(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Februar 2012 (02.02.2012)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/013455 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08K 5/00 (2006.01) *C08K 5/3435* (2006.01)
C08K 5/01 (2006.01) *C08K 5/3475* (2006.01)
C08K 5/105 (2006.01) *C08K 5/3492* (2006.01)
C08K 5/132 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01) *F24J 2/06* (2006.01)
C08K 5/315 (2006.01) *H01L 31/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/061261

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Juli 2011 (05.07.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 038 685.5 30. Juli 2010 (30.07.2010) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **EVONIK RÖHM GMBH** [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **LICHTENSTEIN, Hans** [DE/DE]; Am Schützenrain 9, 64354 Reinheim (DE). **NEUMANN, Claudius** [DE/DE]; Am Hühnerbusch 12b, 64380 Roßdorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2012/013455 A1

(54) Title: POLYMETHYL (METH)ACRYLATE MOULDINGS FOR FLUORESCENCE CONVERSION, PRODUCTION OF THESE BY THE SHEET CASTING PROCESS AND USE IN SOLAR COLLECTORS

(54) Bezeichnung : POLYMETHYL(METH)ACRYLAT - FORMKÖRPER FÜR DIE FLUORESZENZKONVERSION, DEREN HERSTELLUNG IM PLATTENGUSSVERFAHREN UND VERWENDUNG IN SOLARKOLLEKTOREN

(57) Abstract: The invention relates to a combination of fluorescence conversion dyes in plastics mouldings made of polymethyl (meth)acrylate, where these are used to convert natural insolation into light that can be used by the solar cells. The plastics mouldings are polymerized by the casting process.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Kombination aus Fluoreszenzkonversionsfarbstoffen in Kunststoffformkörpern aus Polymethyl(meth)acrylat, die dazu eingesetzt werden, die natürliche Sonneneinstrahlung in für die Solarzellen nutzbares Licht umzuwandeln. Die Kunststoffformkörper werden im Gußverfahren polymerisiert.

POLYMETHYL(METH)ACRYLAT-FORMKÖRPER FÜR DIE FLUORESZENZKONVERSION, DEREN HERSTELLUNG IM PLATTENGUSSVERFAHREN UND VERWENDUNG IN SOLARKOLLEKTOREN

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Kombination aus Fluoreszenzkonversionsfarbstoffen in Kunststoffformkörpern aus Polymethyl(meth)acrylat, die dazu eingesetzt werden, die natürliche Sonneneinstrahlung über einen besonders langen Zeitraum in für die Solarzellen nutzbares Licht umzuwandeln. Die Kunststoffformkörper werden im Gußverfahren polymerisiert.

Stand der Technik

Photovoltaikzellen können das eingestrahlte Sonnenlicht nur zum Teil in nutzbare elektrische Energie umwandeln, ein großer Teil der Energie geht in Form von Wärme verloren. So kann beispielsweise eine Silizium-Solarzelle alle Photonen absorbieren, die eine Energie oberhalb der Bandkante von 1,1 eV des kristallinen Siliziums aufweisen. Dies entspricht einer Wellenlänge < 1.100 nm. Die überschüssige Energie der absorbierten Photonen wird in Wärme umgewandelt und führt zu einer Aufheizung der Photozelle, der Wirkungsgrad der Photozelle wird erniedrigt.

Der Aufbau und die Wirkung von Fluoreszenzkonversionssolarzellen ist aus der US 4,110,123 (Fraunhofer) oder aus Appl. Phys. 14, 123 ff (1977) bekannt.

WO 2007/031446 (BASF AG) beschreibt Fluoreszenzkonversionssolarzellen, aufgebaut aus einer oder mehreren Glasplatten oder Polymerplatten, die mit einem

Fluoreszenzfarbstoff beschichtet sind. Als Fluoreszenzfarbstoff werden Farbstoffe auf der Basis von Terrylencarbonsäurederivaten oder Kombinationen dieser Farbstoffe mit anderen Fluoreszenzfarbstoffen verwendet. Nachteilig ist hier der gesondert erforderliche Schritt der Beschichtung der Glasplatten mit der Formulierung, die den Farbstoff enthält.

Konzentrator-Systeme mit Linsen oder Spiegeln

Optische Systeme basierend auf Linsen oder Spiegeln zur Konzentration des Lichts auf die Solarzellen sind bekannt, es werden Konzentrationsfaktoren von bis zu 1.000-fach erreicht. Nachteilig bei den optischen Lösungen ist allerdings, daß das gesamte elektromagnetische Spektrum des Lichts konzentriert wird, so daß nicht nur das wirksame Licht konzentriert wird, sondern auch das das photovoltaisch unwirksame Licht. Dies führt zu einer unerwünschten thermischen Belastung der Solarzellen und zu einer Verringerung des Wirkungsgrads. Um die Temperaturen nicht zu hoch werden zu lassen, kann man die Solarzellen aktiv oder passiv kühlen. Darüber hinaus müssen die Linsen oder die Linsensysteme aufwendig mechanisch dem Sonnenstand nachgeführt werden, ferner können sie nur das direkt auftreffende Licht abbilden. Diffuses Licht trägt wenig oder gar nicht zur Energiegewinnung bei. (siehe US-PS 5,489,297)

Aufgabe

Es bestand angesichts des oben diskutierten Standes der Technik die Aufgabe, Konzentrationswege für die optische Strahlung der Sonne zu entwickeln, die in der Lage sind,

- diffuses Licht zu nutzen und daher ohne aufwendige Nachführmechanik auskommen,

- ein auf das Absorptionsspektrum der verwendeten Solarzelle (beispielsweise Si oder GaAs) abgestimmtes Licht zu liefern,

- einen den optischen Konzentratoren vergleichbaren Konzentrationsgrad zu erzielen,

- einfach und preiswert hergestellt zu werden ,

- die Wärmebelastung der Solarzellen und den damit verbundenen Wirkungsgradverlust zu verringern,

- die aktive Solarzellenfläche zu verringern,

- beständig gegen Witterungseinflüsse zu sein und im Laufe des Betriebs die optischen Eigenschaften praktisch nicht verändern,

-

Lösung

Die Lösung der oben aufgeführten Aufgabe gelingt durch eine Verwendung verschiedener Fluoreszenzkonversionsfarbstoffe in Kombination mit speziellen UV-Absorbern und ggf. Radikalfängern in Kunststoffformkörpern, wobei die Spektren der Farbstoffe so aufeinander abgestimmt sind, daß das eingestrahlte Licht gezielt mit solchen Wellenlängen abgestrahlt wird, die auf die jeweilige Solarzelle abgestimmt sind.

Die Lösung umfaßt ferner die Lösung der Farbstoffe oder der Farbstoffgemische in einem Monomergemisch, das anschließend zu einem Kunststoffformkörper polymerisiert wird.

Der Kunststoffformkörper kann ein- oder mehrschichtig aufgebaut sein und Schichten umfassen, die gleiche oder unterschiedliche Farbstoffe oder Farbstoffgemische enthalten. Die einzelnen Schichten können z.B. durch Verkleben oder durch Polymerisation miteinander fest verbunden sein. Dies kann z.B. nach Verfahren, die in den Anmeldungen DE 10233684 und DE 10254276 beschrieben sind, erfolgen.

Die Schichtung kann aber auch durch loses aufeinanderstapeln der einzelnen Kunststoffformkörper erfolgen.

Die erfindungsgemäße Lösung bietet folgende Vorteile:

- Das eingestrahlte Sonnenlicht wird in für Silizium-Photovoltaikzellen optimale Wellenlängen umgewandelt,
- Die Herstellung der Fluoreszenzkonversionssolarzellen kann nach bekannten Verfahren erfolgen,
- Die Solarzellen werden vor Vandalismus geschützt,
- die Konversionsraten sind überraschend hoch,
- der Kunststoffformkörper ist einfach an die geometrischen und statischen Erfordernisse der Solarzelle anpassbar,
- der Kunststoffformkörper ist leichter als eine vergleichbare Anordnung aus Mineralglas,

- der Kunststoffformkörper kann schlagzäh ausgerüstet sein, so daß die Solarzellenanordnung gegen Hagel geschützt ist.

- der Kunststoffformkörper zeigt im Vergleich zu ähnlichen, nicht stabilisierten Formkörpern, bei Bewitterung nur eine geringe Abnahme der Fluoreszensintensität bzw. sogar eine Zunahme.

Die Herstellung des Kunststoffformkörpers

Die Monomere

Die (Meth)acrylate

Eine besonders bevorzugte Gruppe von Monomeren stellen (Meth)acrylate dar. Der Ausdruck (Meth)acrylate umfaßt Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden.

Diese Monomere sind weithin bekannt. Zu diesen gehören unter anderem (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Butoxymethyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat, Isodecyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat; (Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie beispielsweise Oleyl(meth)acrylat, 2-Propinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat; Aryl(meth)acrylate, wie beispielsweise Benzyl(meth)acrylat oder Phenyl(meth)acrylat, wobei die Arylreste jeweils unsubstituiert oder bis zu vierfach substituiert sein können; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie beispielsweise 3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat,

Bornyl(meth)acrylat; Isobornyl(meth)acrylat, Hydroxylalkyl(meth)acrylate, wie beispielsweise 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3,4-Dihydroxybutyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat; Glycoldi(meth)acrylate, wie beispielsweise 1,4-Butandiol(meth)acrylat, (Meth)acrylate von Etheralkoholen, wie beispielsweise Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Vinyloxyethoxyethyl(meth)acrylat; Amide und Nitrile der (Meth)acrylsäure, wie beispielsweise N-(3-Dimethylaminopropyl)(meth)acrylamid, N-(Diethylphosphono)(meth)acrylamid, 1-Methacryloylamido-2-methyl-2-propanol; schwefelhaltige Methacrylate, wie beispielsweise Ethylsulfinylethyl(meth)acrylat, 4-Thiocyanatobutyl(meth)acrylat, Ethylsulfonylethyl(meth)acrylat, Thiocyanatomethyl(meth)acrylat, Methylsulfinylmethyl(meth)acrylat, Bis((meth)acryloyloxyethyl)sulfid; mehrwertige (Meth)acrylate, wie beispielsweise Trimethyloylpropantri(meth)acrylat.

Diese Monomere können einzeln oder als Mischung verwendet werden. Hierbei sind Mischungen besonders bevorzugt, die Methacrylate und Acrylsäureester enthalten.

Die Radikalbildner

Die Polymerisation wird im Allgemeinen mit bekannten Radikalinitiatoren gestartet. Zu den bevorzugten Initiatoren gehören unter anderem die in der Fachwelt weithin bekannten Azoinitiatoren, wie AIBN und 1,1-Azobiscyclohexancarbonitril, sowie Peroxyverbindungen, wie Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, Dilaurylperoxyd, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Ketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, Dicumylperoxid, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen miteinander sowie Mischungen der

vorgenannten Verbindungen mit nicht genannten Verbindungen, die ebenfalls Radikale bilden können.

Diese Verbindungen werden häufig in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, eingesetzt.

Die Schlagzähmodifier

Bevorzugte schlagzähe Gußkörper, die zur Herstellung des Polymethylmethacrylat-Formkörper dienen können, enthalten 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugt 2 Gew.-% bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 12 Gew.-% Gew.-% eines Schlagzähmodifizierungsmittels, welches eine Elastomerphase aus vernetzten Polymerisatteilchen darstellt.

Das Schlagzähmodifizierungsmittel kann in an sich bekannter Weise durch Perlpolymerisation oder durch Emulsionspolymerisation erhalten werden.

Bevorzugte Schlagzähmodifizierungsmittel stellen vernetzte Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 50 bis 1.000 nm, bevorzugt 60 bis 500 nm und besonders bevorzugt 80 bis 120 nm dar.

Derartige Partikel können beispielsweise durch die radikalische Polymerisation von Mischungen erhalten werden, die in der Regel mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt 50 Gew.-% bis 70 Gew.-% Methylmethacrylat, 20 Gew.-% bis 80 Gew.-%, bevorzugt 25 Gew.-% bis 35 Gew.-% Butylacrylat sowie 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,5 Gew.-% bis 1 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren, z. B. einem mehrfunktionellen (Meth)acrylat, wie z. B. Allylmethacrylat und Comonomeren, die mit den zuvor genannten Vinylverbindungen copolymerisiert werden können, enthalten.

Zu den bevorzugten Comonomeren gehören unter anderem C_1 - C_4-Alkyl(meth)acrylaten, wie Ethylacrylat oder Butylmethacrylat, bevorzugt Methylacrylat, oder anderen vinylisch polymerisierbaren Monomeren wie z. B. Styrol. Die Mischungen zur Herstellung der zuvor genannten Partikel können vorzugsweise 0 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Comonomere umfassen.

Besonders bevorzugte Schlagzähmodifizierungsmittel sind Polymerisatteilchen, die einen zwei-, besonders bevorzugt einen dreischichtigen Kern-Schale-Aufbau aufweisen. Derartige Kern-Schale-Polymerisate sind unter anderem in EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 und EP-A 0 683 028 beschrieben.

Besonders bevorzugte Schlagzäh-Modifier auf Basis von Acrylatkautschuk haben unter anderem folgenden Aufbau:

Kern: Polymerisat mit einem Methylmethacrylatanteil von mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Kerns.

Schale 1: Polymerisat mit einem Butylacrylatanteil von mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der ersten Schale.

Schale 2: Polymerisat mit einem Methylmethacrylatanteil von mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zweiten Schale.

Der Kern sowie die Schalen können neben den genannten Monomeren jeweils weitere Monomere enthalten. Diese wurden zuvor dargelegt, wobei besonders bevorzugte Comonomere vernetzend wirken.

Beispielsweise kann ein bevorzugter Acrylatkautschuk-Modifier folgenden Aufbau aufweisen:

Kern: Copolymerisat aus Methylmethacrylat (95,7 Gew.-%), Ethylacrylat (4 Gew.-%) und Allylmethacrylat (0,3 Gew.-%),

S1: Copolymerisat aus Butylacrylat (81,2 Gew.-%), Styrol (17,5 Gew.-%) und Allylmethacrylat (1,3 Gew.-%),

S2: Copolymerisat aus Methylmethacrylat (96 Gew.-%) und Ethylacrylat (4 Gew.-%)

Das Verhältnis von Kern zu Schale(n) der Acrylatkautschuk-Modifier kann in weiten Bereichen schwanken. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis Kern zu Schale K/S im Bereich von 20:80 bis 80:20, bevorzugt von 30:70 zu 70:30 bei Modifiern mit einer Schale bzw. das Verhältnis von Kern zu Schale 1 zu Schale 2 K/S1/S2 im Bereich von 10:80:10 bis 40:20:40, besonders bevorzugt von 20:60:20 bis 30:40:30 bei Modifiern mit zwei Schalen.

Die Partikelgröße der Kern-Schale-Modifier liegt üblich im Bereich von 50 bis 1.000 nm, vorzugsweise 100 bis 500 nm und besonders bevorzugt von 150 bis 450 nm, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform weist der Polymethyl(meth)acrylat-Formkörper ein E-Modul von mindestens 2.800 N/mm^2, vorzugsweise mindestens 3.300 N/mm^2 gemäß ISO 527/2 auf.

Der Kunststoffformkörper kann auch aus Polycarbonat (PC), Polystyrol (PS), Polyamid (PA), Polyester (PE), thermoplastischem Polyurethan (PU), Polyethersulfon, Polysulfonen, Vinylpolymeren, wie beispielsweise Polyvinylchlorid (PVC), aufgebaut sein.

Lichtschutzmittel

Unter Lichtschutzmitteln sollen UV-Absorber, UV-Stabilisatoren und Radikalfänger sowie Mischungen aus den vorgenannten Verbindungen verstanden werden.

Die im erfindungsgemäßen Kunststoffformkörper enthaltenen UV-Schutzmittel (UV-Absorber) sind

Derivate des Benzophenons, dessen Substituenten wie Hydroxyl- und/oder Alkoxygruppen sich meist in 2- und/oder 4-Stellung befinden. Hierzu zählen bevorzugt 2-Hydroxy-4-n-octoxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon.

oder

substituierte Benztriazole, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-[2-Hydroxy-3,5-di-(alpha,alpha-dimethyl-benzyl)-phenyl]-benztriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-t-butylphenyl)-benztriazol (Tinuvin 320), 2-(2-Hydroxy-3-5-butyl-5-methylphenyl)-5-chlorbenztriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-t-butylphenyl)-5-chlorbenztriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-t-amylphenyl)-benztriazol, 2-(2-Hydroxy-5-t-butylphenyl)-benztriazol, 2-(2-Hydroxy-3-sek-butyl-5-t-butylphenyl)-benztriazol und 2-(2-Hydroxy-5-t-octylphenyl)-benztriazol, Phenol, 2,2`-methylenbis[6-(2H-benztriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3,-tetramethylbutyl)]

oder

UV-Absorber der Klasse der 2-(2`-Hydroxyphenyl)-1,3,5-Triazine, insbesondere 2-(4,6-diphenyl-1,2,5-triazin-2-xy)-5-(hexyloxy) phenol

oder

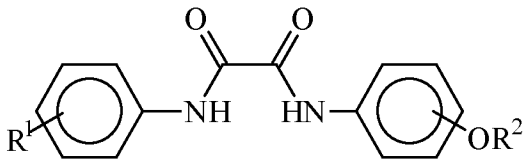
2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureethylester,

oder

substituierte Benzoesäurephenylester

oder

Verbindung gemäß Formel (I)



(I)

worin die Reste R^1 und R^2 unabhängig einen Alkyl- oder Cycloalkylrest mit 1 bis 20 bevorzugt mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellen. Die aliphatischen Reste sind vorzugsweise linear oder verzweigt und können Substituenten, wie beispielsweise Halogenatome aufweisen.

Zu den bevorzugten Alkylgruppen gehören die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl-, 2-Methylpropyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, 2-Methylbutyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Nonyl-, 1-Decyl-, 2-Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Pentadecyl- und die Eicosyl-Gruppe.

Zu den bevorzugten Cycloalkylgruppen gehören die Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und die Cyclooctyl-Gruppe, die gegebenenfalls mit verzweigten oder nicht verzweigten Alkylgruppen substituiert sind.

Besonders bevorzugt wird 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxalsäurebisanilid, diese Verbindung ist kommerziell von Clariant unter dem Handelsnamen ®Sanduvor VSU sowie von Ciba Geigy unter dem Handelsnamen ®Tinuvin 312 erhältlich, oder 2-Ethoxy-5-t-butyl-2'-ethyl-oxalsäurebisanilid eingesetzt.

Die Lichtschutzmittel bzw. UV-Schutzmittel können als niedermolekulare Verbindungen, wie sie vorstehend angegeben sind, in den zu stabilisierenden Polymethacrylatmassen enthalten sein. Es können aber auch UV-absorbierende Gruppen in den

Matrixpolymermolekülen kovalent nach Copolymerisation mit polymerisierbaren UV-Absorptionsverbindungen, wie z. B. Acryl-, Methacryl oder Allylderivaten von Benzophenon- oder Benztriazolderivaten, insbesondere der o. g. Benzophenon- oder Beztrialzolderivate, gebunden sein.

Der Anteil von UV-Schutzmitteln, wobei dies auch Gemische chemisch verschiedener UV-Schutzmittel sein können, beträgt in der Regel 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vor allem 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,02 Gew.-% bis 2 Gew.-% bezogen auf das (Meth)acrylatcopolymer.

Als Beispiel für Radikalfänger/UV-Stabilisatoren seien hier sterisch gehinderte Amine, die unter dem Namen HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) bekannt
Sie können für die Inhibierung von Alterungsvorgängen in Lacken und Kunststoffen, vor allem in Polyolefinkunststoffen, eingesetzt werden (Kunststoffe, 74 (1984) 10, S. 620 bis 623; Farbe + Lack, 96 Jahrgang,
9/1990, S. 689 bis 693). Für die Stabilisierungswirkung der HALS-Verbindungen ist die darin enthaltene Tetramethylpiperidingruppe verantwortlich. Diese Verbindungsklasse kann am Piperidinstickstoff sowohl unsubstituiert als auch mit Alkyl- oder Acylgruppen substituiert sein. Die sterisch gehinderten Amine absorbieren im UV-Bereich nicht. Sie fangen gebildete Radikale ab, was die UV-Absorber wiederum nicht können.

Beispiele für stabilisierend wirkende HALS-Verbindungen, die auch als Gemische eingesetzt werden können sind:
Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebacat, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3-8-triazaspiro(4,5)-decan-2,5-dion, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-succinat, Poly-(N-ß-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-bernsteinsäureester) oder Bis-(N-methyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebacat.

Angewendet werden die Radikalfänger/UV-Stabilisatoren in den erfindungsgemäßen Polymermischungen in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vor allem in Mengen

von 0,02 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,02 Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf das (Meth)acrylatcopolymer.

Oxidationsschutzmittel

Als Oxidationsschutzmittel können sterisch gehinderte Phenole oder Phosphite oder Phosphonite eingesetzt werden. In den Handel werden diese Produkte durch Ciba unter den Marken Irganox® und Irgafos® gebracht.

Das Gußverfahren

Für die Kunststoffsubstrate, die durch das Gusskammerverfahren erzeugt werden, werden beispielsweise geeignete (Meth)acrylmischungen in eine Form gegeben und polymerisiert. Derartige (Meth)acrylmischungen weisen im Allgemeinen die zuvor dargelegten (Meth)acrylate, insbesondere Methylmethacrylat auf. Des Weiteren können die (Meth)acrylmischungen die zuvor dargelegten Copolymere sowie, insbesondere zur Einstellung der Viskosität, Polymere, insbesondere Poly(meth)acrylate, enthalten. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w der Polymere, die durch Gusskammerverfahren hergestellt werden, ist im Allgemeinen höher als das Molekulargewicht von Polymeren, die in Formmassen verwendet werden. Hierdurch ergeben sich eine Reihe bekannter Vorteile. Im Allgemeinen liegt das Gewichtsmittel des Molekulargewichts von Polymeren, die durch Gusskammerverfahren hergestellt werden im Bereich von 500 000 bis 10 000 000 g/mol, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.
Des Weiteren können lichtleitende Schichten der vorliegenden Erfindung durch Gußverfahren hergestellt werden. Hierbei werden geeignete Acrylharzmischungen in eine Form gegeben und polymerisiert.

Ein geeignetes Acrylharz umfaßt beispielsweise

1. 40 Gew.-% bis 99,999 Gew.-% Methylmethacrylat,
2. 0 Gew.-% bis 59,999 Gew.-% Comonomere,
3. 0 Gew.-% bis 59,999 Gew.-% in (1) oder (2) lösliche Polymere,
4. 0,001 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% eines oder mehrer Fluoreszenzfarbstoffe, wobei die Komponenten 1) bis 4) zusammen 100 Gew.-% ergeben.

Darüber hinaus weist das Acrylharz die zur Polymerisation notwendigen Initiatoren auf. Die Komponenten 1 bis 4 sowie die Initiatoren entsprechen den Verbindungen, die auch zur Herstellung geeigneter Polymethylmethacrylat Formmassen eingesetzt werden.

Zur Aushärtung kann man z. B. das sogenannte Gußkammerverfahren (s. z. B. die DE 25 44 245, EP-B 570 782 oder EP-A 656 548) anwenden, bei der die Polymerisation einer Kunststoffscheibe zwischen zwei Glasplatten erfolgt, die mit einer umlaufenden Schnur abgedichtet werden.

Bevorzugte Kunststoffsubstrate können von Evonik Röhm GmbH kommerziell unter dem Handelsnamen PLEXIGLAS® GS erhalten werden. Die Abmessungen der Kunststoffsubstrate betragen beispielsweise (Länge X Breite X Dicke) 2 m Länge, 3 m Breite und die Dicke kann zwischen 1,5 mm bis 200 mm betragen, bevorzugt sind Platten mit dem Dickenbereich zwischen 2 mm und 20 mm, besonders bevorzugt sind Platten im Dickenbereich von 3 mm bis 10 mm.

Die verwendeten Farbstoffe

Fluoreszierende Farbstoffe

Als Farbstoffe können Farbstoffe der Typen Perylen-, Terrylen- und Rylenderivate aus der Lumogen ® - Reihe der BASF, Rhodamine, LDS ® - Reihe von Exciton, substituierte

Pyrane (z.B. DCM), Coumarine (z.B. Coumarin 30, Coumarin 1, Coumarin 102, usw.) Oxazine (z.B. Nilblau oder auch als Nilblau A bezeichnet), Pyridine, Styrylderivate, Dioxazine, Naphthalimide, Thiazine, Stilbene und Cyanine (z.B. DODCI) von z. B. Lambdachrome ® und Exciton ® eingesetzt werden. Die Typen der Perylen-, Terrylen- und Rylenderivate Farbstoffe sind in der WO 2007/031446 beschrieben.

Auch Komplexverbindungen der Lanthanide sowie nanoskopische Halbleiterstrukturen, sogenannte Quantum Dots, z.B. auf Basis Cadmiumselenid, Cadmiumsulfid, Zinksulfid, Bleiselenid, Bleisulfid u.a. sind dafür geeignet. Herstellung und Verwendung der Quantum Dots sind in US 2007/0132052, US 2007/0174939, WO 0229140, WO 2004022637, WO 2006065054 und WO 2007073467 beschrieben.

Komplexverbindungen der Lanthanide sind in CA 20072589575, EP 0767912 und in WO 9839822 sowie in Appl. Phys. Lett. 91, 051903 (2007), 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, 700 (2008), Am. Chem. Soc. (2007), DOI 10.1021/ja070058e beschrieben.

Die photonische Schicht

Die photonische Schicht ist auf den Kunststoffformkörper angeordnet, so daß das Sonnenlicht diese Schicht erst durchdringen muß, bevor die Fluoreszenzfarbstoffe im Kunststoffformkörper zur Fluoreszenz angeregt werden können

Als photonische Schicht bzw. wellenlängenabhängige Spiegel sind z.B. Interferenzfilter (Stack Filter, Rugate Filter, Notch Filter usw.), die als Bandpaßfilter oder Kantenfilter aufgebaut sein können, bekannt. Diese werden z.B. durch abscheiden mehrerer dünner dielektrischer Schichten mit verschiedenen Brechzahlen auf ein Substrat hergestellt. (s. Olaf Stenzel, “The Physics of Thin Film Optical Spectra”, Springer-Verlag) und (N.Kaiser, H.K. Pulker, “Optical Interference Coatings”, Springer-Verlag).

Die Schichtdicke der einzelnen Schicht ist dabei in der Regel kleiner als die Lichtwellenlänge.

Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von photonischen Kristallen, die in folgenden Anmeldungen beschrieben werden (DE 10024466, DE 10204338, DE 10227071, DE 10228228, DE 102004055303,US 6,863,847, WO 0244301, DE 10357681, DE 102004009569, DE 102004032120, WO 2006045567, DE 10245848, DE 102006017163)
Dabei handelt es sich um kleine transparente kugelförmige anorganische oder organische Körper, die in der dichtesten Kugelpackung angeordnet sind. Je nach Größe und Abstand der Kugeln reflektieren diese Licht in einer definierten Bandbreite und lassen das übrige Licht nahezu vollständig durch diese Schicht durch. Es können auch hohlkugelförmige Strukturen eingesetzt werden. Dann handelt es sich um inverse Opale. Die einzelnen kugelförmigen oder hohlkugelförmigen Strukturen haben dabei den Durchmesser von ca. 1/3 der zu reflektierenden Lichtwellenlänge (Abhängig vom Einfallswinkel des Lichtes und dem Abstand der Kugeln).

Der Reflektor

Unter dem Kunststoffformkörper kann gegebenenfalls zur Ausbeuteerhöhung noch ein optisch reflektierender Formkörper, z.B. ein Spiegel oder eine weiße Folie oder eine Platte angeordnet sein.

Die Solarzellen

Die Solarzelle kann aus den üblichen Materialen aufgebaut sein, wie beispielsweise

- Siliziumsolarzellen

Monokristallines Silizium (c-Si), multikristallines Silizium (mc-Si), amorphes Silizium (a-Si), ebenso Tandemzellen aus multikristallinem und amorphem Silizium

- III-V-Halbleiter Solarzellen

Galliumarsenid (GaAs), Gallium-Indium-Phosphid (GaInP), Gallium-Indium-Arsenid (GaInAs),Gallium-Indium-Arsen-Phosphid (GaInAsP), Gallium-Indium-Phosphid (GaInP), Galliumantimonid (GaSb)
Ebenso Tandemzellen (Mehrfachsolarzelle) aus Gallium-Indium-Phosphid und Galliumarsenid, aus Gallium-Indium-Arsenid und Gallium-Indium-Arsen-Phosphid, aus Gallium-Indium-Phosphid und Gallium-Indium-Arsenid , aus Galliumarsenid und Galliumantimonid oder aus Gallium-Arsenid und Germanium bzw. Tripelzellen (3-fach Solarzelle) aus Gallium-Indium-Phosphid, Galliumarsenid und Germanium oder aus Gallium-Indium-Phosphid, Gallium-Indium-Arsenid und Galliumantimonid

- II-VI-Halbleiter Solarzellen

Cadmiumtellurid (CdTe), Cadmiumsulfid (CdS)

- I-III-V-Halbleiter Solarzellen

CIS-Zellen: Kupfer-Indium-Diselenid (CuInSe2) bzw. Kupfer-Indium-Disulfid (CuInS2)
CIGS-Zellen: Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CuInGaSe2)
Kupfer-Gallium-Diselenid (CuGaSe2), Kupfer-Gallium-Disulfid (CuGaS2)

- Außerdem gibt es noch neuere Entwicklungen von Solarzellen auf der Basis von organischen Werkstoffen.

Die folgende Tabelle zeigt einige Beispiele von Halbleitern für Solarzellen. Die angegebene Wellenlänge entspricht der Wellenlänge des Lichtes, das die Energie liefert, die gleich der Energie der Energielücke des Halbleiters ist, d.h. mit diesem Licht arbeitet der Halbleiter als Solarzelle am effektivsten (Die Fluoreszenzkonversionszelle wird auf diese Wellenlänge abgestimmt).

Zellmaterial	**Energielücke [eV]**	**Wellenlänge [nm]**
Ge	0,66	1879
GaSb	0,73	1708
CuInSe2	1,0	1240
Si	1,12	1107
GaInAs	1,24 – 1,39	998 – 891
GaAs	1,42	873
CuInS2	1,55	800
CdTe	1,56	795
GaInP	1,64 – 1,81	756 – 687
CuGaSe2	1,68	738
a-Si:H	1,7	729
Cu GaS2	2,30	539
CdS	2,42	512

Durchführung der Erfindung

Beispiele

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Veranschaulichung und zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung, schränken diese jedoch in keiner Weise ein.

Beschreibung der Herstellung von lumineszierenden Solarkonzentratoren

Referenzbeispiel R1: Herstellung einer homogen eingefärbten Platte

In 1.000 Gewichts-Teilen eines präpolymeren Metylmethacrylat-Sirups (Viskosität ca. 1.000 cP) wird 1 Gewichts-Teil 2,2´-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril) gelöst.

Anschließend wird eine Mischung, bestehend aus

0,15 Gewichts-Teilen Lumogen Gelb 083 (BASF)
0,16 Gewichts-Teilen Lumogen Orange 240 (BASF)
0,40 Gewichts-Teilen Lumogen Rot 305 (BASF)

hinzugefügt.

Der Ansatz wird intensiv gerührt, in eine mit 10mm dicken Schnur distanzierten Silikatglaskammer gefüllt und im Wasserbad bei 45°C etwa 16 Stunden lang polymerisiert. Die Endpolymerisation erfolgt im Temperschrank bei 115°C für etwa 4 Stunden.

Man erhält eine homogene rot fluoreszierende Platte von 10 mm Dicke.

Referenzbeispiel R2 : Vorrichtung mit drei Schichten

Grüne Abdeckung:
In1000 Gewichts-Teilen präpolymerem Metylmethacrylat-Sirup (Viskosität ca. 1.000 cP) wird 1 Gewichts-Teil 2,2´-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril) gelöst.
Anschließend werden

0,15 Gewichts-Teile Lumogen Gelb 083 (BASF)

hinzugefügt.

Der Ansatz wird intensiv gerührt, in eine mit 3mm dicken Schnur distanzierten Silikatglaskammer gefüllt und im Wasserbad bei 45°C etwa 16 Stunden lang polymerisiert. Die Endpolymerisation erfolgt im Temperschrank bei 115°C für etwa 4 Stunden.

Rote Abdeckung:

In 1000 Gewichts-Teilen präpolymerem Metylmethacrylat-Sirup (Viskosität ca. 1000 cP) wird 1 Gewichts-Teil 2,2´-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril) gelöst.

Anschließend werden

0,40 Gewichts-Teile Lumogen Rot 305 (BASF)

hinzugefügt.

Der Ansatz wird intensiv gerührt, in eine mit 3mm dicken Schnur distanzierten Silikatglaskammer gefüllt und im Wasserbad bei 45°C etwa 16 Stunden lang

polymerisiert. Die Endpolymerisation erfolgt im Temperschrank bei 115°C für etwa 4 Stunden.

Innenschicht:

In 1.000 Gewichts-Teilen präpolymerem Metylmethacrylat-Sirup (Viskosität ca. 1.000 cP) wird 1 Gewichts-Teil 2,2´-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril) gelöst.

Anschließend werden

0,16 Gewichts-Teile Lumogen Orange 240 (BASF)

hinzugefügt.

Der Ansatz wird intensiv gerührt, in eine mit 3mm dicken Schnur distanzierten Kammer gefüllt, welche aus der grünen und der roten Abdeckung gebildet ist, und im Wasserbad bei 45°C etwa 16 Stunden lang polymerisiert. Die Endpolymerisation erfolgt im Temperschrank bei 115°C für etwa 4 Stunden.

Man erhält eine dreischichtige fluoreszierende Platte mit der Gesamtdicke 9 mm.

Ergebnis

Von den Versuchen nach Bsp.1 und 2 wurden Proben in den Abmessungen von ca. 10x10mm geschnitten und an allen Kanten poliert. Anschließend wurde die Fluoreszenzintensität an einem Fluoreszenz Spektralphotometer LS-55 (Perkin Elmer) vermessen. Zur Anregung wurde eine tageslichtähnliche Xenonlichtquelle eingesetzt.

Die maximalen Intensitäten und die zugehörigen Wellenlängen sind in Tab. 1 erfasst.

Tabelle 1

Versuch	Wellenlänge in nm	Rel. Intensität
R 1	632	54
R2	577	487

Der Versuch nach R2 zeigt eine deutlich höhere Intensität.

Ferner wurden Versuche zur Langzeitstabilität der fluoreszierend eingefärbten PLEXIGLAS ®-Proben durchgeführt. Die Klimaprüfung erfolgte nach der Norm DIN EN ISO 4892 Teil 2, Zyklus 1[b]. Dabei werden die Probekörper bei geregelten Umgebungsbedingungen (Temperatur, Luftfeuchte und Benässung) gefilterter Xenonlampenstrahlung ausgesetzt.

Verfahren A — Prüfungen mit Filtern für Globalstrahlung (künstliches Bewittern)						
Zyklus-Nr	Beanspruchungs-periode	Bestrahlungsstärke[a]		Schwarz-standard-Temperatur °C	Prüfkammer-temperatur °C	Relative Luft-feuchte %
		Breitband (300–400 nm) W/m²	Schmalband (340 nm) W/(m² · nm)			
1	102 min trocken 18 min Sprühwasser	60 ± 2 60 ± 2	0,51 ± 0,02 0,51 ± 0,02	65 ± 3 —	38 ± 3 —	50 ± 10[c] —

Für feuchtigkeitsempfindliche Prüfmaterialien wir eine relative Luftfeuchte von (65 ± 10) % empfohlen.

Die Proben heizen sich auf die maximale Temperatur von 65 ± 3 Grad Celsius auf.

Die Proben für die Beispiele B1 bis B3 und die Vergleichsbeispiele V1 bis V3 wurden analog dem Verfahren des Referenzbeispiels R1 hergestellt.

Tabelle 2: Werte der relativen Fluoreszenzintensität nach Bewitterung

Beispiel	**Farbstoff**	**Stabilisator**	**nach 10.000 Stunden**
V1	Lumogen Gelb 083	-,-	- 45 %
B1	Lumogen Gelb 083	0,1 Gew.-% Tinuvin 320	+ 13 %
V2	Lumogen Rot 305	-,-	- 12 %
B2	Lumogen Rot 305	0,1 Gew.-% Tinuvin 320	+ 17 %
V3	Lumogen Orange 240	-,-	- 19 5
B3	Lumogen Orange 240	0,1 Gew.-% Tinuvin 320	+ 10 %

Die Werte zeigen, daß die stabilisierten Proben nach 10.000 Stunden Bewitterung eine deutliche Zunahme der Fluoreszenzintensität im Vergleich zu den nicht stabilisierten Proben zeigen.

Die Proben wurden in einem Fluoreszenzspektralphotometer LS55 (Hersteller: Perkin Elmer) vermessen. Dabei wird weißes künstliches Tagslicht auf die Fläche der Probe eingestrahlt und das an der Kante austretende Lichtsignal gemessen. Als Meßgröße wurde die Peakhöhe des Meß-Signals genommen.

Referenzbeispiel R4 : Herstellung einer homogen eingefärbten Platte **ohne** Lichtschutzmittel

Orange Abdeckung:

In1000 Gewichts-Teilen präpolymerem Metylmethacrylat-Sirup (Viskosität ca. 1.000 cP) wird 1 Gewichts-Teil 2,2´-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril) gelöst.

Anschließend werden

0,5 Gewichts-Teile Lumogen Orange 240 (BASF)

hinzugefügt.

Der Ansatz wird intensiv gerührt, in eine mit 3mm dicken Schnur distanzierten Silikatglaskammer gefüllt und im Wasserbad bei 45°C etwa 16 Stunden lang polymerisiert. Die Endpolymerisation erfolgt im Temperschrank bei 115°C für etwa 4 Stunden.

Vergleichsbeispiel V4 : Herstellung einer homogen eingefärbten Platte mit **ungeeignetem** Lichtschutzmittel (Vergleichsbeispiel)

Orange Abdeckung:
In1000 Gewichts-Teilen präpolymerem Metylmethacrylat-Sirup (Viskosität ca. 1.000 cP) wird 1 Gewichts-Teil 2,2´-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril) gelöst.
Anschließend werden

1,0 Gewichts-Teile Tinuvin P und
0,5 Gewichts-Teile Lumogen Orange 240 (BASF)

hinzugefügt.

Der Ansatz wird intensiv gerührt, in eine mit 3mm dicken Schnur distanzierten Silikatglaskammer gefüllt und im Wasserbad bei 45°C etwa 16 Stunden lang polymerisiert. Die Endpolymerisation erfolgt im Temperschrank bei 115°C für etwa 4 Stunden.

Beispiel B5 : Herstellung einer homogen eingefärbten Platte mit **geeignetem** Lichtschutzmittel

Orange Abdeckung:
In1000 Gewichts-Teilen präpolymerem Metylmethacrylat-Sirup (Viskosität ca. 1.000 cP) wird 1 Gewichts-Teil 2,2´-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril) gelöst.

Anschließend werden

1,0 Gewichts-Teile SANDUVOR VSU und
0,5 Gewichts-Teile Lumogen Orange 240 (BASF)

hinzugefügt.

Der Ansatz wird intensiv gerührt, in eine mit 3mm dicken Schnur distanzierten Silikatglaskammer gefüllt und im Wasserbad bei 45°C etwa 16 Stunden lang polymerisiert. Die Endpolymerisation erfolgt im Temperschrank bei 115°C für etwa 4 Stunden.

Beispiel B6 : Herstellung einer homogen eingefärbten Platte mit **geeignetem** Lichtschutzmittel

Orange Abdeckung:
In1000 Gewichts-Teilen präpolymerem Metylmethacrylat-Sirup (Viskosität ca. 1.000 cP) wird 1 Gewichts-Teil 2,2´-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril) gelöst.

Anschließend werden

1,0 Gewichts-Teile Tinuvin 320 und
0,5 Gewichts-Teile Lumogen Orange 240 (BASF)

hinzugefügt.

Der Ansatz wird intensiv gerührt, in eine mit 3mm dicken Schnur distanzierten Silikatglaskammer gefüllt und im Wasserbad bei 45°C etwa 16 Stunden lang polymerisiert. Die Endpolymerisation erfolgt im Temperschrank bei 115°C für etwa 4 Stunden.

Ergebnis

Von den Versuchen nach Bsp.9, 10, 11 und 12 wurden Proben in den Abmessungen von ca. 10x50mm geschnitten und an allen Kanten poliert. Anschließend wurde die Fluoreszenzintensität an einem Fluoreszenz Spektralphotometer LS-55 (Perkin Elmer) vermessen. Zur Anregung wurde eine tageslichtähnliche Xenonlichtquelle eingesetzt.

Die maximalen Intensitäten und die zugehörigen Wellenlängen sind in Tab. 3 erfasst.

Tabelle 3

Versuch	**Wellenlänge in nm**	**Rel. Intensität**
R4	578	200
V4	582	74
B5	578	199
B6	578	205

Der Versuch nach Vergleichsbeispiel 4 zeigt eine deutlich geringere Intensität. Die Beispiele 5 und 6 zeigen eine vergleichbare oder bessere Intensität jedoch analog zu den Ergebnissen von Tabelle 2 ein deutlich besseres Bewitterungsverhalten.

Figurenbeschreibung

1	photonische Schicht
2	Homogen eingefärbte lumineszierender Fluoreszenzkollektor
21, 22, 23	mehrschichtig eingefärbte lumineszierender Fluoreszenzkollektor
3	Reflektor, z. B. Spiegel oder weiße Platte
4, 41, 42, 43	an Fluoreszenzkollektor angepasste Solarzellen
3.1	Lichtquelle
3.2	Oberfläche der Probe
3.3	Kante der Probe
3.4	Detektor

Patentansprüche

1. Ein- oder mehrschichtiger Kunststoffformkörper aus Polymethyl(meth)acrylat,

dadurch gekennzeichnet, daß

er mit mindestens einem Fluoreszenzfarbstoff eingefärbt ist

und

dass er mindestens einen UV-Absorber enthält, wobei der UV-Absorber

ein Derivat des Benzophenons, dessen Substituenten wie Hydroxyl- und/oder Alkoxygruppen sich in 2- und/oder 4-Stellung befinden, bevorzugt 2-Hydroxy-4-n-octoxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon oder 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon.

oder

ein substituiertes Benztriazol, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-[2-Hydroxy-3,5-di-(alpha,alpha-dimethyl-benzyl)-phenyl]-benztriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-t-butylphenyl)-benztriazol, 2-(2-Hydroxy-3-5-butyl-5-methylphenyl)-5-chlorbenztriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-t-butylphenyl)-5-chlorbenztriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-t-amylphenyl)-benztriazol, 2-(2-Hydroxy-5-t-butylphenyl)-benztriazol, 2-(2-Hydroxy-3-sek-butyl-5-t-butylphenyl)-benztriazol und 2-(2-Hydroxy-5-t-octylphenyl)-benztriazol, Phenol, 2,2`-methylenbis[6-(2H-benztriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3,-tetramethylbutyl)]

oder

ein UV-Absorber der Klasse der 2-(2`-Hydroxyphenyl)-1,3,5-Triazine, bevorzugt 2-(4,6-diphenyl-1,2,5-triazin-2-xy)-5-(hexyloxy) phenol

oder

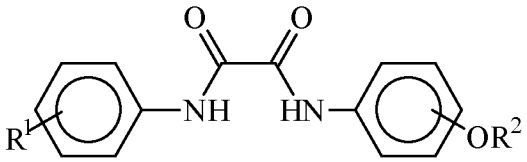
2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureethylester

oder

ein substituierter Benzoesäurephenylester

oder

eine Verbindung gemäß Formel (I)



(I)

worin die Reste R^1 und R^2 unabhängig einen substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Cycloalkylrest mit 1 bis 20, bevorzugt mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellen, die linear oder verzweigt sein können, besonders bevorzugt sind 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxalsäurebisanilid oder 2-Ethoxy-5-t-butyl-2'-ethyl-oxalsäurebisanilid

oder

eine UV-absorbierende Gruppe, welche in den Matrixpolymermolekülen kovalent nach Copolymerisation mit polymerisierbaren UV-Absorptionsverbindungen, insbesondere Acryl-, Methacryl oder Allylderivaten von Benzophenon- oder Benztriazolderivaten, gebunden ist,
ist.

2. Kunststoffformkörper aus Polymethyl(meth)acrylat nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, daß

er eine HALS-Verbindung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebacat, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3-8-triazaspiro(4,5)-decan-2,5-dion, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-succinat, Poly-(N-ß-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-bernsteinsäureester) oder Bis-(N-methyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebacat, besonders bevorzugt in einer menge von 0,01 Gew.-% bis 15 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,02 Gew.-% bis 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt in Mengen von 0,02 Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf das (Meth)acrylatcopolymer, enthält.

3. Kunststoffformkörper aus Polymethyl(meth)acrylat nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, daß

er aus mehreren einzelnen Kunststoffformkörpern oder einzelnen verklebten Kunststoffformkörpern, die mit mindestens einem Fluoreszenzfarbstoff eingefärbt sind, aufgebaut ist.

4. Kunststoffformkörper aus Polymethyl(meth)acrylat nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, daß

er aus mehreren Kunststoffformkörpern, die durch Polymerisation einer oder mehrer Kunststoffformkörper, die mit mindestens einem Fluoreszenzfarbstoff eingefärbt sind, zwischen zwei weiteren Kunstoffformkörpern, die mit mindestens

einem oder mindestens einem anderen Fluoreszenzfarbstoff eingefärbt sind, entstanden sind, aufgebaut ist.

5. Kunststoffformkörper aus Polymethyl(meth)acrylat nach einem der vorstehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, daß

er mit mindestens einem organischen Fluoreszenzfarbstoff, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Fluoreszenzfarbstoffen auf der Basis von Rylen, Perylen, Terrylen und/oder Quaterrylen, gefärbt ist.

6. Kunststoffformkörper aus Polymethyl(meth)acrylat nach einem der vorstehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, daß

er mit mindestens einem Farbstoff auf Basis komplexer Lanthanoidverbindungen oder auf Basis nanoskopischer Halbleiterstrukturen (Quantum Dots) gefärbt ist.

7. Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffformkörpers aus Polymethyl(meth)acrylat nach einem der Ansprüche Anspruch 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet, daß

er in einem Gußverfahren hergestellt wird, welches folgende Schritte umfaßt: Lösung der Farbstoffe oder der Farbstoffmischung in einem Monomergemisch, überführen des Monomergemischs in eine Kammer und anschließendes Polymerisieren durch Temperaturerhöhung.

8. Anordnung aus einem Kunststoffformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und einer Solarzelle.

9. Anordnung nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet, daß

eine photonische Schicht, bevorzugt eine photonische Schicht die als inverser Opal ausgebildet ist oder die aus photonischen Kristallen aufgebaut ist oder die aus einem dielektrischen Interferenzfilter, besonders bevorzugt aus einem dielektrischen Interferenzfilter, der als Kantenfilter oder Bandpaßfilter ausgebildet ist, besteht auf dem Kunststoffformkörper angeordnet ist.

10. Anordnung nach Anspruch 8 oder 9,

dadurch gekennzeichnet, daß

ein flächiger Reflektor, bevorzugt ein Spiegel oder eine weiße Folie oder eine weiße Platte unter dem Kunststoffformkörper angeordnet ist.

11. Anordnung nach Anspruch 10,

dadurch gekennzeichnet, daß

eine photonische Schicht auf dem Kunststoffformkörper und ein Reflektor unter dem Kunststoffformkörper angeordnet sind.

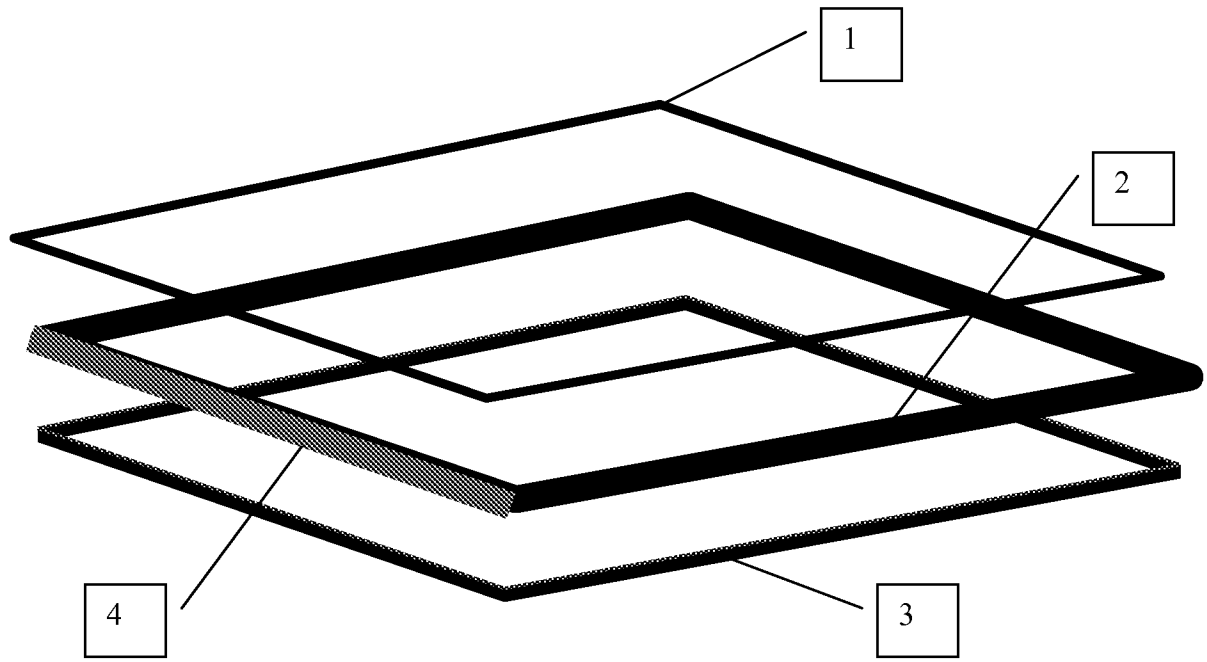
12. Verwendung eines Kunststoffformkörpers nach einem der Patentansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Solarkollektoren.

13. Verwendung einer Anordnung nach einem der Patentansprüche 9 bis 11 zur Herstellung von Solarkollektoren.

5

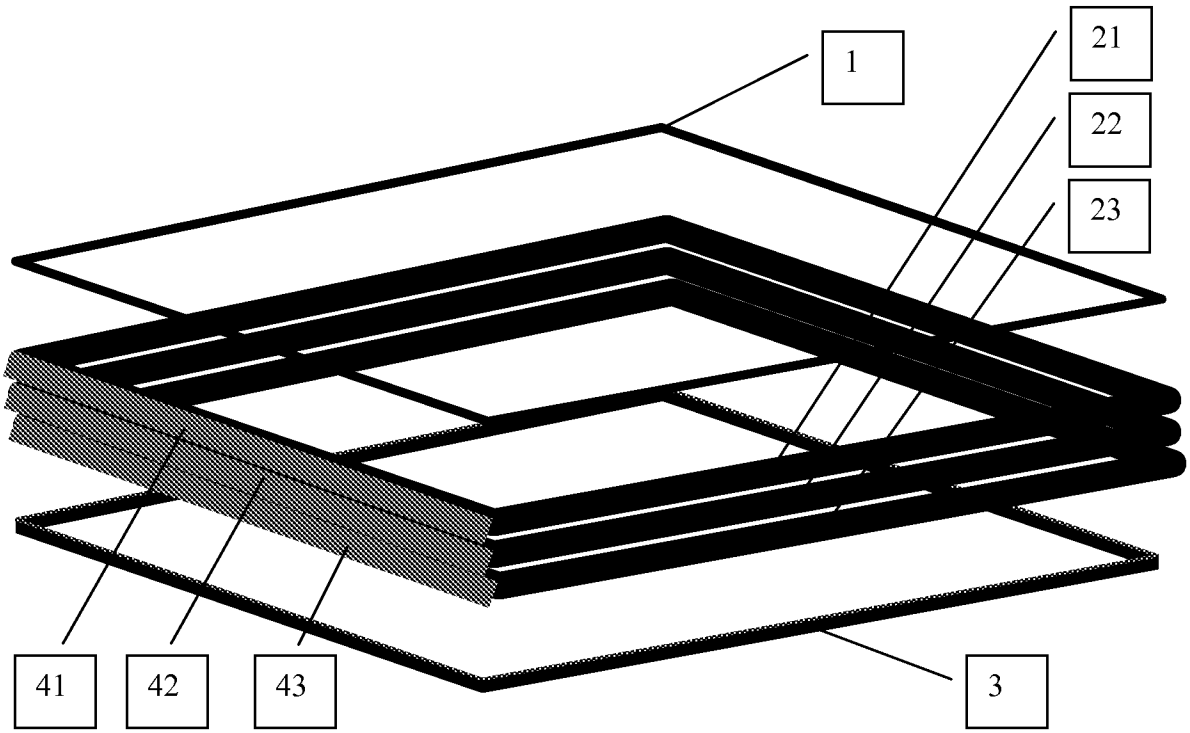
Figuren

Figur 1:
Aufbau einer Solarzelle mit dem homogen eingefärbten Fluoreszenzkollektor nach Bsp.1



Figur 2:

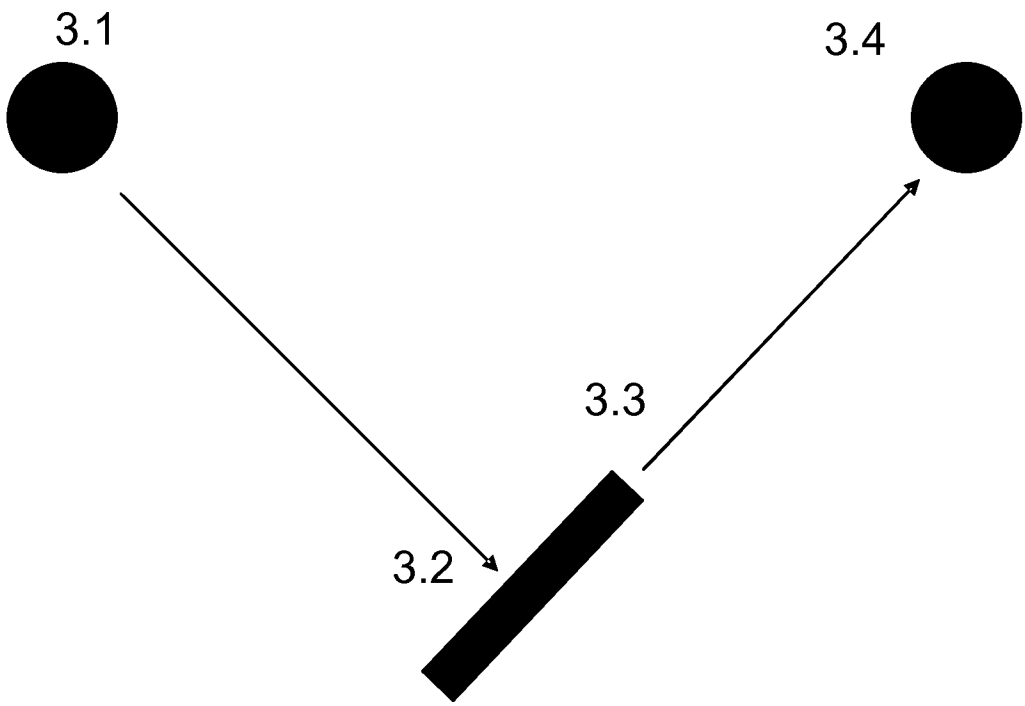
Aufbau einer Solarzelle mit dem mehrschichtig eingefärbten Fluoreszenzkollektor nach Bsp.2



Figuren 1 und 2 zeigen beispielhafte Anordnungen von Solarzellen (4, 41-43) am Fluoreszenzkollektor (2, 21-23), der auf seiner Oberseite optional mit einem photonischen Formkörper (1) und an seiner Unterseite optional mit einem Reflektor, z. B. Spiegel oder weißen Platte (3) ausgerüstet ist.

Figur 3:

Prinzipskizze der Fluoreszenzmessung



3.1 Lichtquelle

3.2 Oberfläche der Probe

3.3 Kante der Probe

3.4 Detektor

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/061261

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K5/00 C08K5/01 C08K5/105 C08K5/132 C08K5/20
C08K5/315 C08K5/3435 C08K5/3475 C08K5/3492 C09K11/06
F24J2/06 H01L31/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08K C09K F24J H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2010/091925 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; LICHTENSTEIN HANS [DE]; NEUMANN CLAUDIUS [DE) 19 August 2010 (2010-08-19) abstract pages 6,10-11	1-13
X	DE 10 2005 043572 A1 (BASF AG [DE]) 15 March 2007 (2007-03-15) cited in the application abstract; claims 1,9,10; example 1 paragraphs [0001], [0030], [0094], [0095], [0109] - [0116], [0122]	1-13
A	WO 97/08756 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 6 March 1997 (1997-03-06) abstract; claims 1-5,7 page 4, line 22 - page 6, line 2	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
6 September 2011	21/09/2011

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Schütte, Maya

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2011/061261

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010091925 A1	19-08-2010	DE 102009000813 A1	19-08-2010
DE 102005043572 A1	15-03-2007	AU 2006290820 A1	22-03-2007
		CN 101263608 A	10-09-2008
		EP 1927141 A2	04-06-2008
		WO 2007031446 A2	22-03-2007
		JP 2009512122 A	19-03-2009
		US 2008245411 A1	09-10-2008
WO 9708756 A1	06-03-1997	AU 709596 B2	02-09-1999
		AU 6494196 A	19-03-1997
		DE 69618793 D1	14-03-2002
		DE 69618793 T2	29-08-2002
		EP 0847599 A1	17-06-1998
		JP 11511592 T	05-10-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/061261

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08K5/00 C08K5/01 C08K5/105 C08K5/132 C08K5/20
C08K5/315 C08K5/3435 C08K5/3475 C08K5/3492 C09K11/06
F24J2/06 H01L31/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08K C09K F24J H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	WO 2010/091925 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; LICHTENSTEIN HANS [DE]; NEUMANN CLAUDIUS [DE) 19. August 2010 (2010-08-19) Zusammenfassung Seiten 6,10-11	1-13
X	DE 10 2005 043572 A1 (BASF AG [DE]) 15. März 2007 (2007-03-15) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche 1,9,10; Beispiel 1 Absätze [0001], [0030], [0094], [0095], [0109] - [0116], [0122]	1-13
A	WO 97/08756 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 6. März 1997 (1997-03-06) Zusammenfassung; Ansprüche 1-5,7 Seite 4, Zeile 22 - Seite 6, Zeile 2	1-13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. September 2011	21/09/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Schütte, Maya

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/061261

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010091925 A1	19-08-2010	DE 102009000813 A1	19-08-2010
DE 102005043572 A1	15-03-2007	AU 2006290820 A1	22-03-2007
		CN 101263608 A	10-09-2008
		EP 1927141 A2	04-06-2008
		WO 2007031446 A2	22-03-2007
		JP 2009512122 A	19-03-2009
		US 2008245411 A1	09-10-2008
WO 9708756 A1	06-03-1997	AU 709596 B2	02-09-1999
		AU 6494196 A	19-03-1997
		DE 69618793 D1	14-03-2002
		DE 69618793 T2	29-08-2002
		EP 0847599 A1	17-06-1998
		JP 11511592 T	05-10-1999