

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 948 890**

51 Int. Cl.:

C07D 519/00 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.03.2020 PCT/IB2020/051972**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.09.2020 WO20178796**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2020 E 20711659 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2023 EP 3935061**

54 Título: **Polímeros conjugados con benzoditiofeno y dispositivos orgánicos que los contienen**

30 Prioridad:

06.03.2019 IT 201900003241

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

21.09.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BIANCHI, GABRIELE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 948 890 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

Polímeros conjugados con benzoditiofeno y dispositivos orgánicos que los contienen

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un polímero conjugado con benzoditiofeno.

10 Más en particular, la presente invención se refiere a un polímero conjugado con benzoditiofeno que comprende grupos tiofénicos sustituidos con grupos éster, y grupos aceptores de electrones o grupos donadores de electrones.

15 Este polímero conjugado con benzoditiofeno se puede usar de manera ventajosa en la construcción de dispositivos orgánicos, en particular dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) tal como, por ejemplo, celdas fotovoltaicas (o celdas solares), módulos fotovoltaicos (o módulos solares), ya sea sobre un soporte rígido o sobre un soporte flexible. Además, el polímero conjugado con benzoditiofeno se puede usar de manera ventajosa en la construcción de dispositivos orgánicos tal como, por ejemplo, "transistores de película delgada orgánica" (OTFT), "transistores de efecto de campo orgánico" (OFET), "diodos orgánicos de emisión de luz" (OLED).

20 Por consiguiente, la presente invención también se refiere a dispositivos orgánicos que contienen el polímero conjugado con benzoditiofeno.

Técnica antecedente

25 Los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) son dispositivos capaces de convertir la energía de una radiación de luz en electricidad. Actualmente, la mayoría de los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) utilizables para aplicaciones prácticas, explotan las propiedades químico-físicas de los materiales fotoactivos de tipo inorgánico, en particular el silicio cristalino de alta pureza. Sin embargo, debido a los altos costes de producción del silicio, la investigación científica ha dirigido durante mucho tiempo sus esfuerzos hacia el desarrollo de materiales tipo orgánico alternativos que tienen una estructura conjugada, oligomérica o polimérica, a fin de obtener dispositivos fotovoltaicos orgánicos (o dispositivos solares) tal como, por ejemplo, celdas fotovoltaicas orgánicas (o celdas solares). De hecho, a diferencia del silicio cristalino de alta pureza, estos materiales tipo orgánicos se caracterizan por una relativa facilidad de síntesis, un bajo costo de producción, un peso reducido de los dispositivos fotovoltaicos orgánicos relativos (o dispositivos solares), así como por permitir que estos materiales tipo orgánicos se reciclen al final del ciclo de vida del dispositivo fotovoltaico orgánico (o dispositivo solar) en el cual se usan.

35 Las ventajas mencionadas anteriormente hacen que el uso de estos materiales tipo orgánicos sea de manera energética y económicamente atractivo a pesar de cualquier menor eficiencia (η) de los dispositivos fotovoltaicos orgánicos (o dispositivos solares) obtenidos de esta manera en comparación con los dispositivos fotovoltaicos inorgánicos (o dispositivos solares).

40 El funcionamiento de los dispositivos fotovoltaicos orgánicos (o dispositivos solares) tal como, por ejemplo, celdas fotovoltaicas orgánicas (o celdas solares), se basa en el uso combinado de un compuesto aceptor de electrones y un compuesto donador de electrones. En el estado de la técnica, los compuestos aceptores de electrones más comúnmente usados en dispositivos fotovoltaicos orgánicos (o dispositivos solares) son derivados de fullereno, en particular PC61BM (6,6-fenil-C₆₁-metiléster butírico) o PC71BM (6,6-fenil-C₇₁-metiléster butírico), que condujeron a las mayores eficiencias (η) cuando se mezclan con compuestos donadores de electrones seleccionados de polímeros conjugados con π tal como, por ejemplo, politiofenos ($\eta > 5\%$), policarbazoles ($\eta > 6\%$), derivados de poli(tienotiofeno)benzoditiofeno (PTB) ($\eta > 8\%$).

50 Se sabe que el proceso elemental de convertir la luz en corriente eléctrica en una celda fotovoltaica orgánica (o celda solar) tiene lugar a través de las siguientes etapas:

1. absorción de un fotón por el compuesto donador de electrones con la formación de un excitón, es decir, un par de portadores de carga de "brecha electrón-electrónica (o agujero)"
- 55 2. difusión del excitón en una región del compuesto donador de electrones hasta la interfaz con el compuesto aceptor de electrones;
3. disociación del excitón en los dos portadores de carga: electrón (-) en la fase de aceptación (es decir, en el compuesto aceptor de electrones) y brecha electrónica [(o agujero) (+)] en la fase donadora (es decir, en el compuesto donador de electrones);
- 60 4. transporte de las cargas formadas de esta manera al cátodo (electrón a través del compuesto aceptor de electrones) y al ánodo [brecha electrónica (o agujero) a través del compuesto donador de electrones], con la generación de una corriente eléctrica en el circuito de la celda fotovoltaica orgánica (o celda solar).

65 El proceso de fotoabsorción con formación del excitón y posterior transferencia del electrón al compuesto aceptor de electrones implica la excitación de un electrón del HOMO ("orbital molecular ocupado más alto") al LUMO ("orbital

molecular desocupado más bajo”) del compuesto donador de electrones y posteriormente, el pasaje del mismo al LUMO del compuesto aceptor de electrones.

5 Puesto que la eficiencia de una celda fotovoltaica orgánica (o celda solar) depende del número de electrones libres que se generan por la disociación de excitones, que a su vez se correlaciona directamente con el número de fotones absorbidos, una de las características estructurales de los compuestos donadores de electrones que afecta principalmente a esta eficiencia es la diferencia de energía que existe entre los orbitales HOMO y LUMO del compuesto donador de electrones, que es la llamada “banda prohibida”. En particular, el valor máximo de la longitud de onda a la cual el compuesto donador de electrones es capaz de recolectar y convertir de manera efectiva fotones en electricidad, es decir, el denominado proceso de “recolección de luz” o “recolección de fotones”, depende de esta diferencia. A fin de obtener corrientes eléctricas aceptables, la “banda prohibida”, que es la diferencia de energía entre HOMO y LUMO del compuesto donador de electrones, por un lado no debe ser demasiado alta para permitir la absorción del mayor número de fotones y por otro lado no debe ser demasiado baja debido a que puede disminuir el voltaje a los electrodos del dispositivo.

15 En la forma más simple de funcionamiento, las celdas fotovoltaicas orgánicas (o celdas solares) se fabrican al introducir entre dos electrodos, que usualmente consisten en óxido de indio-estaño (ITO) (ánodo) y aluminio (Al) (cátodo), una capa delgada (aproximadamente 100 nanómetros) de una mezcla del compuesto aceptor de electrones y el compuesto donador de electrones (una arquitectura conocida como “heterounión a granel”). En general, a fin de elaborar una capa de este tipo, se prepara una solución de los dos compuestos y posteriormente, se crea una película fotoactiva sobre el ánodo [óxido de indio-estaño (ITO)] a partir de esta solución, usando técnicas de deposición adecuadas tal como, por ejemplo, “revestimiento por centrifugación”, “revestimiento por aspersión”, “impresión por chorro de tinta” y similares. Finalmente, el contraelectrodo [es decir, el cátodo de aluminio (Al)] se deposita en la película seca. Opcionalmente, se pueden introducir otras capas adicionales entre los electrodos y la película fotoactiva, capas que son capaces de realizar funciones específicas de naturaleza eléctrica, óptica o mecánica.

25 En general, a fin de facilitar el logro del ánodo [óxido de indio-estaño (ITO)] por las brechas electrónicas (o agujeros) y al mismo tiempo bloquear el transporte de electrones, mejorando de este modo la recolección de cargas por el electrodo e inhibiendo los fenómenos de recombinación, antes de crear la película fotoactiva a partir de la mezcla del compuesto aceptor de electrones y el compuesto donador de electrones como se reportó anteriormente, se deposita una película a partir de una suspensión acuosa de PEDOT:PSS [poli(3,4-etileno dioxitiofeno)poliestireno sulfonato], usando técnicas de deposición adecuadas tal como, por ejemplo, “revestimiento por centrifugación”, “revestimiento por aspersión”, “impresión por chorro de tinta” y similares.

35 También se conocen celdas fotovoltaicas poliméricas (o celdas solares) con estructura invertida. En general, las celdas fotovoltaicas poliméricas (o celdas solares) con estructura invertida reportadas en la bibliografía comprenden las siguientes capas: (i) un soporte de material transparente; (ii) un cátodo de óxido de indio-estaño (ITO); (iii) una capa amortiguadora catódica que tiene la función de portador de electrones y barrera de brechas electrónicas (o agujeros) que comprende en general óxido de zinc; (iv) una capa activa que comprende un compuesto donador de electrones y un compuesto aceptor de electrones; (v) una capa amortiguadora anódica que tiene la función de portador de brechas electrónicas (o agujeros) y barrera de electrones que comprende un material de transporte de separaciones, en general seleccionado de óxido de molibdeno, óxido de tungsteno, óxido de vanadio, (vi) en general, un ánodo de plata (Ag), oro (Au) o aluminio (Al).

45 El compuesto donador de electrones más comúnmente usado en la realización de celdas fotovoltaicas orgánicas (o celdas solares) es el poli(3-hexiltiofeno) regioregular (P3HT). Este polímero tiene características electrónicas y ópticas óptimas (buenos valores de los orbitales HOMO y LUMO, buen coeficiente de absorción molar), buena solubilidad en los solventes que se usan para fabricar celdas fotovoltaicas (o celdas solares) y una movilidad moderada de las brechas electrónicas.

50 Otros ejemplos de polímeros que se pueden usar ventajosamente como compuestos donadores de electrones son: el polímero de PCDTBT {poli [N-9"-heptadecanil-2,7-carbazol-*alt*-5,5-(4',7'-di-2-tienil-2',1',3'-benzotiadiazol)]}, el polímero de PCPDTBT {poli[2,6-(4,4-bis-(2-etilhexil)-4*H*-ciclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]ditiófeno)-*alt*-4,7(2,1,3-benzotiadiazol)]}

55 También se conocen compuestos donadores de electrones que contienen unidades benzoditiofénicas que tienen una estructura similar a poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) en el cual, sin embargo, las unidades tiofénicas se planarizan por anillos de benceno. Esta característica, además de reducir el potencial de oxidación de los compuestos donadores de electrones, mejora su estabilidad en el aire y asegura su envasado rápido y en consecuencia, un alto orden molecular, durante la realización de la película fotoactiva: esto da por resultado excelentes propiedades de transporte de carga [electrones o brechas electrónicas (agujeros)]. En consecuencia, el uso de compuestos donadores de electrones que contienen unidades benzoditiofénicas puede permitir la realización de dispositivos fotovoltaicos con mejores rendimientos.

60 Por ejemplo, los compuestos donadores de electrones que contienen unidades benzoditiofénicas son descritos por Huo L. y otros en el artículo: “Synthesis of a polythieno[3,4-*b*]thiophene derivative with a low-lying HOMO level and its application in polymer solar cells”, “Chemical Communication” (2011), Vol. 47, páginas 8850-8852. Este artículo describe la preparación de un derivado de politieno[3,4-*b*]tiofeno por copolimerización entre un benzoditiofeno plano que tiene un valor de HOMO bajo con una unidad tieno[3,4-*b*]tiofénica.

Se conoce que el benzoditiofeno y/o isómeros del mismo [por ejemplo, benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófeno o (BDT) y benzo[2,1-b:3,4-b']ditiófeno o (BDP)], son compuestos de interés significativo cuya síntesis ha sido objeto de numerosas investigaciones.

5 En general, los compuestos donadores de electrones usados en celdas fotovoltaicas de alta eficiencia se representan casi exclusivamente por polímeros en los cuales una unidad rica en electrones se alterna con una unidad pobre en electrones. Los detalles adicionales relacionados con estos polímeros se pueden encontrar, por ejemplo, en los siguientes artículos: Yu L. y otros, "How to design low bandgap polymers for highly efficient organic solar cells", "Materials Today" (2014), Vol. 17, No. 1, páginas 11-15; You W. y otros: "Structure- Property Optimizations in Donor Polymers via Electronics, Substituents, and Side Chains Toward High Efficiency Solar Cells", "Macromolecular Rapid Communications" (2012), Vol. 10 33, páginas 1162-1177; Havinga E. E. y otros: "A new class of small band gap organic polymer conductors", "Polymer Bulletin" (1992), Vol. 29, páginas 119-126.

15 Sin embargo, estos polímeros donadores de electrones no siempre son óptimos. De hecho, puesto que el flujo de fotones de la radiación solar que llega a la superficie de la tierra es máximo para valores de energía de alrededor de 1,8 eV (que corresponden a radiaciones que tienen una longitud de onda de aproximadamente 700 nm), debido a los altos valores de "banda prohibida" (en general mayores de 2 eV - 3 eV) que caracterizan a muchos de los polímeros donadores de electrones mencionados anteriormente, el llamado proceso de "recolección de luz" o "recolección de fotones" no es muy eficiente y solo una parte de la radiación solar total se convierte en electricidad.

20 A fin de mejorar el rendimiento del llamado proceso de "recolección de luz" o "recolección de fotones" y en consecuencia, la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos (o solares) orgánicos, es por lo tanto esencial identificar nuevos polímeros donadores de electrones capaces de capturar y convertir las longitudes de onda de radiación solar que tienen menor energía, es decir, polímeros donadores de electrones caracterizados por valores de "banda prohibida" más bajos que aquellos de los polímeros habitualmente usados como donadores de electrones.

25 Con este fin, se han realizado esfuerzos en la técnica para identificar polímeros donadores de electrones que tienen un valor de banda prohibida bajo (es decir, un valor de "banda prohibida" de aproximadamente 2 eV - 2,15 eV).

30 Por ejemplo, una de las estrategias más comúnmente usadas para obtener polímeros donadores de electrones que tienen un valor de "banda prohibida" bajo es la síntesis de polímeros conjugados alternativos que comprenden unidades ricas en electrones (donador) y unidades pobres en electrones (aceptor). Una síntesis de este tipo se describe, por ejemplo, por Chen J. y otros en el artículo "Development of Novel Conjugated Donor Polymers for High-Efficiency Bulk-Heterojunction Photovoltaic Devices", "Account of Chemical Research" (2009), Vol. 42(11), páginas 1709-1718.

35 La solicitud de patente estadounidense US 2015/0333265 describe polímeros que comprenden unidades benzoditiofénicas funcionalizadas que se dice que se usan de manera ventajosa como semiconductores orgánicos en dispositivos orgánicos electrónicos, en particular en dispositivos fotovoltaicos orgánicos o en fotodiodos, o en dispositivos que contienen un diodo o en "transistores de efecto de campo orgánico" (OFET).

40 Cho M. J. y otros, en "Polymer" (2012), Vol. 53, páginas 3835-3841, describen celdas solares poliméricas que contienen 4,8-bis(2-etilhexiloxi)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófeno y polímeros conjugados que contienen tiofenos sustituidos con grupos éster. Se dice que las celdas solares mencionadas anteriormente disminuyen su rendimiento, en particular en términos de eficiencia de conversión de energía (PCE_{av}), conforme incrementa la longitud de cadena de los grupos éster presentes en los tiofenos.

45 Puesto que tanto los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) orgánicos como los "transistores de película delgada orgánica" (OTFT), o "transistores de efecto de campo orgánico" (OFET), o los "diodos orgánicos de emisión de luz" (OLED), aún son de gran interés, el estudio de nuevos polímeros donadores de electrones conjugados que se pueden usar de manera ventajosa en los mismos, aún es de gran interés.

50 Por lo tanto, el solicitante ha abordado el problema de encontrar polímeros donadores de electrones conjugados que tienen un valor de "banda prohibida" bajo (es decir, un valor de "banda prohibida" de aproximadamente 2 eV - 2,15 eV), que se pueden usar en la construcción de dispositivos orgánicos, en particular, tanto en la construcción de dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) tal como, por ejemplo, celdas fotovoltaicas (o celdas solares), módulos fotovoltaicos (o módulos solares), ya sea sobre un soporte rígido o sobre un soporte flexible, como en la construcción de "transistores de película delgada orgánica" (OTFT), "transistores de efecto de campo orgánico" (OFET), "diodos orgánicos de emisión de luz" (OLED). Se hace referencia adicional a US2015/333265.

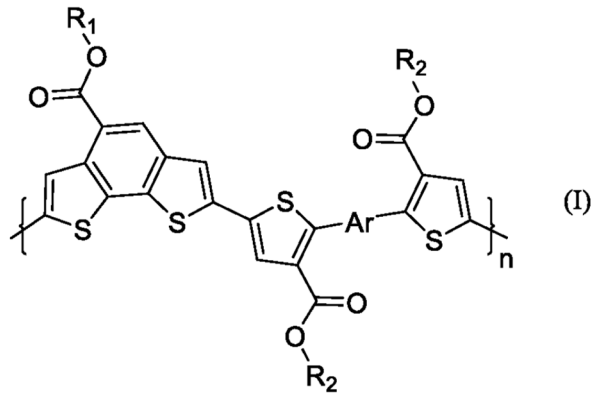
60 Divulgación de la invención

65 El solicitante ha encontrado ahora nuevos polímeros conjugados con donador de electrones, en particular polímeros conjugados con benzoditiofeno que comprenden grupos tiofénicos sustituidos con grupos éster, y grupos aceptores de electrones o grupos donadores de electrones, que tienen la fórmula general específica (I) dada más adelante. Los polímeros conjugados con debenzoditiofeno tienen un valor bajo de "banda prohibida" (es decir, un valor de "banda prohibida" de aproximadamente 2 eV - 2,15 eV) y se pueden usar de manera ventajosa en la construcción de dispositivos

orgánicos, en particular, tanto en la construcción de dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) tal como, por ejemplo, celdas fotovoltaicas (o celdas solares), módulos fotovoltaicos (o módulos solares), ya sea sobre un soporte rígido o sobre un soporte flexible, como en la construcción de “transistores de película delgada orgánica” (OTFT), “transistores de efecto de campo orgánico” (OFET), “diodos orgánicos de emisión de luz” (OLED).

5

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es un polímero conjugado con benzoditiofeno de la fórmula general (I):



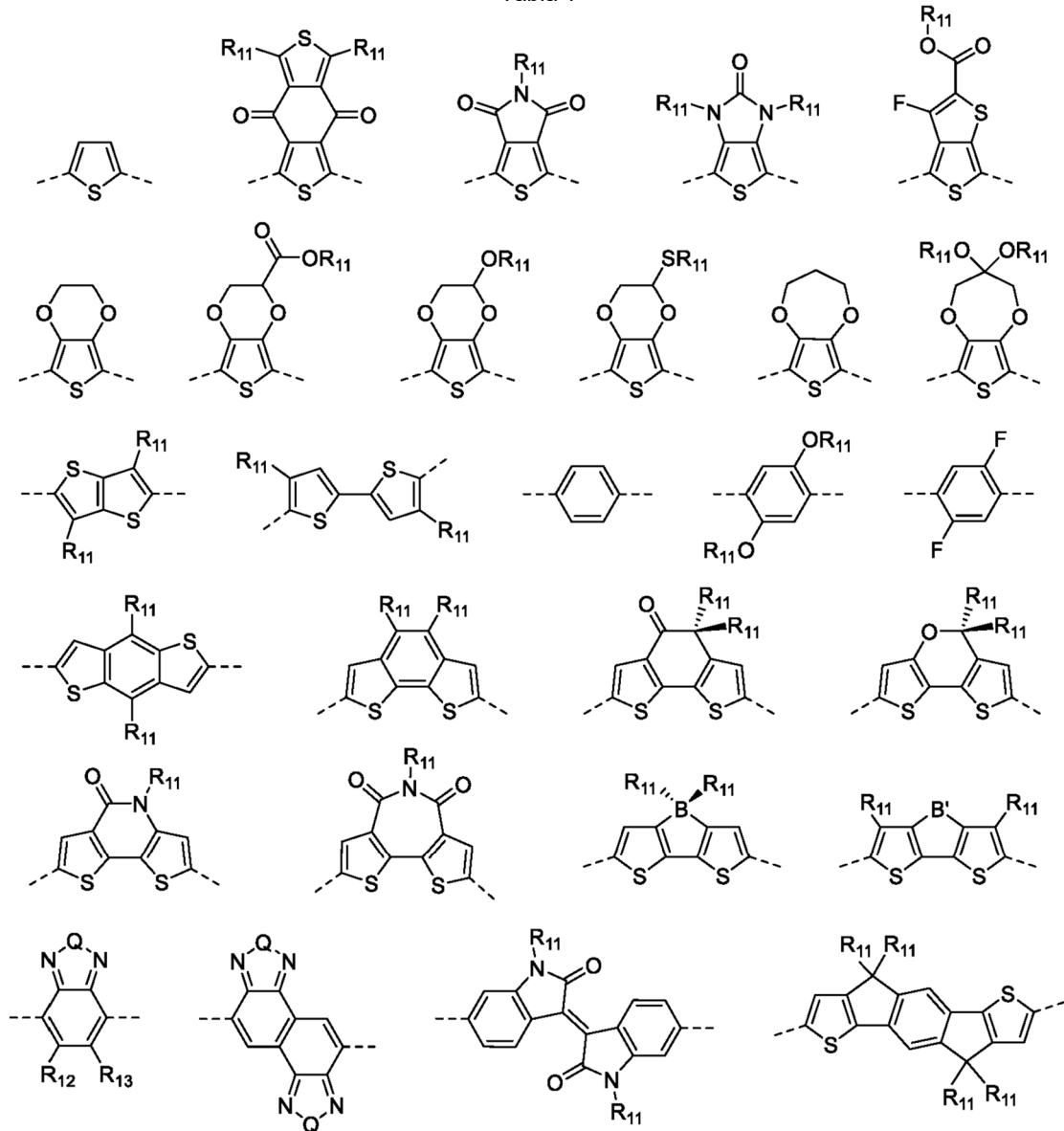
10 donde:

- R₁ y R₂, mutuamente idénticos o diferentes, se seleccionan de grupos alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, preferentemente de C₂-C₂₀, C₁-C₃₀; opcionalmente grupos cicloalquilo sustituidos; opcionalmente grupos arilo sustituidos; opcionalmente grupos heteroarílicos sustituidos; grupos alcoxi lineales o ramificados, preferentemente de C₂-C₂₀, C₁-C₃₀; grupos tiol -S-R₃ donde R₃ se selecciona de grupos alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, preferentemente de C₂-C₂₀, C₁-C₃₀; grupos polietilenoxi R₄-O-[CH₂-CH₂-O]_m- donde R₄ se selecciona de grupos alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, preferentemente de C₂-C₂₀, C₁-C₃₀ y n es un número entero que varía de 1 a 4; grupos -R₅-OR₆ donde R₅ se selecciona de grupos alquilo lineales o ramificados, preferentemente de C₂-C₂₀, C₁-C₃₀, y R₆ representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona de grupos alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, preferentemente de C₂-C₂₀, C₁-C₃₀; grupos -COR₇ donde R₇ se selecciona de grupos alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, preferentemente de C₂-C₂₀, C₁-C₃₀; -grupos COOR₈ donde R₈ se selecciona de grupos alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, preferentemente de C₂-C₂₀, C₁-C₃₀; grupos polietilenoxi R₉-[-OCH₂-CH₂-]_p- donde R₉ se selecciona de grupos alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, preferentemente de C₂-C₂₀, C₁-C₃₀, y p es un número entero que varía de 1 a 4; grupos R₁₀-T donde R₁₀ se selecciona de grupos alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, preferentemente de C₂-C₂₀, C₁-C₃₀ y T representa un grupo polialcohol -OCH₂-CHOH-CH₂OH, o un grupo amino -N(CH₃)₂, o un grupo carboxílico -CO₂H, o un grupo -CHO, o un grupo ciano (-CN);
- Ar representa un grupo aceptor de electrones o un grupo donador de electrones;
- n es un número entero que varía de 10 a 500, preferentemente que varía de 20 a 300.

30

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en la fórmula general (I), Ar se puede seleccionar, por ejemplo, de los grupos mostrados en la tabla 1.

Tabla 1



donde:

- 5
- B representa un átomo de azufre, un átomo de oxígeno, un átomo de selenio; o representa un grupo N-R₁₄ donde R₁₄ representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona de grupos alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, preferentemente de C₆-C₂₆, C₁-C₃₀;
 - B' representa un átomo de carbono, un átomo de silicio, un átomo de germanio;
 - 10 - Q representa un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, un átomo de oxígeno, un átomo de selenio; o representa un grupo C-R₁₄ donde R₁₄ tiene los mismos significados dados anteriormente;
 - R₁₁, mutuamente idénticos o diferentes, se seleccionan de grupos alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, preferentemente de C₂-C₂₀, C₁-C₃₀; opcionalmente grupos cicloalquilo sustituidos; opcionalmente grupos arilo sustituidos; opcionalmente grupos heteroarílicos sustituidos; grupos alcoxi lineales o ramificados, saturados o insaturados, preferentemente de C₂-C₂₀, C₁-C₃₀; grupos polietilenoxi R₁₅-[-OCH₂-CH₂]_q- donde R₁₅ se selecciona de grupos alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, preferentemente de C₂-C₂₀, C₁-C₃₀; y q es un número entero que varía de 1 a 4; grupos -R₁₆-OR₁₇ donde R₁₆ se selecciona de grupos alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, preferentemente de C₂-C₂₀, C₁-C₃₀ y R₁₇ representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona de grupos alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, preferentemente de C₂-C₂₀, C₁-C₃₀; -grupos COR₁₇ donde R₁₇ tiene los mismos significados dados anteriormente; grupos -COOR₁₇ donde R₁₇ tiene los mismos significados dados anteriormente; o representan un grupo -CHO, o un grupo ciano (-CN);
 - 15
 - 20 - R₁₂ y R₁₃, mutuamente idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor; o se seleccionan de grupos alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, preferentemente de C₂-C₂₀, C₁-C₃₀; opcionalmente grupos cicloalquilo sustituidos; opcionalmente grupos arilo sustituidos; grupos alcoxi lineales o ramificados,

preferentemente de C₂-C₂₀, C₁-C₃₀; grupos polietilenoxi R₁₅-[OCH₂-CH₂-CH₂]_q- donde R₁₅ tiene los mismos significados dados anteriormente y q es un número entero que varía de 1 a 4; grupos -R₁₆-OR₁₇ donde R₁₆ y R₁₇ tienen los mismos significados dados anteriormente; grupos -COR₁₇ donde R₁₇ tiene los mismos significados dados anteriormente; grupos -COOR₁₇ donde R₁₇ tiene los mismos significados dados anteriormente; o representan un grupo -CHO, o un grupo ciano (-CN);

- R₁₂ y R₁₃, se pueden enlazar opcionalmente entre sí para formar, conjuntamente con los átomos de carbono a los cuales se unen, un ciclo saturado, insaturado o aromático o un sistema policíclico que contiene de 3 a 14 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 6 átomos de carbono, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos tal como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en la fórmula general (I):

- R₁ se selecciona de grupos alquilo lineales o ramificados, preferentemente de C₂-C₂₀, C₁-C₃₀; preferentemente grupo 2-octil-dodecilo;

- R₂, mutuamente idénticos o diferentes, de manera mutuamente preferente idénticos, se seleccionan de grupos alquilo lineales o ramificados, preferentemente de C₂-C₂₀, C₁-C₃₀; preferentemente grupo n-octilo;

- Ar representa un grupo donador de electrones, preferentemente tiofeno;

- n es un número entero que varía de 20 a 300.

Para los propósitos de la presente descripción y las siguientes reivindicaciones, las definiciones de los intervalos numéricos siempre comprenden los valores extremos a menos que se especifique de otro modo.

Para el propósito de la descripción y las siguientes reivindicaciones, el término "que comprende" también incluye los términos "que consiste esencialmente en" o "que consiste en".

Para el propósito de la presente descripción y las siguientes reivindicaciones, el término "grupos alquilo de C₁-C₃₀" significa grupos alquilo que tienen de 1 a 30 átomos de carbono lineales o ramificados, saturados o insaturados. Ejemplos específicos de grupos alquilo de C₁-C₃₀ son: metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, *terc-butilo*, pentilo, etilhexilo, hexilo, heptilo, n-octilo, nonilo, decilo, dodecilo, 2-octil-dodecilo.

Para el propósito de la presente descripción y las siguientes reivindicaciones, el término "grupos cicloalquilo" significa grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 30 átomos de carbono. Estos grupos cicloalquilo se pueden sustituir opcionalmente con uno o más grupos, mutuamente idénticos o diferentes, seleccionados de: átomos de halógeno tal como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo, preferentemente flúor; grupos hidroxilo; grupos alquilo de C₁-C₁₂; grupos alcoxi de C₁-C₁₂; grupos tioalcoxi de C₁-C₁₂; grupos tri-alquilsililo de C₃-C₂₄; grupos polietileno oxilo; grupos ciano; grupos amino; grupos mono- o di-alquilamina de C₁-C₁₂; grupos nitro. Los ejemplos específicos de grupos cicloalquilo son: ciclopropilo, 2,2-difluorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, metoxiciclohexilo, fluorociclohexilo, fenilciclohexilo, decalina, abietilo.

Para el propósito de la presente descripción y las siguientes reivindicaciones, el término "grupos arilo" significa grupos carbocíclicos aromáticos que tienen de 6 a 60 átomos de carbono. Estos grupos arilo se pueden sustituir opcionalmente con uno o más grupos, mutuamente idénticos o diferentes, seleccionados de: átomos de halógeno tal como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo, preferentemente flúor; grupos hidroxilo; grupos alquilo de C₁-C₁₂; grupos alcoxi de C₁-C₁₂; grupos tioalcoxi de C₁-C₁₂; grupos tri-alquilsililo de C₃-C₂₄; grupos polietileno oxilo; grupos ciano; grupos amino; grupos mono- o di-alquilamina de C₁-C₁₂; grupos nitro. Los ejemplos específicos de grupos arilo son: fenilo, metilfenilo, trimetilfenilo, metoxifenilo, hidroxifenilo, feniloxifenilo, fluorofenilo, pentafluorofenilo, clorofenilo, bromofenilo, nitrofenilo, dimetilaminofenilo, naftilo, fenilnafteno, fenanteno, antraceno.

Para el propósito de la presente descripción y las siguientes reivindicaciones, el término "grupos heteroarilo" significa grupos heterocíclicos aromáticos, penta- o hexa-atómicos, también benzocondensados o heterobíclicos, que contienen de 4 a 60 átomos de carbono y de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, selenio, fósforo. Este grupo heteroarilo se puede sustituir opcionalmente con uno o más grupos, mutuamente idénticos o diferentes, seleccionados de: átomos de halógeno tal como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo, preferentemente flúor; grupos hidroxilo; grupos alquilo de C₁-C₁₂; grupos alcoxi de C₁-C₁₂; grupos tioalcoxi de C₁-C₁₂; grupos tri-alquilsililo de C₃-C₂₄; grupos polietileno oxilo; grupos ciano; grupos amino; grupos mono- o di-alquilamina de C₁-C₁₂; grupos nitro. Los ejemplos específicos de grupos heteroarilo son: piridina, metilpiridina, metoxipiridina, fenilpiridina, fluoropiridina, pirimidina, piridazina, pirazina, triazina, tetrazina, quinolina, quinoxalina, quinazolina, furano, tiofeno, hexiltiofeno, bromotiofeno, dibromotiofeno, pirrol, oxazol, tiazol, isooxazol, isotiazol, oxadiazol, tiadiazol, pirazol, imidazol, triazol, tetrazol, indol, benzofurano, benzotiofeno, benzooxazol, benzotiazol, benzoxadiazol, benzotiadiazol, benzopirazol, bencimidazol, benzotriazol, triazolopiridina, triazolopirimidina, cumarina.

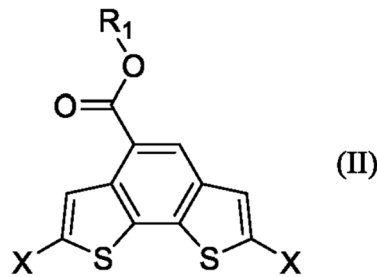
Para el propósito de la presente descripción y las siguientes reivindicaciones, el término "grupos alcoxi de C₁-C₃₀" significa grupos que comprenden un átomo de oxígeno al cual se enlaza un grupo alcoxi de C₁-C₃₀ lineal o ramificado, saturado o insaturado. Ejemplos específicos de grupos alcoxi de C₁-C₃₀ son: metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, iso-propoxilo, n-butoxilo, iso-butoxilo, *terc*-butoxilo, pentoxilo, hexiloxilo, 2-etilhexiloxilo, 2-hexildeciloxilo, 2-octiltetradeciloxilo, 2-octildodeciloxilo, 2-deciltetradeciloxilo, heptiloxilo, octiloxilo, noniloxilo, deciloxilo, dodeciloxilo.

Para el propósito de la presente descripción y las siguientes reivindicaciones, el término "grupos alquileo de C₁-C₃₀" significa grupos alquileo que tienen de 1 a 30 átomos de carbono lineales o ramificados. Ejemplos específicos de grupos alquileo de C₁-C₂₀ son: metileno, etileno, *n*-propileno, iso-propileno, *n*-butileno, iso-butileno, *tert*-butileno, pentileno, etilhexileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno, dodecileno.

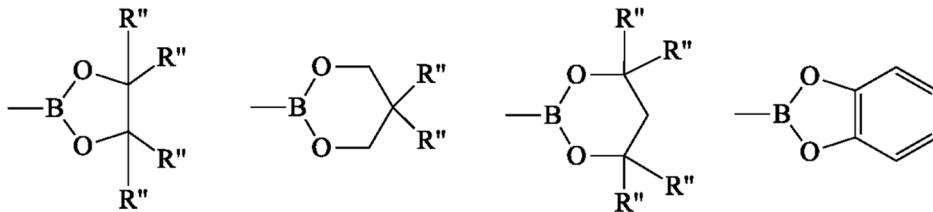
Para el propósito de la presente descripción y las siguientes reivindicaciones, el término "grupos de polietileno" significa grupos que tienen unidades de oxietileno en la molécula. Ejemplos específicos de grupos polietileno son: metiloxietileno, metiloxi-dietileno, 3-oxatetraoxileno, 3,6-dioxaheptileno, 3,6,9-trioxadecileno, 3,6,9,12-tetraoxahexadecileno.

El polímero conjugado con benzoditiofeno de la fórmula general (I) objeto de la presente invención se puede obtener por procesos conocidos en la técnica.

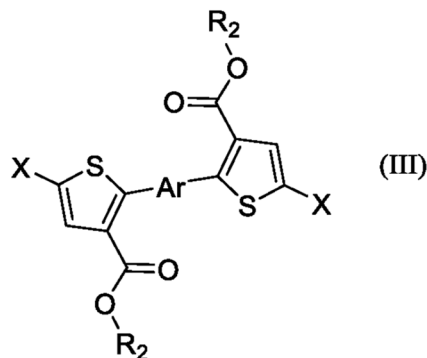
Por ejemplo, el polímero conjugado con benzoditiofeno de la fórmula general (I) objeto de la presente invención se puede obtener por un proceso que comprende hacer reaccionar al menos un derivado de benzoditiofeno de la fórmula general (II):



donde R₁ tiene los mismos significados dados anteriormente y X representa un átomo de halógeno tal como, por ejemplo, cloro, flúor, bromo, yodo, preferentemente, bromo; o se selecciona de los grupos -Sn(R_a)₃ donde R_a, mutuamente idénticos o diferentes, se seleccionan de grupos alquilo lineales o ramificados, preferentemente de C₂-C₂₀, C₁-C₃₀; o de grupos B(OR_b)₃ donde R_b, mutuamente idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos alquilo lineales o ramificados, preferentemente de C₂-C₂₀, C₁-C₃₀, o los grupos OR_b junto con los otros átomos a los cuales se enlazan pueden formar un anillo heterocíclico que tiene una de las siguientes fórmulas:



donde R'', mutuamente idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos alquilo lineales o ramificados, preferentemente de C₂-C₂₀, C₁-C₃₀, con al menos un compuesto de la fórmula general (III):



donde R₂, Ar y X, tienen los mismos significados dados anteriormente, obteniendo un polímero conjugado con benzoditiofeno de la fórmula general (I).

- El proceso mencionado anteriormente se puede llevar a cabo de acuerdo con técnicas conocidas en la técnica como se describe, por ejemplo, por Xu J. y otros, en el artículo "Effect of fluorination of the electrochromic performance of benzothiadiazole-based donor-acceptor copolymers", "Journal of Materials Chemistry" (2015), Vol. 3, páginas 5589-5597: detalles adicionales con respecto al proceso mencionado anteriormente se pueden encontrar en los siguientes ejemplos.
- 5 El derivado de benzoditiofeno de la fórmula general (II) se puede obtener de acuerdo con procesos conocidos en la técnica como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente de Estados Unidos US 2015/0333265 dada anteriormente: se pueden encontrar detalles adicionales en los siguientes ejemplos.
- 10 El compuesto de la fórmula general (III) se puede obtener de acuerdo con procesos conocidos en la técnica como se describe, por ejemplo, por Li S. y otros, en el artículo "A Wide Band-Gap Polymer with a Deep Highest Occupied Molecular Orbital Level Enables 14,2 % Efficiency in Polymer Solar Cells", "Journal of the American Chemical Society" (2018), Vol. 140, páginas 7159-7167: se pueden encontrar detalles adicionales en los siguientes ejemplos.
- 15 Como se mencionó anteriormente, el polímero conjugado con benzoditiofeno de la fórmula general (I), se puede usar de manera ventajosa en la construcción de dispositivos orgánicos, en particular dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) tal como, por ejemplo, celdas fotovoltaicas (o celdas solares), módulos fotovoltaicos (o módulos solares), ya sea sobre un soporte rígido o sobre un soporte flexible.
- 20 Un objeto adicional de la presente invención es, por lo tanto, un dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) tal como, por ejemplo, una celda fotovoltaica (o celda solar), un módulo fotovoltaico (o módulo solar), ya sea sobre un soporte rígido o sobre un soporte flexible, que comprende al menos un polímero conjugado con benzoditiofeno de la fórmula general (I).
- 25 Además, como se dijo anteriormente, el polímero conjugado con benzoditiofeno de la fórmula general (I), se puede usar de manera ventajosa en la construcción de "transistores de película delgada orgánica" (OTFT), "transistores de efecto de campo orgánico" (OFET) o "diodos orgánicos de emisión de luz" (OLED).
- 30 Un objeto adicional de la presente invención es por lo tanto, un "transistor de película delgada orgánica" (OTFT), o un "transistor de efecto de campo orgánico" (OFET), o un "diodo orgánico de emisión de luz" (OLED), que comprende al menos un polímero conjugado con benzoditiofeno de la fórmula general (I).
- La figura 3 más adelante muestra una vista en sección transversal de una celda fotovoltaica de polímero (o celda solar) con estructura invertida usada en los ejemplos 7-8 dados más adelante.
- 35 Con referencia a la figura 3, la celda fotovoltaica polimérica (o celda solar) con estructura invertida (1) comprende:
- un soporte de vidrio transparente (7);
 - un cátodo (2) de óxido de indio-estaño (ITO);
 - una capa amortiguadora catódica (3) que comprende óxido de zinc (ZnO);
 - 40 - una capa de material fotoactivo (4) que comprende poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) regioregular o un polímero conjugado con benzoditiofeno de la fórmula general (I) y éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C₆₁-butírico (PC₆₁BM);
 - una capa amortiguadora anódica (5) que comprende óxido de molibdeno (MoOs);
 - un ánodo de plata (Ag) (6).
- 45 Mejor modo para llevar a cabo la invención
- A fin de comprender mejor la presente invención y ponerla en práctica, a continuación se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos y no limitantes de la misma.
- 50 **Ejemplos**
- Caracterización de los polímeros obtenidos
- Determinación del peso molecular
- 55 El peso molecular de los polímeros obtenidos por funcionamiento de acuerdo con los siguientes ejemplos, se determinó por "cromatografía de permeación en gel" (GPC) en un instrumento WATERS 150C, usando columnas HT5432, con eluyente de triclorobenceno, a 80 °C.
- 60 Se dan el peso molecular promedio en peso (M_w), el peso molecular promedio en número (M_n) y el índice de polidispersidad ("PDI"), que corresponde a la relación M_w/M_n.
- Determinación de la "banda prohibida" óptica

Los polímeros obtenidos por funcionamiento de acuerdo con los siguientes ejemplos, se caracterizaron por espectroscopía UVVis-NIR para determinar la entidad energética de la “banda prohibida” óptica en solución o en película delgada de acuerdo con el siguiente procedimiento.

5 En el caso de que la “banda prohibida óptica” se midiera en solución, el polímero se disolvió en tolueno, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno u otro solvente adecuado. La solución obtenida de esta manera se colocó en una cubeta de cuarzo y se analizó en transmisión por medio de un espectrofotómetro UVVis-NIR de doble haz y doble monocromador Perkin Elmer λ 950, en el intervalo de 200 nm - 850 nm, con un ancho de banda de 2,0 nm, velocidad de escaneo de 220 nm/min y paso de 1 nm, usando como referencia una cubeta de cuarzo idéntica que contiene solo el solvente usado como referencia.

10 En el caso de que la “banda prohibida óptica” se midiera sobre película delgada, el polímero se disolvió en tolueno, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno u otro solvente adecuado, obteniendo una solución que tiene una concentración igual a aproximadamente 10 mg/ml, que se depositó por revestimiento por centrifugación sobre un portaobjetos de cuarzo Suprasil. La película delgada obtenida de esta manera se analizó en transmisión por medio de un espectrofotómetro UV-Vis-NIR de doble haz y monocromador doble Perkin Elmer A 950, en el intervalo de 200 nm - 850 nm, con un ancho de banda de 2,0 nm, velocidad de escaneo de 220 nm/min y paso de 1 nm, usando un portaobjetos de cuarzo Suprasil idéntico como tal, como referencia.

15 La “banda prohibida” óptica se estimó a partir de los espectros en transmisión al medir el borde de absorción que corresponde a la transición de la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB). La intersección con el eje de abscisas de la línea recta tangente a la banda de absorción en el punto de inflexión se usó para la determinación del borde.

20 El punto de inflexión (λ_F , y_F) se determinó con base en las coordenadas del mínimo del espectro en la primera derivada, indicadas con λ'_{\min} e y'_{\min} .

La ecuación de la línea recta tangente al espectro UV-Vis en el punto de inflexión (λ_F , y_F) es como sigue:

$$30 \quad y = y'_{\min} \lambda + y_F - y'_{\min} \lambda'_{\min}.$$

Finalmente, a partir de la condición de intersección con el eje de abscisas $\psi = 0$, se obtuvo:

$$35 \quad \lambda_{\text{BORDE}} = (y'_{\min} \lambda'_{\min} - y_F) / y'_{\min}.$$

Por lo tanto, al medir las coordenadas del mínimo del primer espectro derivado y el valor de absorbancia correspondiente y_F del espectro UV-Vis, se obtuvo λ_{BORDE} directamente por sustitución.

La energía correspondiente es:

$$40 \quad E_{\text{BORDE}} = h_{\text{BORDE}} = h c / \lambda_{\text{BORDE}}$$

donde:

45 - $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s;
- $c = 2,998 \cdot 10^8$ m s⁻¹;

es decir:

$$50 \quad E_{\text{BORDE}} = 1.988 \cdot 10^{-16} \text{ J} / \lambda_{\text{BORDE}} \text{ (nm)}.$$

Por último, recordando que 1 J = 6,24 10¹⁸ eV, se tiene:

$$55 \quad E_{\text{BORDE}} = 1240 \text{ eV} / \lambda_{\text{BORDE}} \text{ (nm)}.$$

Determinación de HOMO y LUMO

La determinación de los valores de HOMO y LUMO de los polímeros obtenidos por funcionamiento de acuerdo con los siguientes ejemplos, se llevó a cabo usando la técnica de voltamperometría cíclica (CV). Esta técnica hace posible medir los valores de los potenciales de formación del catión radical y el anión radical de la muestra bajo examinación. Estos valores, insertados en una ecuación especial, permiten que se obtengan los valores HOMO y LUMO del polímero en cuestión. La diferencia entre HOMO y LUMO hace el valor de la “banda prohibida” electroquímica.

Los valores de la “banda prohibida” electroquímica son en general más altos que los valores de la “banda prohibida” óptica, puesto que durante la ejecución de la voltametría cíclica (CV), el compuesto neutro se carga y experimenta una reorganización conformacional, con un incremento en la brecha energética, en tanto que la medición óptica no conduce a la formación de especies cargadas.

Las mediciones de voltamperometría cíclica (CV) se llevaron a cabo con un potenciostato Autolab PGSTAT12 (con el software GPES Ecochemie) en una celda de tres electrodos. En las mediciones llevadas a cabo, se usó un electrodo de Ag/AgCl como el electrodo de referencia, un alambre de platino como el contraelectrodo y un electrodo de grafito vítreo como el electrodo de trabajo. La muestra que se va a analizar se disolvió en un solvente adecuado y posteriormente se depositó, con un capilar calibrado, sobre el electrodo de trabajo, para formar una película. Los electrodos se sumergieron en una solución electrolítica 0,1 M de tetrafluoroborato de tetrabutilamonio al 95 % en acetonitrilo. La muestra se sometió posteriormente a un potencial cíclico en forma de una onda triangular. Al mismo tiempo, como una función de la diferencia de potencial aplicada, se monitoreó la corriente, que señala la aparición de reacciones de oxidación o reducción de la presente especie.

El proceso de oxidación corresponde a la remoción de un electrón de HOMO, en tanto que el ciclo de reducción corresponde a la introducción de un electrón en LUMO. Los potenciales de formación de catión radical y anión radical se derivaron del valor del “inicio” pico (E_{inicio}), que se provoca por moléculas y/o segmentos de cadena con niveles de HOMO-LUMO más cerca de los bordes de las bandas. Los potenciales electroquímicos con respecto a los relacionados con los niveles electrónicos se pueden correlacionar si ambos se refieren al vacío. Para este propósito, se tomó como referencia el potencial de ferroceno en vacío, conocido en la bibliografía e igual a -4,8 eV. El par redox entre solventes ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc^+) se seleccionó debido a que tiene un potencial de reducción de óxido independiente del solvente de trabajo.

Por lo tanto, la fórmula general para calcular las energías de los niveles de HOMO-LUMO viene dada por la siguiente ecuación:

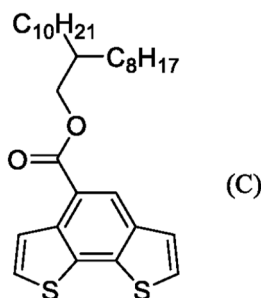
$$E(\text{eV}) = -4,8 + [E_{1/2 \text{ Ag/AgCl}} (\text{Fc}/\text{Fc}^+) - E_{\text{INICIO Ag/AgCl}} (\text{polímero})]$$

donde:

- E = HOMO o LUMO de acuerdo con el valor de E_{inicio} introducido;
- $E_{1/2 \text{ Ag/AgCl}}$ = potencial de media onda del pico que corresponde al par redox ferroceno/ferrocinio medido bajo las mismas condiciones de análisis que la muestra y con el mismo trío de electrodos usados para la muestra;
- $E_{\text{inicio Ag/AgCl}}$ = potencial de “inicio” medido para el polímero en el área anódica al calcular HOMO y en el área catódica al calcular LUMO.

Ejemplo 1

Preparación de 2-octildodecil-benzo[2,1-b;3,4-b']ditiofeno-4-carboxilato de la fórmula (C)

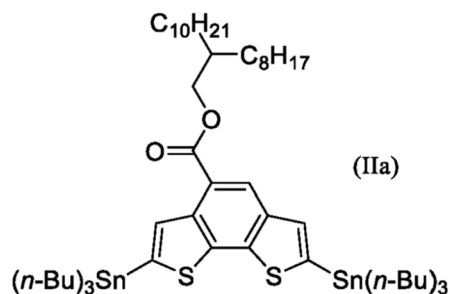


En un matraz de 250 ml, equipado con refrigerante y agitación magnética, se cargaron los siguientes, bajo flujo de argón, en el orden: ácido 3-tiofenoacético (Aldrich) (0,711 g; 5 mmoles), acetato de paladio(II) [$\text{Pd}(\text{OAc})_2$] (Aldrich) (0,023 g; 0,1 mmoles), trifenilfosfina [PPh_3] (Aldrich) (0,052 g; 0,2 mmoles), carbonato de potasio [K_2CO_3] (Aldrich) (1,382 g; 10 mmoles), *N,N*-dimetilformamida anhidra (DMF) (Aldrich) (30 ml) y 2-bromotiofeno-3-carbaldehído (Aldrich) (0,955 g; 5 mmoles): la mezcla de reacción se calentó a 110 °C y se mantuvo a esta temperatura, con agitación, durante 12 horas. Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente (25 °C) y se adicionó 9-(bromometil)nonadecano (Sunatech) (3,614 g; 10 mmol): la mezcla de reacción se dejó, bajo agitación, a temperatura ambiente (25 °C), durante 4 horas. Posteriormente, la mezcla de reacción se colocó en un embudo de separación de 500 ml, se diluyó con una solución de cloruro de amonio 0,1 M (NH_4Cl) (Aldrich) (3 x 100 ml) y se extrajo con acetato de etilo (Aldrich) (3 x 100 ml), obteniendo una fase acuosa y una fase orgánica. La fase orgánica completa (obtenida al combinar las fases orgánicas derivadas de las tres extracciones) se lavó hasta neutralidad con agua (3 x 50 ml) y posteriormente se hizo anhidra sobre sulfato de

sodio (Aldrich) y se evaporó. El residuo obtenido se purificó por elución en una columna cromatográfica de gel de sílice [(eluyente: *n*-heptano/acetato de etilo, 9/1, v/v) (Carlo Erba)], obteniendo 2,342 g de 2-octildodecil-benzo[2,1-b;3,4-b']ditiófono-4-carboxilato de la fórmula (C) como un aceite amarillo paja (rendimiento 91 %).

5 Ejemplo 2

Preparación de 2-octildodecil-2,7-bis(tributilestanil)-benzo[2,1-b;3,4-b']ditiófono-4-carboxilato de la fórmula (IIa)



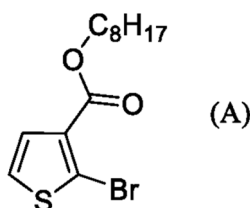
10

En un matraz de 250 ml, equipado con agitación magnética, se cargaron los siguientes, bajo flujo de argón, en el orden: 2-octildodecil-benzo[2,1-b;3,4-b']ditiófono-4-carboxilato (1,029 g; 2 mmoles) obtenido como se describe en el ejemplo 1 y tetrahidrofurano (THF) anhidro (Aldrich) (60 ml): la mezcla de reacción se enfrió a -78 °C y se mantuvo a esta temperatura, bajo agitación, durante aproximadamente 10 minutos. Posteriormente, por goteo, se adicionaron 4,4 ml de una solución de di-isopropilamina de litio (LDA) (Aldrich) en una mezcla de tetrahidrofurano (THF) (Aldrich)/hexano (Aldrich) (1/1, v/v) 1,0 M (0,471 g; 4,4 mmoles): la mezcla de reacción se mantuvo a -78 °C, bajo agitación, durante 3 horas. Posteriormente, se adicionaron por goteo 0,678 ml de cloruro de tributilestaño (Aldrich) (1,627 g; 5 mmoles): la mezcla de reacción se mantuvo a -78 °C, bajo agitación, durante 30 minutos, entonces se llevó a temperatura ambiente (25 °C) y se mantuvo a esta temperatura, con agitación, durante 16 horas. Posteriormente, la mezcla de reacción se colocó en un embudo de separación de 500 ml, se diluyó con una solución de bicarbonato de sodio 0,1 M (Aldrich) (200 ml) y se extrajo con éter dietílico (Aldrich) (3 x 100 ml), obteniendo una fase acuosa ácida y una fase orgánica. La fase orgánica completa (obtenida al combinar las fases orgánicas derivadas de las tres extracciones) se lavó hasta neutralidad con agua (3 x 50 ml) y posteriormente se hizo anhidra sobre sulfato de sodio (Aldrich) y se evaporó. El residuo obtenido se purificó por elución en una columna cromatográfica de sílice (Aldrich) pre-tratada con una mezcla de *n*-heptano (Aldrich)/trietilamina (TEA) (Aldrich) (9/1, v/v), [(eluyente: *n*-heptano) (Carlo Erba)], obteniendo 3,716 g de 2-octildodecil-2,7-bis(tributilestanil)benzo[2,1-b;3,4-b']ditiófono-4-carboxilato de la fórmula (IIa) como un aceite amarillo paja (rendimiento 85 %).

30

Ejemplo 3

Preparación de octil-2-bromotiofeno-3-carboxilato de la fórmula (A)



35

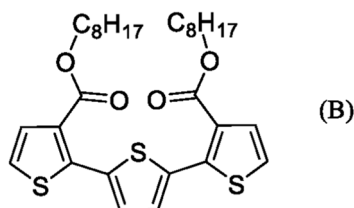
En un matraz de 100 ml, equipado con refrigerante y agitación magnética, se cargó lo siguiente, bajo flujo de argón, en el orden: ácido 2-bromo-3-tiofenocarboxílico (Aldrich) (2,07 g; 10 mmoles), *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC) (Aldrich) (1,032 g; 5 mmoles), 4-(dimetilamino)piridina (DMAP) (Aldrich) (0,305 g; 2 mmoles), diclorometano anhidro (DCM) (Aldrich) (20 ml) y, después de 5 minutos, se adicionó 1-octanol (Aldrich) (1,302 g; 10 mmoles) (Aldrich) por goteo: la mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente (25 °C), durante 24 horas. Posteriormente, la mezcla de reacción se colocó en un embudo de separación de 500 ml, se diluyó con agua destilada (150 ml) y se extrajo con diclorometano (DCM) (Aldrich) (3 x 100 ml), obteniendo una fase acuosa y una fase orgánica. La fase orgánica completa (obtenida al combinar las fases orgánicas derivadas de las tres extracciones) se hizo anhidra sobre sulfato de sodio (Aldrich) y se evaporó. El residuo obtenido se purificó por elución en una columna cromatográfica de gel de sílice [(eluyente: *n*-heptano/acetato de etilo, 9/1, (v/v) (Carlo Erba)], obteniendo 2,554 g de octil-2-bromotiofeno-3-carboxilato de la fórmula (A) como un aceite incoloro (rendimiento 80 %).

45

Ejemplo 4

Preparación de dioctil-2,2':5',2"-*terc*-tiofeno-3,3"-dicarboxilato de la fórmula (B)

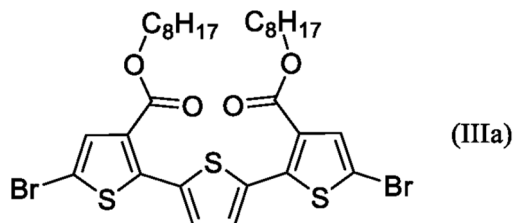
50



5 En un matraz de 100 ml, equipado con refrigerante y agitación magnética, se cargó lo siguiente, bajo flujo de argón, en el orden: octil-2-bromotiofeno-3-carboxilato obtenido como se describe en el ejemplo 3 (1,596 g; 5 mmoles), tolueno anhidro (Aldrich) (30 ml), 2,5-bis(trimetilestanil)tiofeno (Aldrich) (0,819 g; 2 mmoles) (Aldrich), tris(dibencilidenacetona) dipaladio(0) [Pd₂(dba)₃] (Aldrich) (0,055 g; 0,06 mmoles) y tri(o-tolil)fosfina [P(o-tol)₃] (Aldrich) (0,061 g; 0,2 mmoles): la mezcla de reacción se calentó a 115 °C y se mantuvo a esta temperatura, bajo agitación, durante 5 horas. Posteriormente, la mezcla de reacción se concentró por rotovapor y el residuo obtenido se purificó por elución en una columna cromatográfica de gel de sílice [(eluyente: n-heptano/acetato de etilo, 9/1, v/v) (Carlo Erba)], obteniendo 1,054 g de dioctil-2,2':5',2''-terc-tiofeno-3,3''-dicarboxilato de la fórmula (B) como un aceite amarillo paja (rendimiento 94 %).

Ejemplo 5

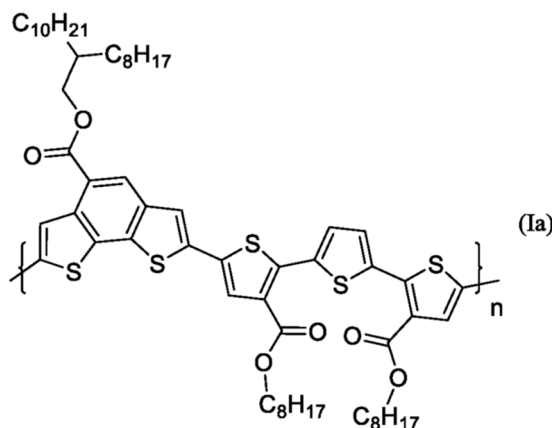
15 Preparación de dioctil-5,5''-dibromo-2,2':5',2''-terc-tiofeno-3,3''-dicarboxilato de la fórmula (IIIa)



20 En un matraz de 100 ml, equipado con agitación magnética, se cargó lo siguiente, bajo flujo de argón, en el orden: dioctil-2,2':5',2''-terc-tiofeno-3,3''-dicarboxilato de la fórmula (B) obtenido como se describe en el ejemplo 4 (1,009 g; 1,8 mmoles), cloroformo anhidro (Aldrich) (20 ml) y N-bromosuccinimida (Aldrich) (0,365 g; 2,05 mmoles): la mezcla de reacción se mantuvo, bajo agitación, a temperatura ambiente (25 °C), durante 20 horas. Posteriormente, la mezcla de reacción se colocó en un embudo de separación de 500 ml, se diluyó con agua destilada (150 ml) y se extrajo con diclorometano (DCM) (Aldrich) (3 x 100 ml), obteniendo una fase acuosa y una fase orgánica. La fase orgánica completa (obtenida al combinar las fases orgánicas derivadas de las tres extracciones) se hizo anhidra sobre sulfato de sodio (Aldrich) y se evaporó. El residuo obtenido se purificó por elución en una columna cromatográfica de gel de sílice [(eluyente: n-heptano/diclorometano, 9/1, v/v) (Carlo Erba)], obteniendo 1,164 g de dioctil-5,5''-dibromo-2,2':5',2''-terc-tiofeno-3,3''-dicarboxilato de la fórmula (IIIa) como un aceite amarillo-naranja (90 % de rendimiento).

Ejemplo 6

30 Preparación del polímero conjugado con benzoditiofeno de la fórmula (Ia)



35 En un matraz de 100 ml, equipado con agitación magnética, termómetro y refrigerante, se cargó lo siguiente, bajo flujo de argón, en el orden: dioctil-5,5''-dibromo-2,2':5',2''-terc-tiofeno-3,3''-dicarboxilato de la fórmula (IIIa) obtenido como se describe en el ejemplo 5 (0,719 g; 1,001 mmoles), tolueno (Aldrich) (80 ml), 2-octildodecil-2,7-bis(tributilestanil)benzo[2,1-b;3,4-b']ditiófeno-4-carboxilato de la fórmula (IIa) obtenido como se describe en el ejemplo 2 (1,2 g; 1,097 mmoles),

5 tris(dibencilidenacetona)dipaladio (0) [Pd₂(dba)₃] (Aldrich) (0,018 g; 0,02 mmoles) y tris(o-tolil)fosfina [P(o-tol)₃] (Aldrich) (0,031 g; 0,1 mmoles): la mezcla de reacción se calentó a 100 °C y se mantuvo a esta temperatura, bajo agitación, durante 24 horas. El color de la mezcla de reacción se volvió rojo oscuro después de 3 horas y se volvió rojo ladrillo oscuro al final de la reacción (es decir, después de 24 horas). Posteriormente, después de enfriar a temperatura ambiente (25 °C), la mezcla de reacción obtenida se colocó en metanol (Aldrich) (300 ml) y el precipitado obtenido se sometió a extracción secuencial en un aparato Soxhlet con metanol (Aldrich), acetona (Aldrich), n-heptano (Aldrich) y finalmente, cloroformo (Aldrich). El residuo que permaneció dentro del extractor se disolvió en clorobenceno (Aldrich) (50 ml) a 80 °C. La solución caliente se precipitó en metanol (Aldrich) (300 ml). El precipitado obtenido se recolectó y se secó bajo vacío a 50 °C durante 16 horas, obteniendo 1,014 g de un producto sólido violeta oscuro (95 % de rendimiento), que corresponde al polímero conjugado con benzoditiofeno de la fórmula (Ia).

Este producto sólido se sometió a las caracterizaciones anteriores obteniendo los siguientes datos:

- 15 - (M_w) = 85617 Dalton;
 - (PDI) = 2,2384.
 - (λ_{BORDE SOL.}) = 610 nm;
 - (λ_{BORDE película}) = 620 nm;
 - E_{g,opt.sol.} = 2,01 eV;
 20 - E_{g,opt.film} = 1,99 eV;
 - (HOMO) = - 5,42 eV

Ejemplo 7 (comparativo)

25 Celda solar que comprende poli-3-hexiltiofeno (P3HT) regioregular

Para este propósito, se usó una celda solar polimérica con estructura invertida, representada esquemáticamente en la figura 3.

30 Para este propósito, se preparó un dispositivo basado en polímero sobre un sustrato de vidrio revestido con ITO (óxido de indio-estaño) (Kintec Company - Hong Kong), previamente sometido a un procedimiento de limpieza que consiste en una limpieza manual, frotando con un paño sin pelusa empapado en un detergente diluido con agua de grifo. Entonces, el sustrato se enjuagó con agua de grifo. Posteriormente, el sustrato se limpió a fondo usando los siguientes métodos en secuencia: baños ultrasónicos en (i) agua destilada más detergente (seguido de secado manual con un paño sin pelusa); (ii) agua destilada [seguido de secado manual con un paño sin pelusa]; (iii) acetona (Aldrich) e (iv) isopropanol (Aldrich) en secuencia. En particular, el sustrato se colocó en un vaso de precipitados que contiene el solvente, se colocó en un baño ultrasónico, mantenido a 40 °C, durante un tratamiento de 10 minutos. Después de los tratamientos (iii) y (iv), el sustrato se secó con un flujo de nitrógeno comprimido.

40 Posteriormente, el vidrio/ITO se limpió adicionalmente en un dispositivo de plasma de aire (Tucano type - Gambetti), inmediatamente antes de proceder al siguiente paso.

45 El sustrato tratado de esta manera estuvo listo para la deposición de la capa amortiguadora catódica. Para este propósito, se obtuvo la capa amortiguadora de óxido de zinc (ZnO) a partir de una solución 0,162 M del complejo [Zn²⁺]-etanolamina (Aldrich) en butanol (Aldrich). La solución se depositó por rotación sobre el sustrato que funciona a una velocidad de rotación igual a 600 rpm (aceleración igual a 300 rpm/s), durante 2 minutos y 30 segundos, y posteriormente a una velocidad de rotación igual a 1500 rpm, durante 5 segundos. Inmediatamente después de la deposición de la capa amortiguadora catódica, se obtuvo la formación de óxido de zinc al tratar térmicamente el dispositivo a 140 °C durante 5 minutos en una placa caliente en aire ambiente. La capa amortiguadora catódica obtenida de este modo tuvo un espesor igual a 30 nm y se removió parcialmente de la superficie con ácido acético 0,1 M (Aldrich), dejando la capa solo sobre la superficie deseada.

50 La capa activa se depositó, que comprende poli-3-hexiltiofeno (P3HT) (Plexcore OS) regioregular y éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C₆₁-butírico (PCBM) (Aldrich), sobre la capa amortiguadora catódica obtenida de esta manera por "revestimiento por centrifugación" de una solución 1/0,8 (v/v) en o-diclorobenceno (Aldrich) con una concentración de P3HT igual a 10 mg/ml que se había mantenido bajo agitación durante la noche, funcionando a una velocidad de rotación de 300 rpm (aceleración igual a 255 rpm/s), durante 90 segundos. Se encontró que el espesor de la capa activa es 250 nm.

60 Sobre la capa activa obtenida de esta manera, se depositó la capa amortiguadora anódica, que se obtuvo al depositar óxido de molibdeno (MoOs) (Aldrich) a través de un proceso térmico: el espesor de la capa amortiguadora anódica fue igual a 10 nm. Se depositó un ánodo de plata (Ag), con un espesor igual a 100 nm, sobre la capa amortiguadora anódica por evaporación al vacío, enmascarando de manera apropiada el área del dispositivo amortiguador obtener un área activa igual a 25 mm².

65 Las deposiciones de la capa amortiguadora anódica y del ánodo se llevaron a cabo en una cámara de evaporación estándar bajo vacío que contiene el sustrato y dos recipientes de evaporación equipados con una resistencia de calentamiento que contiene 10 mg de óxido de molibdeno (MoO) en polvo y 10 inyecciones de plata (Ag) (diámetro 1 mm

- 3 mm) (Aldrich), respectivamente. El proceso de evaporación se llevó a cabo bajo vacío, a una presión de aproximadamente 1×10^{-6} bar. El óxido de molibdeno (MoO) y plata (Ag), después de la evaporación, se condensan en las partes no mascaradas del dispositivo.

5 Los espesores se midieron con un perfilómetro Dektak 150 (Veeco Instruments Inc.).

10 La caracterización eléctrica del dispositivo obtenido se llevó a cabo en una atmósfera controlada (nitrógeno) en una “caja de guantes”, a temperatura ambiente (25 °C). Las curvas de corriente-voltaje (I-V) se adquirieron con un multímetro Keithley^{MR} 2600A conectado a una computadora personal para la recopilación de datos. La fotocorriente se midió al exponer el dispositivo a la luz de un simulador solar ABET SUN^{MR} 2000-4, capaz de proporcionar 1,5 G de radiación AM con una intensidad igual a 100 mW/cm² (1 sol), medida con un medidor de potencia Ophir Nova^{MR} II conectado a un sensor térmico 3A-P. El dispositivo, en particular, se enmascara antes de esta caracterización eléctrica, para obtener un área activa efectiva igual a 16 mm²: La tabla 1 muestra los cuatro parámetros característicos como valores promedio.

15 **Ejemplo 8** (invención)

Celda solar de la invención que comprende el polímero conjugado con benzoditiofeno de la fórmula (Ia)

20 Se preparó un dispositivo basado en polímero sobre un sustrato de vidrio revestido con ITO (óxido de indio-estaño) (Kintec Company - Hong Kong), previamente sometido a un procedimiento de limpieza que funciona como se describe en el ejemplo 7.

25 La deposición de la capa amortiguadora catódica y la deposición de la capa amortiguadora anódica se llevaron a cabo como se describe en el ejemplo 7; la composición de esta capa amortiguadora catódica y la composición de la capa amortiguadora anódica son las mismas que en el ejemplo 7; el espesor de la capa amortiguadora catódica y el espesor de la capa amortiguadora anódica son los mismos que en el ejemplo 7.

30 La capa activa, que comprende el polímero conjugado con benzoditiofeno de la fórmula (Ia) obtenido como se describe en el ejemplo 6 y éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C₆₁-butírico (PCBM) (Aldrich), se depositó sobre la capa amortiguadora catódica obtenida de esta manera por revestimiento por centrifugación de una solución 1/1,5 (v/v) en o-diclorobenceno (Aldrich) con una concentración de polímero conjugado de la fórmula (Ia) igual a 18 mg/ml que se había mantenido bajo agitación durante la noche, funcionando a una velocidad de rotación igual a 5000 rpm (aceleración igual a 2500 rpm/s), durante 30 segundos. Se encontró que el espesor de la capa activa es 60 nm.

35 La deposición del ánodo de plata (Ag) se llevó a cabo como se describe en el ejemplo 7: el espesor de este ánodo de plata (Ag) es el mismo que el dado en el ejemplo 7.

Los espesores se midieron con un perfilómetro Dektak 150 (Veeco Instruments Inc.).

40 La caracterización eléctrica del dispositivo obtenido se llevó a cabo como se describe en el ejemplo 7: La tabla 1 muestra los cuatro parámetros característicos como valores promedio.

La figura 1 muestra la curva de corriente-voltaje (I-V) obtenida [la abscisa muestra el voltaje en voltios (V); la ordenada muestra la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) en miliamperios/cm² (mA/cm²)].

45 La figura 2 muestra la curva relacionada con la eficiencia cuántica externa (EQE) que se registró bajo una luz monocromática (obtenida usando el “monocromador de rejilla triple” TMC300F-U (I/C) y una fuente doble con una lámpara de xenón y una lámpara de halógeno con cuarzo) en un instrumento de Bentham Instruments Ltd [la abscisa muestra la longitud de onda en nanómetros (nm); la ordenada muestra la eficiencia cuántica externa (EQE) en por ciento (%)].

Tabla 1

Ejemplo	FF ⁽¹⁾	V _{oc} ⁽²⁾ (V)	J _{sc} ⁽³⁾ (mA/cm ²)	PCE _{av} ⁽⁴⁾ (%)
7 (comparativo)	0,57	0,56	10,10	3,30
8 (invención)	0,65	0,92	8,25	4,97

(1): FF (factor de relleno) se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\frac{V_{MPP} \cdot J_{MPP}}{V_{OC} \cdot J_{SC}}$$

donde V_{MPP} y J_{MPP} son densidad de voltaje y de corriente, respectivamente que corresponden al punto de máxima potencia,

V_{oc} es el voltaje de circuito abierto y J_{sc} es la densidad de corriente de cortocircuito;

(2): V_{oc} es el voltaje de circuito abierto;

(3): J_{sc} es la densidad de corriente de cortocircuito;

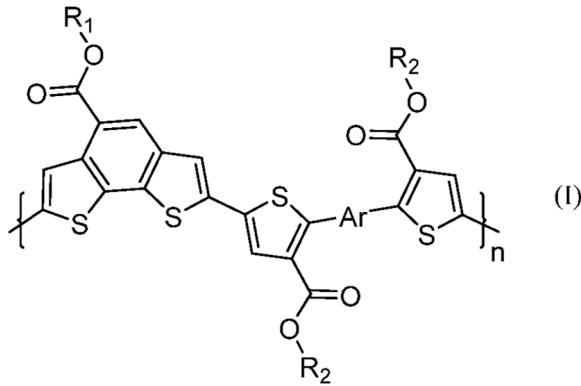
(4): PCE_{av} es la eficiencia de dispositivo calculada de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\frac{V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{P_{in}}$$

donde V_{OC} , J_{SC} y FF tienen los mismos significados dados anteriormente y P_{in} es la intensidad de la luz incidente en el dispositivo.

REIVINDICACIONES

1. El polímero conjugado con benzoditiofeno de la fórmula general (I):

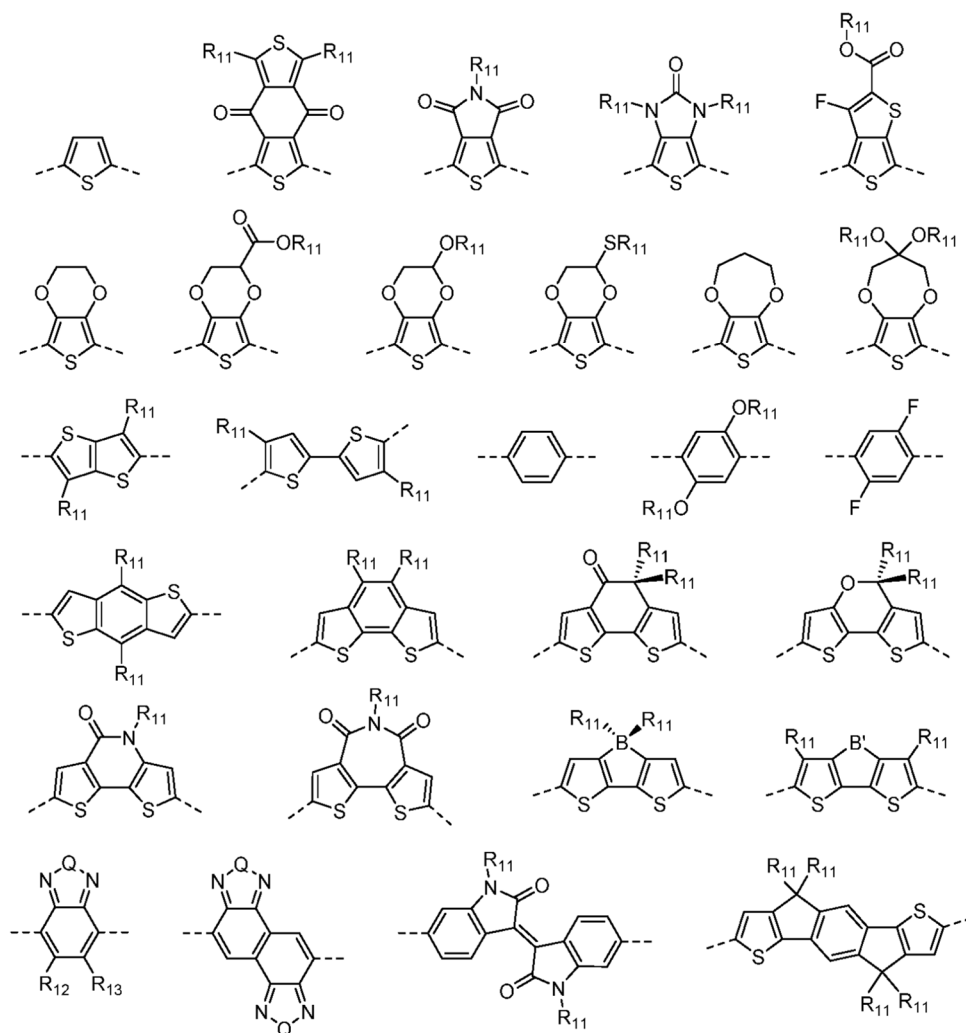


5

donde:

- 10 - R_1 y R_2 , mutuamente idénticos o diferentes, se seleccionan de grupos alquilo de C_1-C_{30} lineales o ramificados, saturados o insaturados; grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, mutuamente idénticos o diferentes, seleccionados de: átomos de halógeno, grupos hidroxilo, grupos alquilo de C_1-C_{12} , grupos alcoxi de C_1-C_{12} , grupos tioalcoxi de C_1-C_{12} , grupos tri-alquilsililo de C_3-C_{24} , grupos polietilen oxilo, grupos ciano, grupos amino, grupos mono- o di-alquilamina de C_1-C_{12} , grupos nitro; grupos arilo opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, mutuamente idénticos o diferentes, seleccionados de: átomos de halógeno, grupos hidroxilo, grupos alquilo de C_1-C_{12} , grupos alcoxi de C_1-C_{12} , grupos tioalcoxi de C_1-C_{12} , grupos tri-alquilsililo de C_3-C_{24} , grupos polietilen oxilo, grupos ciano, grupos amino, grupos mono- o di-alquilamina de C_1-C_{12} , grupos nitro; grupos heteroarílicos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, mutuamente idénticos o diferentes, seleccionados de: átomos de halógeno, grupos hidroxilo, grupos alquilo de C_1-C_{12} , grupos alcoxi de C_1-C_{12} , grupos tioalcoxi de C_1-C_{12} , grupos tri-alquilsililo de C_3-C_{24} , grupos polietilen oxilo, grupos ciano, grupos amino, grupo mono- o di-alquilamina de C_1-C_{12} , grupos nitro; grupos alcoxi de C_1-C_{30} lineales o ramificados; grupos tiol $-S-R_3$ donde R_3 se selecciona de grupos alquilo de C_1-C_{30} lineales o ramificados, saturados o insaturados; grupos polietilenoxi $R_4-O-[CH_2-CH_2-O]_m-$ donde R_4 se selecciona de grupos alquilo de C_1-C_{30} lineales o ramificados, saturados o insaturados y n es un número entero que varía de 1 a 4; grupos $-R_5-OR_6$ donde R_5 se selecciona de grupos alquilo de C_1-C_{30} lineales o ramificados, saturados o insaturados; grupos $-COR_7$ donde R_7 se selecciona de grupos alquilo de C_1-C_{30} lineales o ramificados, saturados o insaturados; grupos $-COOR_8$ donde R_8 se selecciona de grupos alquilo de C_1-C_{30} lineales o ramificados, saturados o insaturados; grupos polietilenoxi $R_9-[-OCH_2-CH_2-]_p-$ donde R_9 se selecciona de grupos alquilo de C_1-C_{30} lineales o ramificados, saturados o insaturados y p es un número entero que varía de 1 a 4; grupos $R_{10}-T$ donde R_{10} se selecciona de grupos alquilo de C_1-C_{30} lineales o ramificados, saturados o insaturados y T representa un grupo polialcohol $-OCH_2-CHOH-CH_2OH$ o un grupo amino $-N(CH_3)_2$, o un grupo carboxílico $-CO_2H$ o un grupo $-CHO$ o un grupo ciano $-CN$;
- 25 - Ar representa un grupo aceptor de electrones o un grupo donador de electrones seleccionado de los grupos mostrados en la tabla 1:
- 30

Tabla 1



donde:

5

- B representa un átomo de azufre, un átomo de oxígeno, un átomo de selenio; o un grupo N-R₁₄ donde R₁₄ representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona de grupos alquilo de C₁-C₃₀ lineales o ramificados, saturados o insaturados;

- B' representa un átomo de carbono, un átomo de silicio, un átomo de germanio;

10

- Q representa un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, un átomo de oxígeno, un átomo de selenio; o representa un grupo C-R₁₄ donde R₁₄ tiene los mismos significados dados anteriormente;

15

- R₁₁, mutuamente idénticos o diferentes, se seleccionan de grupos alquilo de C₁-C₃₀ lineales o ramificados, saturados o insaturados; grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, mutuamente idénticos o diferentes, seleccionados de: átomos de halógeno, grupos hidroxilo, grupos alquilo de C₁-C₁₂, grupos alcoxi de C₁-C₁₂, grupos tioalcoxi de C₁-C₁₂, grupos tri-alquilsililo de C₃-C₂₄, grupos polietilen oxilo, grupos ciano, grupos amino, grupo mono- o di-alquilamina de C₁-C₁₂, grupos nitro; grupos arilo opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, mutuamente idénticos o diferentes, seleccionados de: átomos de halógeno, grupos hidroxilo, grupos alquilo de C₁-C₁₂, grupos alcoxi de C₁-C₁₂, grupos tioalcoxi de C₁-C₁₂, grupos tri-alquilsililo de C₃-C₂₄, grupos polietilen oxilo, grupos ciano, grupos amino, grupo mono- o di-alquilamina de C₁-C₁₂, grupos nitro; grupos heteroarílicos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, mutuamente idénticos o diferentes, seleccionados de: átomos de halógeno, grupos hidroxilo, grupos alquilo de C₁-C₁₂, grupos alcoxi de C₁-C₁₂, grupos tioalcoxi de C₁-C₁₂, grupos tri-alquilsililo de C₃-C₂₄, grupos polietilen oxilo, grupos ciano, grupos amino, grupo mono- o di-alquilamina de C₁-C₁₂, grupos nitro; grupos heteroarílicos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, mutuamente idénticos o diferentes, seleccionados de: átomos de halógeno, grupos hidroxilo, grupos alquilo de C₁-C₁₂, grupos alcoxi de C₁-C₁₂, grupos tioalcoxi de C₁-C₁₂, grupos tri-alquilsililo de C₃-C₂₄, grupos polietilen oxilo, grupos ciano, grupos amino, grupo mono- o di-alquilamina de C₁-C₁₂, grupos nitro; grupos alcoxi de C₁-C₃₀, lineales o ramificados, saturados o insaturados; grupos polietilenoxi R₁₅-[-OCH₂-CH₂]_q- donde R₁₅ se selecciona de grupos alquilo de C₁-C₃₀, lineales o ramificados, saturados o insaturados, y q es un número entero que varía de 1 a 4; grupos -R₁₆-OR₁₇ donde R₁₆ se selecciona de grupos alquilo de C₁-C₃₀ lineales o ramificados, saturados o insaturados y R₁₇ representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona de grupos alquilo de C₁-C₃₀ lineales o ramificados, saturados o insaturados; grupos -COR₁₇ donde R₁₇ tiene los mismos significados dados anteriormente; grupos -COOR₁₇ donde R₁₇ tiene los mismos significados dados anteriormente; o representan un grupo -CHO, o un grupo ciano (-CN);

20

- R₁₂ y R₁₃, mutuamente idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor; o se seleccionan de grupos alquilo de C₁-C₃₀ lineales o ramificados, saturados o insaturados; grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos

25

- con uno o más grupos, mutuamente idénticos o diferentes, seleccionados de: átomos de halógeno, grupos hidroxilo, grupos alquilo de C₁-C₁₂, grupos alcoxi de C₁-C₁₂, grupos tioalcoxi de C₁-C₁₂, grupos tri-alquilsililo de C₃-C₂₄, grupos polietilenoalcoxi, grupos ciano, grupos amino, grupo mono- o di-alquilamina de C₁-C₁₂, grupos nitro; grupos arilo
- 5 opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, mutuamente idénticos o diferentes, seleccionados de: átomos de halógeno, grupos hidroxilo, grupos alquilo de C₁-C₁₂, grupos alcoxi de C₁-C₁₂, grupos tioalcoxi de C₁-C₁₂, grupos tri-alquilsililo de C₃-C₂₄, grupos polietilenoalcoxi, grupos ciano, grupos amino, grupo mono- o di-alquilamina de C₁-C₁₂, grupos nitro; grupos alcoxi de C₁-C₃₀, lineales o ramificados; grupos polietilenoalcoxi R₁₅-[-OCH₂-CH₂]_q- donde R₁₅ tiene los mismos significados dados anteriormente y q es un número entero que varía de 1 a 4; grupos -R₁₆-OR₁₇ donde R₁₆ y R₁₇ tienen los mismos significados dados anteriormente; grupos -COR₁₇ donde R₁₇ tiene los mismos significados dados anteriormente; grupos -COOR₁₇ donde R₁₇ tiene los mismos significados dados anteriormente; o representan un grupo -CHO, o un grupo ciano (-CN);
- 10 - R₁₂ y R₁₃, se pueden enlazar opcionalmente entre sí para formar, conjuntamente con los átomos de carbono a los cuales se unen, un ciclo saturado, insaturado o aromático o un sistema policíclico que contiene de 3 a 14 átomos de carbono, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados de oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio.
- 15 n es un número entero que varía de 10 a 500.
2. Polímero conjugado con benzoditiofeno de la fórmula general (I) de acuerdo con la reivindicación 1, donde en la fórmula general (I):
- 20 - R₁ se selecciona de grupos alquilo de C₁-C₃₀ lineales o ramificados;
- R₂, mutuamente idénticos o diferentes, se seleccionan de grupos alquilo de C₁-C₃₀ lineales o ramificados, saturados o insaturados;
- Ar representa un grupo donador de electrones;
- 25 - n es un número entero que varía de 20 a 300.
3. Polímero conjugado con benzoditiofeno de la fórmula general (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde en la fórmula general (I):
- 30 - R₁ es grupo 2-octil-dodecilo;
- R₂, mutuamente idénticos, son un grupo n-octilo;
- Ar representa un tiofeno;
- n es un número entero que varía de 20 a 300.
4. Un dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar), en particular una celda fotovoltaica (o celda solar) o un módulo fotovoltaico (o módulo solar), ya sea sobre un soporte rígido o sobre un soporte flexible, que comprende al menos un polímero conjugado con benzoditiofeno de la fórmula general (I) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
- 35 5. "Transistores de película delgada orgánica" (OTFT), o "transistores de efecto de campo orgánico" (OFET), o "diodo orgánico de emisión de luz" (OLED), que comprende al menos un polímero conjugado con benzoditiofeno de la fórmula general (I) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3.
- 40

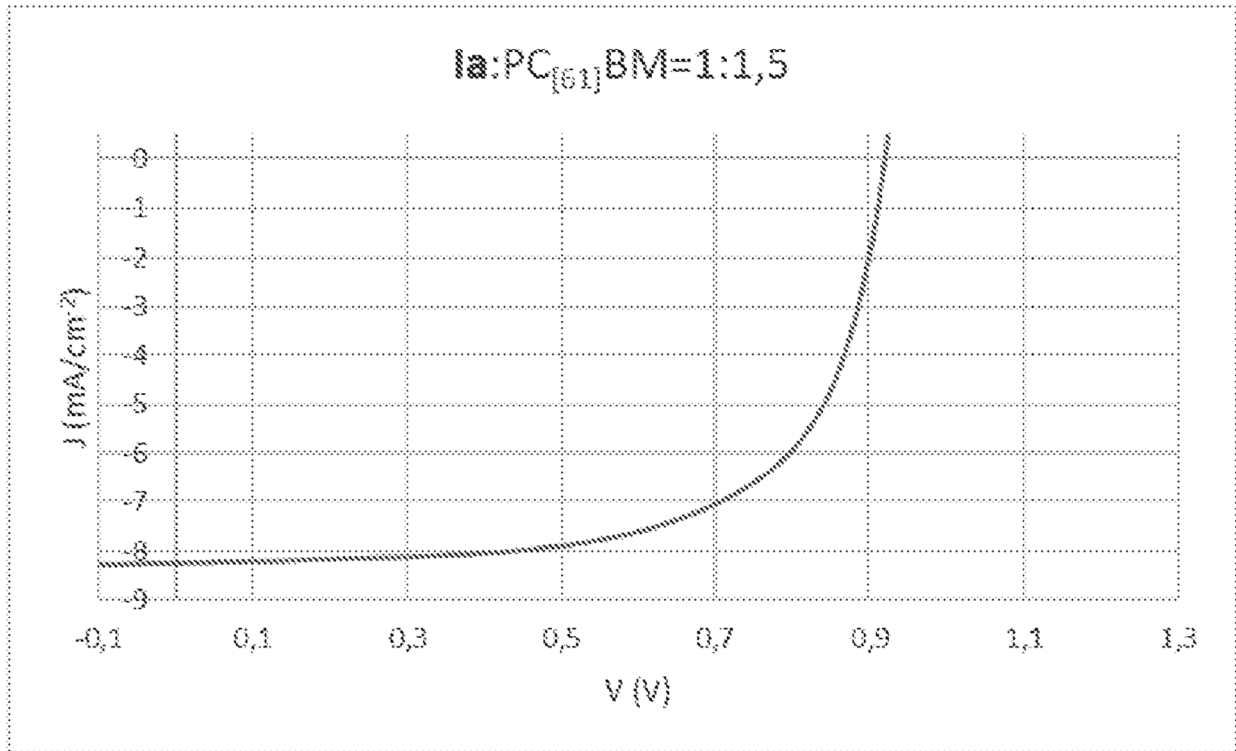


FIGURA 1

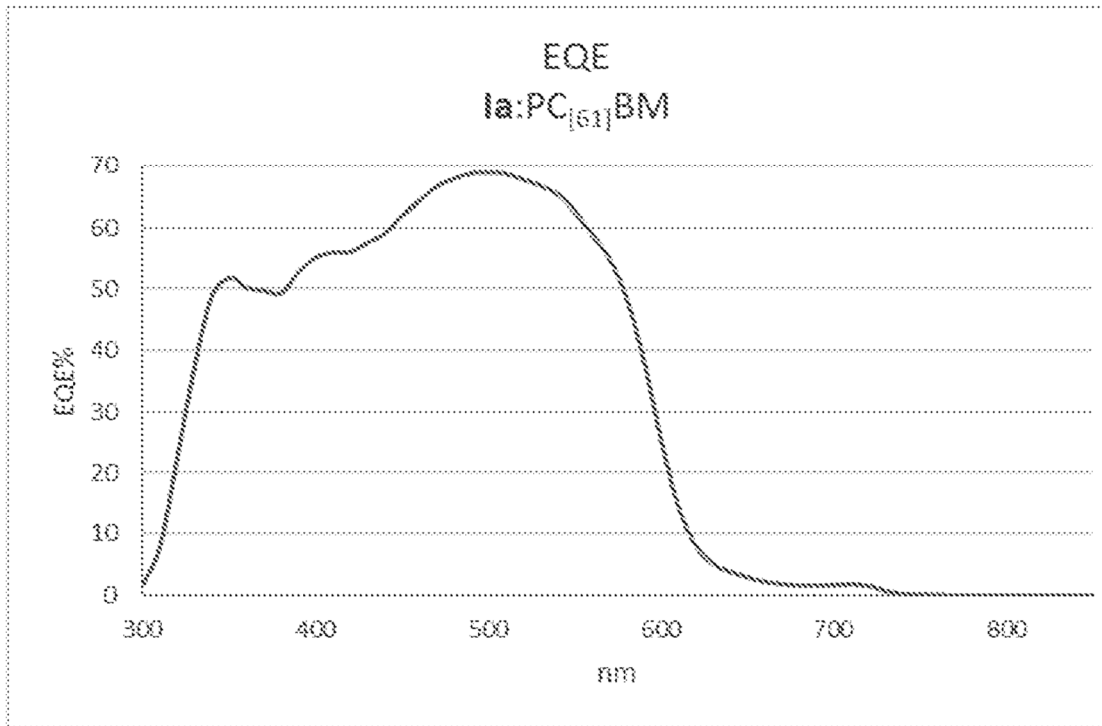


FIGURA 2

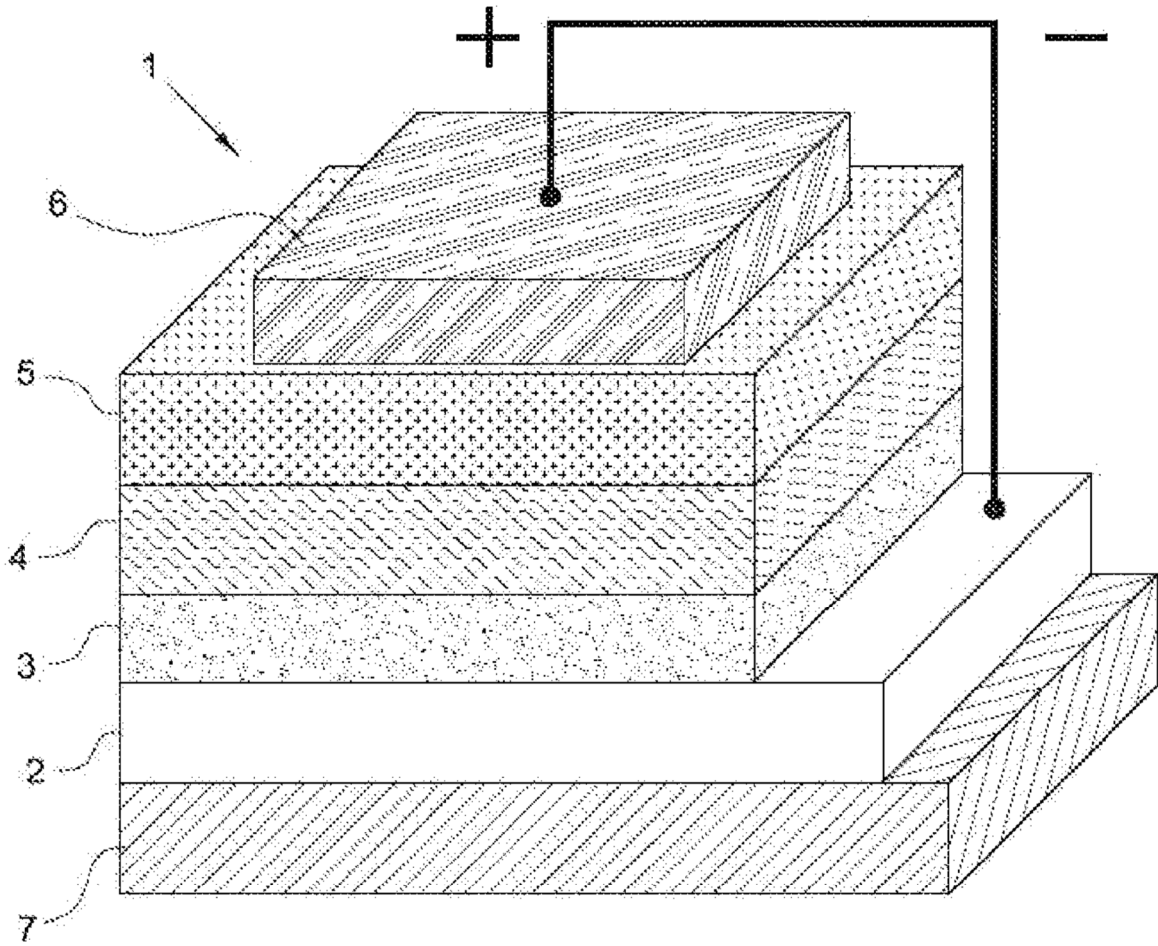


FIGURA 3