH, -OR, -R, -ROH, -OROH, -NHR, -CN, fenilo, fluorofenilo, en donde R es un grupo alquilo lineal o ramificado, que contiene de 1 a 10 átomos de carbono.

3. El convertidor de espectro según la reivindicación 2, en donde R<sub>1</sub>, R', R'', R<sub>a</sub>' y R<sub>a</sub>'' están sustituidos con de 1 a 5 átomos de F.

4. El convertidor de espectro según la reivindicación 1, en donde al menos uno de los grupos R<sub>1</sub> de la fórmula (II) está sustituido, preferiblemente en R<sub>3</sub> o en el anillo aromático conjugado, con al menos un grupo seleccionado de F, -OH, -OR, -R, -ROH, -OROH, -NHR, -CN, fenilo, fluorofenilo, en donde R es un grupo alquilo lineal o ramificado, que contiene de 1 a 10 átomos de carbono.

5. El convertidor de espectro según la reivindicación 1, en donde dos grupos R<sub>1</sub> de la fórmula (II), los grupos R' y R'' de la fórmula (I), y los grupos R<sub>a</sub>', R<sub>a</sub>'' de la fórmula (Ia), son respectivamente iguales entre sí.

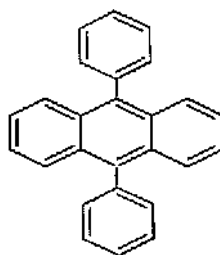
6. El convertidor de espectro según la reivindicación 1, en donde R<sub>1</sub> es un grupo tienilo (-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S), un grupo tieniletinilo (-C≡C-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S), un grupo piridilo (-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N), opcionalmente sustituido con uno o más átomos de flúor.

7. El convertidor de espectro según la reivindicación 1, en donde R'X', R''X'', R<sub>a</sub>'X<sub>a</sub>' y R<sub>a</sub>''X<sub>a</sub>'' se seleccionan del grupo que consiste en fenilo (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-), etinilfenilo (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡C-) o estirilo (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH-), opcionalmente sustituido con uno o más átomos de flúor.

8. El convertidor de espectro según la reivindicación 1, en donde los grupos sustituidos R'X' y R''X'' están situados en el mismo anillo de benceno, o en dos anillos de benceno diferentes, dispuestos recíprocamente en la posición *para*.

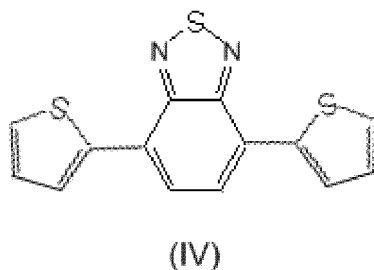
9. El convertidor de espectro según la reivindicación 1, en donde, en los compuestos de fórmula (I), los grupos sustituyentes R' y R'' son grupos fenilo, más preferiblemente, R'X' y R''X'' son grupos feniletinilo.

10. El convertidor de espectro según la reivindicación 1, en donde el compuesto de aceno es el compuesto que tiene la fórmula (III).



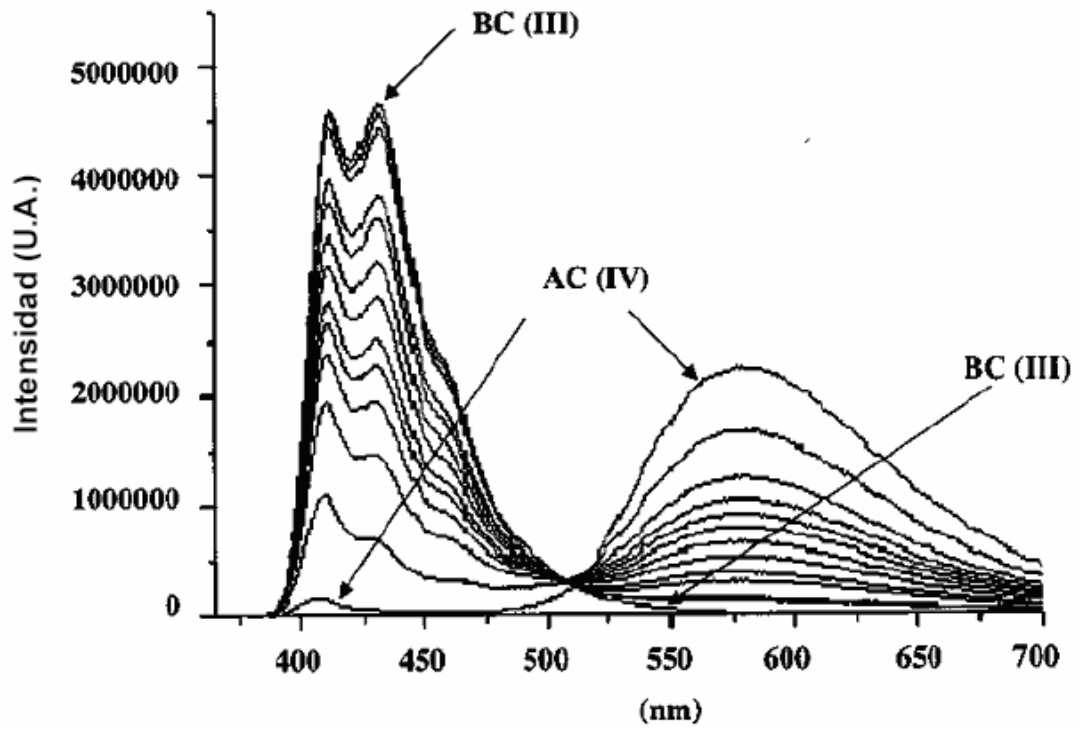
(III)

11. El convertidor de espectro según la reivindicación 1, en donde el compuesto de benzotiadiazol es el compuesto que tiene la fórmula (IV).



- 5 12. El convertidor de espectro según la reivindicación 1, en donde el compuesto de aceno de fórmula general (I) es el compuesto que tiene la fórmula (III) y el compuesto de benzotiazol de fórmula general (II) es el compuesto que tiene la fórmula (IV).
13. El convertidor de espectro según la reivindicación 1, en donde el compuesto de aceno de fórmula general (I) es 9,10-pentafluorofenilantraceno y el compuesto de benzotiazol de fórmula general (II) es el compuesto que tiene la fórmula (IV).
- 10 14. El convertidor de espectro según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la proporción molar entre el compuesto que tiene la fórmula (I) o (Ia) y el compuesto que tiene la fórmula (II) varía de 0,2 a 5,0, preferiblemente de 0,5 a 2,0, más preferiblemente de 0,9 a 1,1.
- 15 15. El convertidor de espectro según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 14, en donde los compuestos (I), (Ia) y (II) están en solución, en forma de un gel, dispersados en materiales fundidos poliméricos, anclados a matrices poliméricas.
16. El convertidor de espectro según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la concentración de los compuestos que tienen la fórmula general (I), (Ia) y (II) en las matrices poliméricas, en las soluciones o en los geles en los que se pueden dispersar, varía de 0,05 % a 10 %, preferiblemente de 0,1 % a 5 % en peso.
- 20 17. El convertidor de espectro según la reivindicación 1, que se produce en forma de prisma o plancha polimérica, o mediante la formación de una película delgada sobre la superficie de una plancha transparente o de un prisma hechos de material vítreo orgánico o inorgánico.
18. Un dispositivo solar que comprende un convertidor de espectro según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.

Fig. 1



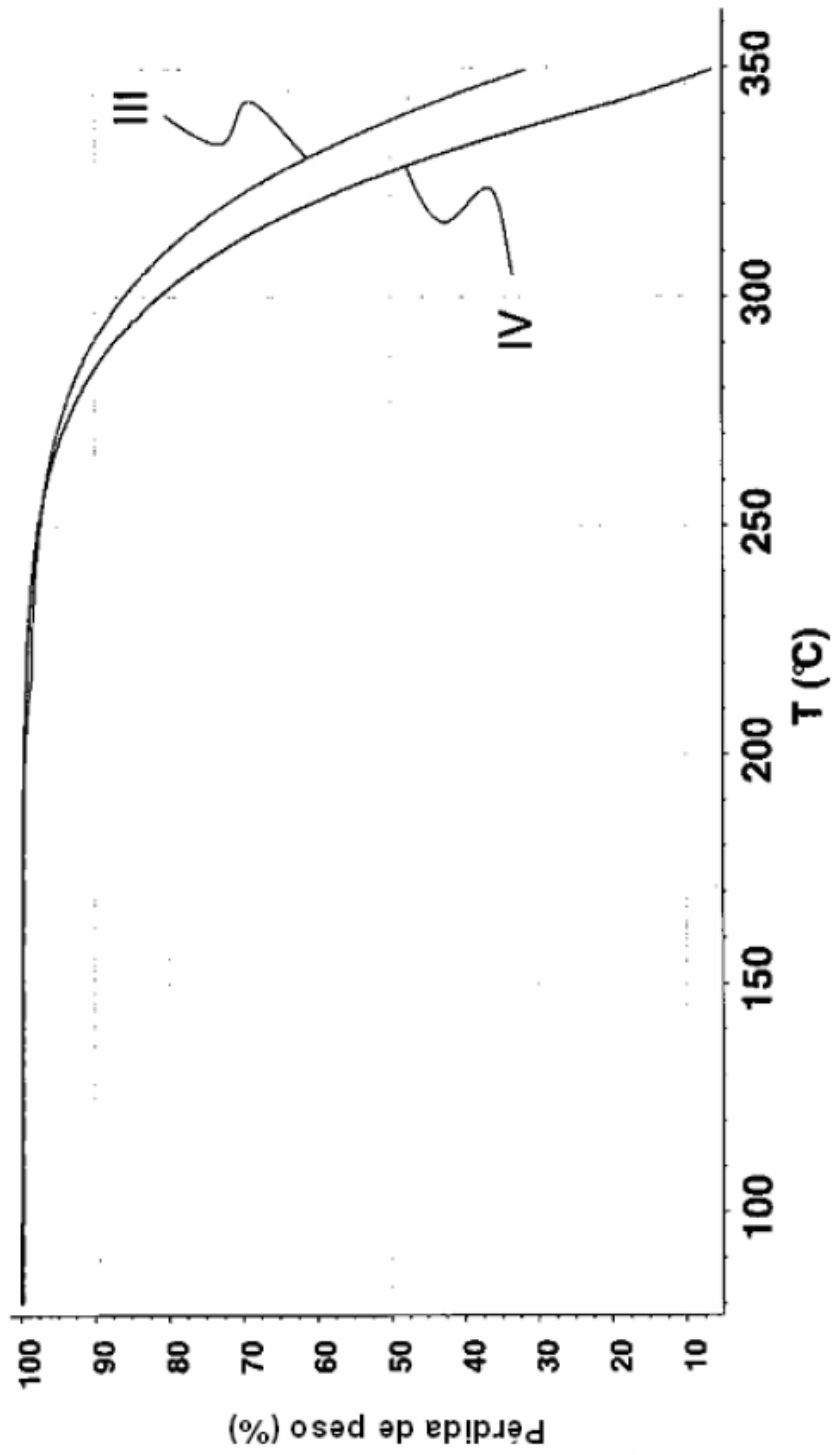


Fig. 2

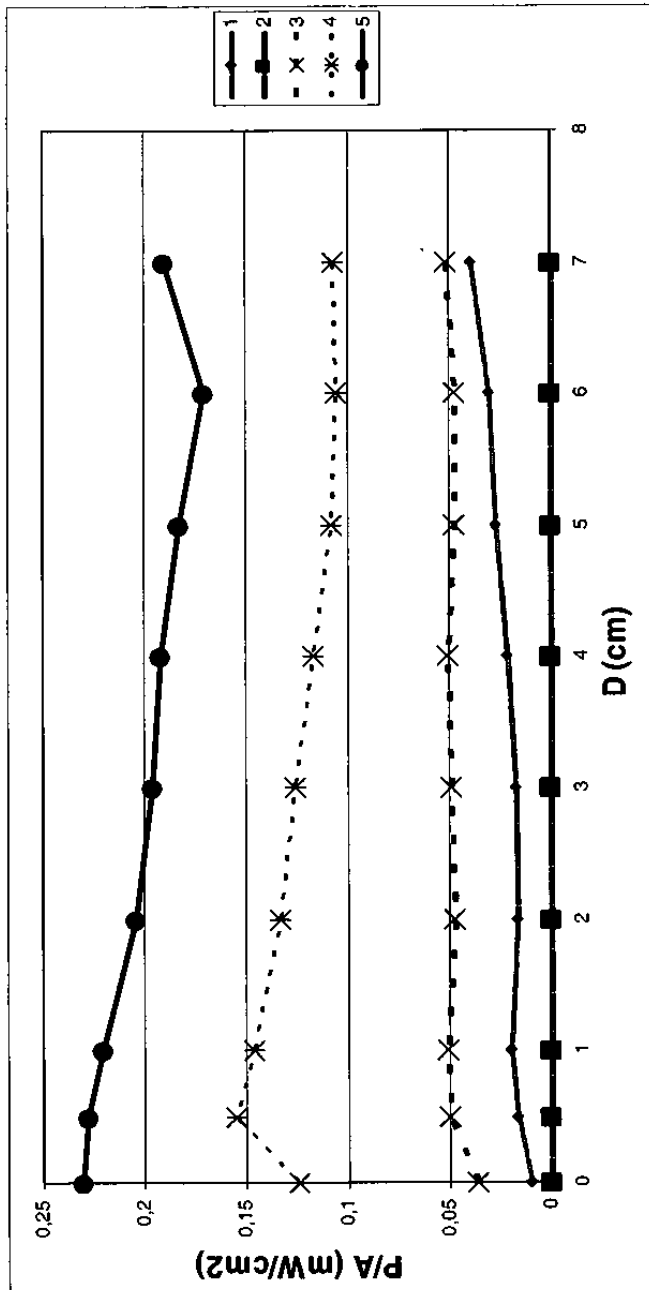


Fig. 3