



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11) Número de publicación: 2 644 921

(51) Int. CI.:

H01L 31/052 (2014.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 30.09.2014 PCT/IB2014/064957

(87) Fecha y número de publicación internacional: 09.04.2015 WO15049631

96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 30.09.2014 E 14793895 (5)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 02.08.2017 EP 3036774

(54) Título: Concentrador solar luminiscente que comprende compuestos de benzoheterodiazol tetrasustituidos

(30) Prioridad:

01.10.2013 IT MI20131620

45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 01.12.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

SANTARELLI, SAMUELE y PROTO, ANTONIO ALFONSO

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

#### **DESCRIPCIÓN**

Concentrador solar luminiscente que comprende compuestos de benzoheterodiazol tetrasustituidos

La presente invención se refiere a un concentrador solar luminiscente (CSL) que comprende al menos un compuesto de benzoheterodiazol tetrasustituido.

5 El documento US2013/204007A describe una serie de compuestos para concentradores solares.

10

15

35

La presente invención también se refiere al uso de al menos un compuesto de benzoheterodiazol tetrasustituido en la construcción de concentradores solares luminiscentes (CSL).

Además, la presente invención se refiere a un dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) seleccionado, por ejemplo, de celdas fotovoltaicas (o celdas solares), módulos fotovoltaicos (o módulos solares), sobre soportes tanto rígidos como flexibles, que comprende un concentrador solar luminiscente (CSL) que incluye al menos un compuesto de benzoheterodiazol tetrasustituido.

Se sabe que ni las celdas fotovoltaicas (o celdas solares) de polímero ni las de silicio, que en la actualidad son las más utilizadas en el mercado, son capaces de explotar efectivamente toda la radiación solar. Su eficacia, de hecho, es máxima solo dentro de una cierta extensión del espectro, que comprende una parte de la radiación visible y una parte de la radiación infrarroja.

Para mejorar las prestaciones de celdas fotovoltaicas (o celdas solares) se pueden utilizar materiales conversores de espectro, capaces de capturar radiación solar fuera del rango espectral óptimo y convertirla en radiación eficaz. También se pueden producir con estos materiales concentradores solares luminiscentes (CSL) que permitan un incremento adicional en la producción de corriente en celdas fotovoltaicas (o celdas solares).

Dichos concentradores solares luminiscentes (CSL) consisten generalmente en grandes láminas de material transparente a la radiación solar, en el cual están dispersadas, o unidas químicamente a dicho material, sustancias fluorescentes que actúan como conversores de espectro. Gracias al efecto del fenómeno óptico de la reflexión total, la radiación emitida por las moléculas fluorescentes es "guiada" hacia los bordes delgados de la lámina, donde se concentra sobre celdas fotovoltaicas (o celdas solares) ubicadas en los mismos. Así, se pueden utilizar grandes superficies de materiales de bajo coste (láminas fotoluminiscentes) para concentrar la luz sobre superficies pequeñas de materiales de coste elevado [celdas fotovoltaicas (o celdas solares)].

Un compuesto fluorescente debe tener numerosas características para ser utilizado ventajosamente en la construcción de concentradores solares luminiscentes (CSL), y estas no siempre son compatibles entre sí.

Ante todo, la frecuencia de la radiación emitida por fluorescencia debe corresponder a una energía superior al valor umbral por debajo del cual el semiconductor, que representa el núcleo de la celda fotovoltaica (o celda solar), ya no puede funcionar.

En segundo lugar, el espectro de absorción del compuesto fluorescente debe ser lo más amplio posible, para absorber la mayoría de la radiación solar incidente y luego reemitirla en la frecuencia deseada.

También es deseable que la absorción de la radiación solar sea extremadamente intensa, para que el compuesto fluorescente pueda desempeñar su función a las concentraciones más bajas posibles, evitando el uso de grandes cantidades.

Además, el proceso de absorción de radiación solar y su posterior reemisión a frecuencias más bajas debe tener lugar con la mayor eficiencia posible, minimizando las denominadas pérdidas no radiativas, a las que a menudo se alude colectivamente con el término "termalización": la eficiencia del proceso se mide por su rendimiento cuántico.

Por último, las frecuencias de absorción y de emisión deben lo más distintas posible, ya que de lo contrario la radiación emitida por una molécula del compuesto fluorescente sería absorbida y al menos parcialmente difundida por las moléculas adyacentes. Dicho fenómeno, denominado en general autoabsorción, conduce inevitablemente a una pérdida significativa de eficiencia. La diferencia entre las frecuencias del pico con la frecuencia más baja del espectro de absorción y del pico de la radiación emitida se denomina normalmente desplazamiento de Stokes, y se mide en nm (es decir, no se mide la diferencia entre las dos frecuencias, sino la diferencia entre las dos longitudes de onda correspondientes a las mismas). Para conseguir altas eficiencias de concentradores solares luminiscentes (CSL) son absolutamente necesarios desplazamientos de Stokes elevados, teniendo en cuenta la ya mencionada necesidad de que la frecuencia de la radiación emitida corresponda a una energía superior al valor umbral por debajo del cual no puede funcionar la celda fotovoltaica (o celda solar).

50 Se sabe que algunos compuestos de benzotiadiazol, en particular 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB), son compuestos fluorescentes que se pueden emplear en la construcción de concentradores solares luminiscentes (CSL). En la solicitud de patente internacional WO 2011/048458, a nombre del solicitante, se describen compuestos de este tipo.

El 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB) se caracteriza por una emisión centrada en torno a 579 nm, que corresponde a un valor energético muy por encima del valor umbral mínimo para que funcionen las celdas fotovoltaicas (o celdas solares), un umbral que, por ejemplo, corresponde a una longitud de onda de aproximadamente 1.100 nm para las celdas fotovoltaicas (o celdas solares) de uso más amplio, basadas en silicio. Además, su absorción de radiación luminosa es intensa y se extiende sobre un intervalo relativamente amplio de longitudes de onda que, de manera indicativa, va desde 550 nm (longitud de onda de la radiación verde) hasta el ultravioleta. Por último, el 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB) tiene un desplazamiento de Stokes, en disolución en diclorometano, igual a 134 nm, muy por encima de la mayoría de los productos comerciales propuestos hasta la fecha para uso en concentradores solares luminiscentes (CSL).

10 Por estas razones, el uso de 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB) ha permitido producir concentradores solares luminiscentes (CSL) de excelente calidad.

Sin embargo, aunque el 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB) absorbe una parte significativa del espectro solar, y aunque tiene un elevado rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ) que, conforme a la ecuación (1) indicada a continuación, se define como la relación entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos por una molécula luminiscente, por unidad de tiempo:

 $(\Phi)$  = número de fotones emitidos/número de fotones absorbidos (1)

y es igual a 0,9 (debe tenerse en cuenta que el valor máximo es igual a 1), también presenta una significativa fotodegradabilidad.

Dicho rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ) se ha medido en diclorometano (CH2Cl2) anhidro, a temperatura ambiente (25°C), por técnicas conocidas en la técnica tales como las descritas, por ejemplo, por J.R. Lakowicz en "Principles of Fluorescence Spectroscopy" (2006), 3ª ed., Springer.

Por lo tanto, el solicitante ha abordado el problema de hallar compuestos que tengan un rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ) más alto y una fotodegradabilidad menor.

El solicitante ha hallado ahora que se pueden emplear ventajosamente compuestos de benzoheterodiazol tetrasustituidos que tienen una fórmula general específica (es decir, que tienen la fórmula general (I) indicada a continuación) en la construcción de concentradores solares luminiscentes (CSL). Dichos concentradores solares luminiscentes (CSL) se pueden utilizar ventajosamente en la construcción de dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) tales como, por ejemplo, celdas fotovoltaicas (o celdas solares), módulos fotovoltaicos (o módulos solares), sobre soportes tanto rígidos como flexibles. De hecho, dichos compuestos de benzoheterodiazol tetrasustituidos tienen un rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ) mayor, por lo que permiten una mejora en el proceso de conversión del espectro, con la consiguiente mejora en las prestaciones de los concentradores solares luminiscentes (CSL) y de los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) en los cuales se utilizan. Además, gracias a la presencia de los sustituyentes R3 y R4, dichos compuestos de benzoheterodiazol tetrasustituidos presentan una menor fotodegradabilidad, con la consiguiente mayor duración de los concentradores solares luminiscentes (CSL) y de los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) en los cuales se utilizan.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención se refiere a un concentrador solar luminiscente (CSL) que comprende al menos un compuesto de benzoheterodiazol tetrasustituido que tiene la fórmula general (I):

$$R_1$$
 $R_2$ 
 $R_3$ 
 $R_2$ 
 $R_3$ 
 $R_3$ 

en donde:

5

15

25

30

35

45

- 40 R1 y R2, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de: grupos arilo C6-C40, preferiblemente C6-C20, opcionalmente sustituidos; grupos heteroarilo C4-C40, preferiblemente C5-C20, opcionalmente sustituidos;
  - R3 y R4, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de: átomos de halógeno tales como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo, yodo, preferiblemente flúor; grupos alquilo trihalogenados C1-C30, preferiblemente C1-C20, lineales o ramificados; grupos ariloxilo C6-C40, preferiblemente C6-C20, opcionalmente sustituidos; grupos alcoxilo C1-C30, preferiblemente C1-C20, lineales o ramificados, opcionalmente sustituidos; grupos heteroariloxilo C4-C40, preferiblemente C5-C20, opcionalmente sustituidos;
  - Z representa un átomo de azufre, un átomo de oxígeno o un átomo de selenio; un grupo NR5 en donde R5

representa un átomo de hidrógeno, o bien se selecciona de grupos alquilo C1-C30, preferiblemente C6-C24, lineales o ramificados, que opcionalmente contienen heteroátomos; un grupo CR6R7 en donde R6 y R7, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno, o bien se seleccionan de grupos alquilo C1-C30, preferiblemente C6-C24, lineales o ramificados, que contienen opcionalmente heteroátomos, grupos alcoxilo C1-C30, preferiblemente C6-C24, lineales o ramificados, opcionalmente sustituidos, grupos cicloalquilo C3-C30, preferiblemente C4-C24, opcionalmente sustituidos, o bien R6 y R7 pueden estar opcionalmente unidos entre sí para formar, junto con los otros átomos a los cuales estén unidos, un ciclo que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, saturado, insaturado o aromático, opcionalmente sustituido con grupos alquilo C1-C30, preferiblemente C1-C15, lineales o ramificados, conteniendo opcionalmente dicho ciclo heteroátomos tales como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio.

Según una realización preferida de la presente invención, en dicha fórmula general (I):

- R1 y R2, iguales entre sí, son un grupo heteroarilo, preferiblemente un grupo tienilo;
- R3 y R4, iguales entre sí, representan un átomo de halógeno, preferiblemente flúor;
- Z representa un átomo de azufre.

5

10

20

25

30

35

40

45

Un aspecto particularmente preferido de la presente invención se refiere, por lo tanto, a un concentrador solar luminiscente (CSL) que comprende 5,6-difluoro-4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTBF2) que tiene la fórmula (la):

Como se ha indicado más arriba, los compuestos de benzoheterodiazol tetrasustituidos que tienen la fórmula general (I) tienen un rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ) mayor con respecto al del 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB). Por ejemplo, el 5,6-difluoro-4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTBF2), que tiene la fórmula (Ia), tiene un rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ), medido en las mismas condiciones operativas empleadas para el 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB), igual a 0,98.

Para el propósito de la presente descripción y de las reivindicaciones que siguen, las definiciones de los intervalos numéricos comprenden siempre los extremos, salvo que se especifique otra cosa.

Para el propósito de la presente descripción y de las reivindicaciones que siguen, la expresión "que comprende" incluye también las expresiones "que consiste esencialmente en" o "que consiste en".

La expresión "grupos arilo C6-C40" se refiere a grupos monocíclicos o policíclicos aromáticos, con anillos condensados o unidos covalentemente, que contienen de 6 a 40 átomos de carbono. Dichos grupos arilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes entre sí, seleccionados de: grupos alquilo C1-C20 lineales o ramificados, que opcionalmente contienen heteroátomos; grupos cicloalquilo C3-C10, opcionalmente sustituidos; grupos arilo C6-C20, opcionalmente sustituidos; grupos alcoxilo C1-C20, opcionalmente sustituidos; grupos hidroxilo; grupos ciano; grupos amina. Son ejemplos específicos de grupos arilo: fenilo, metilfenilo, metoxifenilo, hidroxifenilo, feniloxifenilo, dimetilaminofenilo, naftilo, fenilnaftilo, fenantrenilo, antracenilo, azulenilo, perilenilo.

La expresión "grupos heteroarilo C4-C40" se refiere a grupos heterocíclicos aromáticos, también benzocondensados o heterobicíclicos, que contienen de 4 a 40 átomos de carbono y de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, selenio, fósforo. Dichos grupos heteroarilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes entre sí, seleccionados de: grupos alquilo C1-C20 lineales o ramificados, que opcionalmente contienen heteroátomos; grupos cicloalquilo C3-C10, opcionalmente sustituidos; grupos arilo C6-C20, opcionalmente sustituidos; grupos alcoxilo C1-C20, opcionalmente sustituidos; grupos hidroxilo; grupos ciano; grupos amina. Son ejemplos específicos de grupos heteroarilo: piridilo, metilpiridilo, fenilpiridilo, pirimidilo, piridazilo, pirazilo, triazilo, tetrazilo, quinolilo, quinoxalilo, quinazolilo, furanilo, tienilo, hexiltienilo, pirrolilo, oxazolilo, isoxazolilo, isotiazolilo, oxadiazolilo, tiadiazolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo, indolilo, benzofuranilo, benzotiofenilo, benzoxazolilo, benzotiazolilo, benzotiazolilo, triazolopirimidilo, cumarilo.

La expresión "grupos alquilo C1-C30" se refiere a grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 30 átomos de carbono. Son ejemplos específicos de grupos alquilo C1-C30: metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-

## ES 2 644 921 T3

butilo, t-butilo, pentilo, etilhexilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo.

5

10

35

40

45

50

55

La expresión "grupos alquilo C1-C30 que contienen opcionalmente heteroátomos" se refiere a grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, en donde al menos uno de los átomos de hidrógeno está sustituido con un heteroátomo seleccionado de: oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo. Son ejemplos específicos de grupos alquilo C1-C30 que contienen opcionalmente heteroátomos: oximetilo, tiometilo, dimetilamina, propilamina, dioctilamina.

La expresión "grupos cicloalquilo C3-C30" se refiere a grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 30 átomos de carbono. Dichos grupos cicloalquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes entre sí, seleccionados de: grupos hidroxilo; grupos alquilo C1-C20 lineales o ramificados, que opcionalmente contienen heteroátomos; grupos alcoxilo C1-C20, opcionalmente sustituidos; grupos ciano; grupos amina; grupos arilo C6-C20, opcionalmente sustituidos. Son ejemplos específicos de grupos cicloalquilo C3-C30: ciclopropilo, 1,4-dioxina, 2,2-difluorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, metilciclohexilo, metoxiciclohexilo, fluorociclohexilo, fenilciclohexilo.

La expresión "grupos alcoxilo C1-C30" se refiere a grupos alcoxilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 30 átomos de carbono. Dichos grupos alcoxilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes entre sí, seleccionados de: átomos de halógeno tales como, por ejemplo, flúor, cloro, preferiblemente flúor; grupos hidroxilo; grupos alquilo C1-C20 lineales o ramificados, que opcionalmente contienen heteroátomos; grupos alcoxilo C1-C20, opcionalmente sustituidos; grupos ciano; grupos amina. Son ejemplos específicos de grupos alcoxilo C1-C30: metoxilo, etoxilo, fluoroetoxilo, n-propoxilo, iso-propoxilo, n-butoxilo, fluoro-n-butoxilo, iso-butoxilo, t-butoxilo, pentoxilo, hexiloxilo, heptiloxilo, octiloxilo, noniloxilo, deciloxilo, dodeciloxilo.

El término "ciclo" se refiere a un sistema que contiene un anillo que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, que opcionalmente contiene heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, selenio, fósforo. Son ejemplos específicos de un ciclo: tolueno, benzonitrilo, cicloheptatrieno, ciclooctadieno, piridina, tiadiazol, pirrol, tiofeno, selenofeno, t-butilpiridina.

La expresión "grupos alquilo trihalogenados C1-C30" se refiere a grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, en los que tres átomos de hidrógeno están sustituidos con tres átomos de halógeno. Son ejemplos específicos de grupos alquilo trihalogenados C1-C30: trifluorometilo, trifluoropetilo, trifluoropetilo, tricloropetilo, tricloropetilo, (dicloro)fluorometilo, (dicloro)fluoropetilo, (dicloro)fluoropetilo, (dicloro)fluoropetilo, cloro(difluoro)propilo, cloro(difluoro)propilo, cloro(difluoro)propilo, cloro(difluoro)butilo.

La expresión "grupos ariloxilo C6-C40" se refiere a grupos que tienen un átomo de oxígeno unido al grupo arilo. Dichos grupos ariloxilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes entre sí, seleccionados de: grupos alquilo C1-C20 lineales o ramificados, que opcionalmente contienen heteroátomos; grupos cicloalquilo C3-C10, opcionalmente sustituidos; grupos arilo C6-C20, opcionalmente sustituidos; grupos alcoxilo C1-C20, opcionalmente sustituidos; grupos hidroxilo; grupos ciano; grupos amina. Son ejemplos específicos de grupos ariloxilo C6-C40: fenoxilo, naftiloxilo, metilfenoxilo, trimetilfenoxilo, hidroxifenoxilo, dimetilaminofenoxilo, feniloxinaftilo, fenantreniloxilo, antraceniloxilo, benciloxilo, azuleniloxilo, perilenoxilo.

La expresión "grupos heteroariloxilo C4-C40" se refiere a grupos heterocíclicos aromáticos, también benzocondensados o heterobicíclicos, que contienen de 4 a 40 átomos de carbono y de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, selenio, fósforo, que tienen un átomo de oxígeno unido al grupo heteroarilo. Dichos grupos heteroariloxilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes entre sí, seleccionados de: grupos alquilo C1-C20 lineales o ramificados, que opcionalmente contienen heteroátomos: grupos cicloalquilo C3-C10, opcionalmente sustituidos: grupos arilo C6-C20, opcionalmente sustituidos; grupos alcoxilo C1-C20, opcionalmente sustituidos; grupos hidroxilo, grupos ciano; grupos amina. Son ejemplos específicos de grupos heteroariloxilo C4-C40: piridiloxilo, metilpiridiloxilo, fenilpiridiloxilo, pirimidiloxilo, piridaziloxilo, piraziloxilo, triaziloxilo, tetraziloxilo, quinoliloxilo, quinoxaliloxilo, quinazoliloxilo, furaniloxilo, tieniloxilo, hexiltieniloxilo, pirroliloxilo, oxazoliloxilo, tiazoliloxilo, isoxazoliloxilo, isotiazoliloxilo, oxadiazoliloxilo, tiadiazoliloxilo, pirazoliloxilo, İmidazoliloxilo, triazoliloxilo, tetrazoliloxilo, indoliloxilo, benzofuraniloxilo, benzotiofeniloxilo, benzoxadiazoliloxilo. benzoxazoliloxilo. benzotiazoliloxilo, benzotiadiazoliloxilo, benzopirazoliloxilo, bencimidazoliloxilo, benzotriazoliloxilo, triazolopiridiniloxilo, triazolopirimidiloxilo, cumariloxilo.

Dicho compuesto que tiene la fórmula general (I) se puede obtener según procedimientos conocidos en la técnica tales como los descritos, por ejemplo, en la solicitud de patente estadounidense US 2012/0232237.

Como alternativa, dicho compuesto que tiene la fórmula general (I) se puede encontrar fácilmente en el mercado.

Otro objeto de la presente invención se refiere también al uso de al menos un compuesto de benzoheterodiazol tetrasustituido que tiene la fórmula general (I) en la construcción de concentradores solares luminiscentes (CSL).

El compuesto de benzoheterodiazol tetrasustituido que tiene la fórmula general (I) se puede emplear en dicho concentrador solar luminiscente (CSL) de las siguientes formas: dispersado en el polímero o en el vidrio, unido

químicamente al polímero o al vidrio, en solución, en forma de gel.

El concentrador solar luminiscente (CSL) puede contener, por ejemplo, una matriz transparente, en donde la expresión "matriz transparente" se refiere a cualquier material transparente empleado en forma de un portador, ligando o un material en el cual esté disperso o englobado al menos un compuesto de benzoheterodiazol tetrasustituido que tiene la fórmula general (I). El material utilizado para la matriz es en sí transparente a las radiaciones de interés y, en particular, a las radiaciones que tienen una frecuencia dentro del espectro eficaz del dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) tal como, por ejemplo, el de la celda fotovoltaica (o celda solar) en la que se emplea. Por lo tanto, se pueden seleccionar materiales adecuados para el objetivo de la presente invención de materiales transparentes al menos a radiaciones que tienen una longitud de onda que va de 250 nm a 1.100 nm.

La matriz transparente que se puede emplear para el propósito de la presente invención se puede seleccionar, por ejemplo, de materiales poliméricos o vítreos. Dicha matriz se caracteriza por una elevada transparencia y una gran duración con respecto al calor y la luz. Por ejemplo, son materiales poliméricos que se pueden emplear ventajosamente para el propósito de la presente invención el poli(metacrilato de metilo) (PMMA), resinas epoxídicas, resinas de silicona, poli(tereftalatos de alquileno), policarbonatos, poliestireno, polipropileno. Son materiales vítreos que se pueden emplear ventajosamente para el propósito de la presente invención, por ejemplo, sílices.

Si la matriz es del tipo polimérico, se puede dispersar en el polímero de dicha matriz dicho al menos un compuesto de benzoheterodiazol tetrasustituido que tiene la fórmula general (I) mediante, por ejemplo, dispersión en estado fundido o aditivación en masa, y posterior formación de una lámina que comprende dicho polímero y dicho al menos un compuesto de benzoheterodiazol tetrasustituido que tiene la fórmula general (I), trabajando, por ejemplo, según la técnica conocida como "colada". Como alternativa, se pueden solubilizar dicho al menos un compuesto de benzoheterodiazol tetrasustituido que tiene la fórmula general (I) y el polímero de dicha matriz en al menos un disolvente, obteniendo una disolución que se deposita sobre una lámina de dicho polímero, formando una película que comprende dicho al menos un compuesto de benzoheterodiazol tetrasustituido que tiene la fórmula general (I) y dicho polímero, trabajando, por ejemplo, con un aplicador de película de tipo rasqueta: posteriormente se deja evaporar dicho disolvente.

Si la matriz es del tipo vítreo, se puede solubilizar en al menos un disolvente dicho al menos un compuesto de benzoheterodiazol tetrasustituido que tiene la fórmula general (I), obteniendo una disolución que se deposita sobre una lámina de dicha matriz del tipo vítreo, formando una película que comprende dicho al menos un compuesto de benzoheterodiazol tetrasustituido que tiene la fórmula general (I), trabajando, por ejemplo, con un aplicador de película de tipo rasqueta: posteriormente se deja evaporar dicho disolvente.

Como alternativa, se puede emparedar una lámina que comprende dicho al menos un compuesto de benzoheterodiazol tetrasustituido y dicho polímero, obtenida como se ha descrito más arriba por dispersión en estado fundido o aditivación en masa y posterior colada, entre dos láminas de dicha matriz transparente del tipo vítreo, trabajando según la conocida técnica de laminación.

Otro objeto de la presente invención se refiere también a un dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) seleccionado, por ejemplo, de celdas fotovoltaicas (o celdas solares), módulos fotovoltaicos (o módulos solares), sobre soportes tanto rígidos como flexibles, que comprende un concentrador solar luminiscente (CSL) que incluye al menos un compuesto de benzoheterodiazol tetrasustituido que tiene la fórmula general (I).

Dicho dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) se puede obtener, por ejemplo, ensamblando el antedicho concentrador solar luminiscente con una celda fotovoltaica (o celda solar).

Según una realización preferida de la presente invención, el antedicho concentrador solar se puede producir en forma de una lámina transparente obtenida mediante la solubilización de dicho al menos un compuesto de benzoheterodiazol tetrasustituido que tiene la fórmula general (I) y el polímero de la matriz del tipo polimérico, en al menos un disolvente, obteniendo un solución que se deposita sobre una lámina de dicho polímero y forma una película que comprende dicho al menos un compuesto de benzoheterodiazol tetrasustituido que tiene la fórmula general (I) y dicho polímero, trabajando, por ejemplo, con un aplicador de película de tipo rasqueta: posteriormente se deja evaporar dicho solvente. En dichos dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares), se pueden conectar después dichas láminas a una celda fotovoltaica (o celda solar).

Se ofrecen a continuación algunos ejemplos ilustrativos y no limitantes, para una mejor comprensión de la presente invención y para su realización.

El 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB) se ha obtenido como se describe en la solicitud de patente MI2010A001316 a nombre del solicitante.

Ejemplo 1

5

20

25

30

45

50

55

Se disolvieron 6 g de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) Altuglas VSUVT 100 y 60,5 mg de 5,6-difluoro-4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTBF2) de Santai Labs en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). Después se depositó uniformemente la disolución obtenida sobre una lámina de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) (de dimensiones

## ES 2 644 921 T3

300 mm x 90 mm x 6 mm) utilizando un aplicador de película de tipo rasqueta, y se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente ( $25^{\circ}$ C), en una ligera corriente de aire, durante 24 horas. Se obtuvo una lámina transparente de color amarillo (Lámina 1), a la cual el color se lo confería la película, cuyo espesor resultó estar en el intervalo de 100  $\mu$ m a 50  $\mu$ m.

- 5 Después se aplicó a uno de los bordes de la lámina polimérica una celda fotovoltaica IXYS-KXOB22-12, con una superficie de 1,2 cm2.
  - Se iluminó después la cara principal de la lámina polimérica [la que estaba cubierta por la película delgada que contenía 5,6-difluoro-4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTBF2)] con una fuente luminosa de una potencia de 1 sol (1.000 W/m2), y se midió la potencia eléctrica generada por efecto de la iluminación.
- Las mediciones de potencia (P) se llevaron a cabo iluminando una zona de la lámina, de dimensiones 100 mm x 90 mm, a una distancia (d) cada vez mayor del borde sobre el cual se había fijado la celda fotovoltaica. Estas mediciones, a una distancia variable de la celda fotovoltaica, permiten cuantificar la contribución de eventuales efectos de guía de onda, de borde, de dispersión y de autoabsorción.
- La Figura 1 muestra la curva relativa al valor de la potencia (P) generada, expresada en mW (que se representa en la ordenada), en función de la distancia (d) al borde sobre el que se ha fijado la celda fotovoltaica, expresada en cm (que se representa en la abscisa).

Puede verse que, en ausencia de efectos de borde, la potencia media generada es igual a 6,55 mW (Figura 1).

Eiemplo 2 (comparativo)

- Se disolvieron 6 g de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) Altuglas VSUVT 100 y 49,5 mg de 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB), en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). Después se depositó uniformemente la disolución obtenida sobre una lámina de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) (de dimensiones 300 mm x 90 mm x 6 mm) utilizando un aplicador de película de tipo rasqueta, y se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente (25°C), en una ligera corriente de aire, durante 24 horas. Se obtuvo una lámina transparente de color amarillo (Lámina 2), a la cual el color se lo confería la película, cuyo espesor resultó estar en el intervalo de 100 µm a 50 µm.
- Después se aplicó a uno de los bordes de la lámina polimérica una celda fotovoltaica IXYS-KXOB22-12, con una superficie de 1,2 cm2.
  - Se iluminó después la cara principal de la lámina polimérica [la que estaba cubierta por la película delgada que contenía 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB)] con una fuente luminosa de una potencia de 1 sol (1.000 W/m2), y se midió la potencia eléctrica generada por efecto de la iluminación.
- Las mediciones de potencia (P) se llevaron a cabo iluminando una zona de la lámina, de dimensiones 100 mm x 90 mm, a una distancia (d) cada vez mayor del borde sobre el cual se había fijado la celda fotovoltaica. Estas mediciones, a una distancia variable de la celda fotovoltaica, permiten cuantificar la contribución de eventuales efectos de guía de onda, de borde, de dispersión y de autoabsorción.
- La Figura 1 muestra la curva relativa al valor de la potencia (P) generada, expresada en mW (que se representa en la ordenada), en función de la distancia (d) al borde sobre el que se ha fijado la celda fotovoltaica, expresada en cm (que se representa en la abscisa).

Puede verse que, en ausencia de efectos de borde, la potencia media generada es igual a 3,69 mW (Figura 1), menor, por consiguiente, que la generada utilizando 5,6-difluoro-4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTBF2) (Ejemplo 1) según la presente invención.

40

### REIVINDICACIONES

1. Un concentrador solar luminiscente (CSL) que comprende al menos un compuesto de benzoheterodiazol tetrasustituido que tiene la fórmula general (I):

$$R_1$$
 $R_2$ 
 $R_3$ 
 $R_3$ 
 $R_1$ 
 $R_3$ 

5 en donde:

10

15

20

- R1 y R2, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de: grupos arilo C6-C40, opcionalmente sustituidos; grupos heteroarilo C4-C40, opcionalmente sustituidos;
- R3 y R4, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de: átomos de halógeno tales como flúor, cloro, bromo, yodo; grupos alquilo C1-C10 trihalogenados, lineales o ramificados; grupos ariloxilo C6-C40 opcionalmente sustituidos; grupos alcoxilo C1-C30 lineales o ramificados, opcionalmente sustituidos; grupos heteroariloxilo C4-C40 opcionalmente sustituidos:
- Z representa un átomo de azufre, un átomo de oxígeno o un átomo de selenio; un grupo NR5 en donde R5 representa un átomo de hidrógeno, o bien se selecciona de grupos alquilo C1-C30 lineales o ramificados, que opcionalmente contienen heteroátomos; un grupo CR6R7 en donde R6 y R7, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno, o bien se seleccionan de grupos alquilo C1-C30 lineales o ramificados, que contienen opcionalmente heteroátomos, grupos alcoxilo C1-C30 lineales o ramificados, opcionalmente sustituidos, grupos cicloalquilo C3-C30, opcionalmente sustituidos, o bien R6 y R7 pueden estar opcionalmente unidos entre sí para formar, junto con los otros átomos a los cuales están unidos, un ciclo que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, saturado, insaturado o aromático, opcionalmente sustituido con grupos alquilo C1-C30 lineales o ramificados, conteniendo opcionalmente dicho ciclo heteroátomos tales como oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio.
- 2. El concentrador solar luminiscente (CSL) según la reivindicación 1, en donde, en dicha fórmula general (I):
- R1 y R2, iguales entre sí, son un grupo heteroarilo, preferiblemente un grupo tienilo;
- R3 y R4, iguales entre sí, representan un átomo de halógeno, preferiblemente flúor;
- Z representa un átomo de azufre.
- 25 3. Un concentrador solar luminiscente (CSL) que comprende 5,6-difluoro-4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTBF2) que tiene la fórmula (la):

4. Uso de al menos un compuesto de benzoheterodiazol tetrasustituido que tiene la fórmula general (I):

$$R_1$$
 $R_2$ 
 $R_3$ 
 $R_3$ 
 $R_3$ 
 $R_3$ 

#### en donde:

5

10

15

20

 R1 y R2, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de: grupos arilo C6-C40, opcionalmente sustituidos; grupos heteroarilo C4-C40, opcionalmente sustituidos;

R3 y R4, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de: átomos de halógeno tales como flúor, cloro, bromo, yodo; grupos alquilo C1-C10 trihalogenados, lineales o ramificados; grupos ariloxilo C6-C40 opcionalmente sustituidos; grupos alcoxilo C1-C30 lineales o ramificados, opcionalmente sustituidos; grupos heteroariloxilo C4-C40 opcionalmente sustituidos;

- Z representa un átomo de azufre, un átomo de oxígeno o un átomo de selenio; un grupo NR5 en donde R5 representa un átomo de hidrógeno, o bien se selecciona de grupos alquilo C1-C30 lineales o ramificados, que opcionalmente contienen heteroátomos; un grupo CR6R7 en donde R6 y R7, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno, o bien se seleccionan de grupos alquilo C1-C30 lineales o ramificados, que contienen opcionalmente heteroátomos, grupos alcoxilo C1-C30 lineales o ramificados, opcionalmente sustituidos, grupos cicloalquilo C3-C30, opcionalmente sustituidos, o bien R6 y R7 pueden estar opcionalmente unidos entre sí para formar, junto con los otros átomos a los cuales están unidos, un ciclo que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, saturado, insaturado o aromático, opcionalmente sustituido con grupos alquilo C1-C30 lineales o ramificados, conteniendo opcionalmente dicho ciclo heteroátomos tales como oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio,

en la construcción de concentradores solares luminiscentes (CSL).

5. Uso según la reivindicación 4, en donde, en dicha fórmula general (I):

- R1 y R2, iguales o diferentes entre sí, son un grupo heteroarilo, preferiblemente un grupo tienilo;

R3 y R4, iguales entre sí, representan un átomo de halógeno, preferiblemente flúor;

- Z representa un átomo de azufre.

6. Uso según la reivindicación 4 o 5, en donde dicho compuesto de benzoheterodiazol tetrasustituido que tiene la fórmula general (I) es 5,6-difluoro-4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTBF2) que tiene la fórmula (la):

7. Un dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) seleccionado de celdas fotovoltaicas (o celdas solares), módulos fotovoltaicos (o módulos solares), sobre soportes tanto rígidos como flexibles, que comprende un concentrador solar luminiscente (CSL) que incluye un compuesto de benzoheterodiazol tetrasustituido que tiene la fórmula general (I), según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

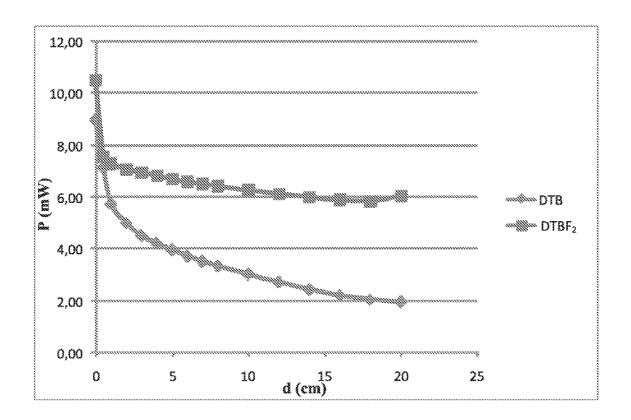


Fig. 1