

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 901 217**

51 Int. Cl.:

C09K 11/77	(2006.01) G01N 21/85	(2006.01)
C09K 11/06	(2006.01) G07D 7/202	(2006.01)
C08L 27/06	(2006.01) G01N 21/84	(2006.01)
G09F 3/00	(2006.01)	
G07D 7/1205	(2006.01)	
C08K 3/22	(2006.01)	
B07C 5/342	(2006.01)	
B29B 17/02	(2006.01)	
G01N 21/64	(2006.01)	
C08K 3/34	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.06.2017** **PCT/DE2017/100524**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.12.2017** **WO17220079**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2017** **E 17748384 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.07.2021** **EP 3472262**

54 Título: **Método para identificar de materiales**

30 Prioridad:

21.06.2016 DE 102016111347
24.04.2017 DE 102017108641

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
21.03.2022

73 Titular/es:

POLYSECURE GMBH (100.0%)
Engesserstrasse 4a
79108 Freiburg, DE

72 Inventor/es:

MOESSLEIN, JOCHEN;
KIRCHENBAUER, DANIEL;
KATUS, PHILIP y
FAHR, MARTIN

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 901 217 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**Método para identificar de materiales**

La presente invención se refiere a un método de identificación y/o distinción de materiales por medio de luminiscencia.

5 Hay una necesidad a nivel mundial de reciclar materiales plásticos. Con este propósito, los materiales plásticos tienen que ser identificados y separados en grado. Se conocen métodos ópticos para separar materiales plásticos. De manera similar, se conocen métodos de clasificación que se basan en el etiquetado dirigido de materiales con sustancias luminiscentes. A menudo hay un problema en este caso de que los materiales plásticos en la mayoría de los casos no solamente contienen el material plástico que normalmente es sustancialmente orgánico, sino también
10 otras sustancias extrañas, que pueden tener una influencia en las características ópticas del material plástico, tales como absorción y fluorescencia. Estas sustancias extrañas pueden ser, por ejemplo, pigmentos, colorantes u otros aditivos. Los términos pigmento y colorante en este caso se pretende que se entiendan también como sustancias englobantes que interactúan con la radiación electromagnética más allá del espectro visible. El uso de los materiales también puede conducir a cambios en las propiedades ópticas, por ejemplo, como resultado de la suciedad.
15 Además, los materiales también se pueden someter a procesos de envejecimiento, por ejemplo, por luz, calor o cargas químicas, que conducen a decoloración o turbiedad. La consecuencia de esto es que los materiales plásticos de la misma clase química (por ejemplo, tereftalato de polietileno (PET)) pueden diferir en su coloración, por ejemplo. Como resultado de estas diferencias, puede suceder que las mediciones absolutas de, por ejemplo, absorción, reflexión o fluorescencia a longitudes de onda o bandas de longitudes de onda definidas produzcan resultados diferentes. Esto hace que sea mucho más difícil lograr una identificación óptica uniforme de estos materiales independientemente de las sustancias extrañas contenidas dentro de los mismos, el grado de suciedad, uso o edad.

El documento DE 10 2012 005 542 A1 describe un material, preferiblemente un material plástico, que contiene sustancias extrañas, caracterizado por que el material contiene además compuestos fluorescentes, y un proceso para separar una mezcla de materiales.
25

Ziegler et al, Langmuir, 2007, 23(6) 7751-7759, describe la producción de nanopartículas de CdSe que tienen una cubierta de ZnS en condiciones de microondas.

Por lo tanto, un objeto de la invención es proporcionar un método de identificación y/o distinción de materiales, preferiblemente materiales plásticos, cuyo método no se degrade por características del material a ser identificado, tales como decoloración, turbidez o suciedad.
30

Este objeto se logra mediante la materia objeto de la reivindicación independiente 1. Las realizaciones preferidas se pueden encontrar en las reivindicaciones dependientes.

Si se van a usar métodos de clasificación que se basan en el etiquetado dirigido de materiales con sustancias luminiscentes, la variedad de materiales plásticos a ser clasificados requiere un gran número de marcadores distinguibles. Muchos marcadores solamente exhiben características de emisión inconfundibles bajo condiciones de excitación especiales. Con el fin generar una amplia variedad de marcadores, es importante, por lo tanto, tener la posibilidad de usar una variedad de regímenes de excitación.
35

Existen, por ejemplo, marcadores luminiscentes cuya emisión de luminiscencia es una función no lineal de la potencia de excitación, mientras que otros la emisión de luminiscencia de otros marcadores luminiscentes es proporcional a la potencia de excitación. La identificación de estas conexiones no lineales o lineales, por lo tanto, requiere el uso de una serie de potencias de excitación diferentes.
40

Además, los materiales plásticos se pueden mezclar con diferentes concentraciones de uno o más marcadores. Usando marcadores fluorescentes en diferentes concentraciones, se pueden impartir diferentes características de emisión al material etiquetado. La identificación de estas diferentes características de emisión también requiere condiciones especiales de excitación en cada caso y, por lo tanto, una amplia variedad de diferentes regímenes de excitación.
45

Por lo tanto, también es ventajoso tener un método de identificación y/o distinción de materiales, preferiblemente materiales plásticos, que permita que las condiciones de excitación se modulen ampliamente.

Con el fin de identificar los diferentes marcadores, ha de ser posible analizar el comportamiento de luminiscencia con respecto a una amplia variedad de características. Estas características incluyen, por ejemplo, el comportamiento de emisión a lo largo del tiempo y el comportamiento de emisión espectral.
50

El problema se resuelve de acuerdo con la invención mediante un método de clasificación y/o reciclado y/o control de formulación de materiales por medio de luminiscencia, en donde al menos una sustancia luminiscente se incorpora al material y/o se aplica sobre el material y el comportamiento de luminiscencia de la sustancia se analiza después de la excitación por medio de radiación, en donde durante o después de uno o más intervalos de tiempo se
55

determina la intensidad para una o más longitudes de onda de emisión y las intensidades de emisión para longitudes de onda de emisión idénticas o longitudes de onda de emisión diferentes se usan para formar relaciones de intensidad.

- 5 Es preferible en este caso que el comportamiento de luminiscencia sea el comportamiento de emisión de luminiscencia a lo largo del tiempo, en el que después del final o durante la excitación se captura analíticamente la emisión de la luminiscencia en un período de tiempo definido.

Asimismo, es preferible que la emisión de luminiscencia se resuelva en el tiempo.

- 10 También se contempla que después de uno o más intervalos de tiempo, se determine la intensidad para una o más longitudes de onda de emisión y se formen relaciones de intensidad a partir de las intensidades de emisión para longitudes de onda de emisión idénticas o longitudes de onda de emisión diferentes.

Preferiblemente, se contempla que se determine una constante de desintegración para una o más longitudes de onda de emisión.

Es preferible que se determine un perfil de intensidad del espectro de emisión completo a lo largo del tiempo.

Asimismo, es preferible que la emisión de luminiscencia se integre durante un período de tiempo predeterminado.

- 15 También se contempla que el comportamiento de luminiscencia sea un comportamiento de emisión espectral.

Se contempla que el comportamiento de emisión se resuelva espectralmente.

Es preferible que se determine la presencia y/o ausencia de longitudes de onda de emisión específicas.

También es preferible que se determine una intensidad absoluta de longitudes de onda de emisión específicas.

- 20 Además, es preferible que se determine una relación de intensidad entre longitudes de onda de emisión específicas y/o intervalos de longitudes de onda.

Se contempla que se determine un espectro de emisión.

Asimismo, se contempla que el comportamiento de emisión se integre espectralmente.

Se contempla de manera particularmente preferente que la excitación de la luminiscencia se module temporal y/o espectralmente y/o mediante la intensidad de irradiación.

- 25 Es preferible que la excitación se module temporalmente durante una duración de una única excitación y/o una duración de los pulsos en el caso de excitación de pulsos múltiple y/o una duración de los huecos de intervalos entre pulsos y/o el número de pulsos.

- 30 Se contempla que la excitación se module espectralmente sobre la posición del máximo de longitud de onda de excitación y/o la anchura de las longitudes de onda de excitación y/o el número de las longitudes de onda de excitación.

Asimismo, se contempla que la intensidad de irradiación se module a través de la potencia de la fuente de radiación y/o usando filtros ópticos.

Es preferible que el comportamiento de luminiscencia medido esté relacionado con las propiedades de excitación y asignado a un material.

- 35 Es preferible que el comportamiento de luminiscencia medido esté relacionado con las propiedades de excitación para formar un criterio de evaluación matemático.

Asimismo, es preferible que el criterio de evaluación matemático encontrado se compare con criterios de evaluación matemáticos almacenados en una base de datos.

- 40 También se prefiere un método en el que la sustancia luminiscente se selecciona del grupo de materiales fluorescentes y/o materiales fosforescentes y/o convertidores ascendentes y/o convertidores descendentes y/o materiales que vuelven a emitir una longitud de onda de excitación después de la excitación.

También se prefiere un método en el que la determinación de las características de luminiscencia se realiza en el intervalo de UV y/o VIS y/o IR.

- 45 En una realización adicional, se puede contemplar que el método de identificación y/o distinción de materiales se lleve a cabo cuando los materiales estén en movimiento. Es concebible, por ejemplo, colocar materiales a ser identificados y/o a ser distinguidos en un tubo de guía que se mantiene en una posición sustancialmente vertical y analizar los materiales a medida que caen por medio de detectores dispuestos en el tubo de guía. El movimiento de

los materiales a ser examinados también se puede causar colocando los materiales en una cinta transportadora o similar. Si el método de la invención se lleva a cabo usando materiales en movimiento, se puede realizar tanto la excitación por radiación de la sustancia luminiscente como un análisis del comportamiento de luminiscencia de esa sustancia mientras los materiales están moviéndose.

- 5 En una realización adicional, se contempla preferiblemente detener el movimiento de los materiales a ser examinados para el paso de análisis, es decir, para la excitación y/o detección. Esta breve interrupción del movimiento de los materiales a ser examinados se puede lograr, por ejemplo, deteniendo la cinta transportadora, preferiblemente brevemente. En contraste con las mediciones absolutas, se ha encontrado sorprendentemente que las mediciones relativas de las características ópticas, por ejemplo, un análisis del comportamiento temporal de una
10 emisión de luminiscencia, son insensibles a parámetros de interferencia tales como aditivos o depósitos de suciedad. La identificación de materiales mediante la explotación de características de luminiscencia relativa no está, por lo tanto, influenciada por las características ópticas sustancialmente inherentes del material a ser identificado.

- 15 Las características de luminiscencia o el comportamiento de luminiscencia se pueden basar en sustancias luminiscentes del grupo de materiales fluorescentes y/o materiales fosforescentes y/o convertidores ascendentes y/o convertidores descendentes y/o materiales que vuelven a emitir una longitud de onda de excitación después de excitación. Se entiende que luminiscencia significa la emisión de radiación electromagnética después de la entrada de energía. Es preferible que la entrada de energía se efectúe por medio de fotones, de modo que la luminiscencia observada sea fotoluminiscencia. La fotoluminiscencia puede ocurrir en UV y/o VIS y/o IR. Los convertidores ascendentes son sustancias luminiscentes que emiten fotones después de la excitación cuya longitud de onda es
20 más corta que la longitud de onda de los fotones de excitación. Los convertidores descendentes son sustancias luminiscentes que emiten fotones después de la excitación cuya longitud de onda es más larga que la longitud de onda de los fotones de excitación.

- 25 En el caso de sustancias luminiscentes que consisten en una redícula huésped inorgánica dopada con dos tipos diferentes de iones, la intensidad de la emisión de luminiscencia puede ser una función no lineal de la potencia de excitación. Por otro lado, la intensidad de la emisión de luminiscencia de sustancias luminiscentes de una redícula huésped inorgánica dopada solamente con una especie de ion puede ser proporcional a la potencia de excitación.

Los materiales según la solicitud de patente DE 102014105846 A1, por ejemplo, se pueden usar como convertidores ascendentes o descendentes.

- 30 Una realización se caracteriza por el hecho de que con el fin de identificar el material, se determina el comportamiento de emisión de luminiscencia a lo largo del tiempo.

- Esto significa que después del final o durante la excitación, la emisión de luminiscencia se detecta con tecnología de medición en un período de tiempo predeterminado. La detección con tecnología de medición se puede realizar una vez o varias veces en sucesión en el intervalo de tiempo después de que se haya desencadenado la excitación de la luminiscencia. En este contexto, se puede contemplar especificar un tiempo muerto fijo entre el final de la excitación y el comienzo de la primera medición. La duración de las mediciones individuales y, por lo tanto, el tiempo en el que se integra la intensidad de luminiscencia absoluta puede ser idéntica o diferente. La duración de una medición individual es 1 μ s-10 ms, preferiblemente 10 μ s-1 ms, incluso más preferiblemente 50 μ s-500 μ s. Este método abre una serie de opciones.

- 40 Después de la excitación, se puede determinar la intensidad de luminiscencia varias veces para una longitud de onda de emisión o un intervalo de longitudes de onda en intervalos de tiempo predeterminados. Las relaciones de intensidad se pueden formar a partir de las intensidades absolutas obtenidas. Esto también se puede realizar para una pluralidad de longitudes de onda de emisión o intervalos de longitudes de onda, como resultado de lo cual estas relaciones de intensidad se pueden formar para una pluralidad de longitudes de onda de emisión o intervalos de longitudes de onda. De manera similar, se pueden formar relaciones de intensidad en base a las intensidades de
45 emisión de diferentes longitudes de onda o intervalos de longitudes de onda.

También es preferible que la constante de desintegración se determine para una o más longitudes de onda de emisión o intervalos de longitudes de onda. Se entiende que la constante de desintegración significa el período de tiempo en el que la intensidad inicial de la emisión cae a 1/e veces.

- 50 También es preferible que se determine el perfil de intensidad del espectro de emisión completo a lo largo del tiempo. Los espectros de emisión obtenidos después de diferentes tiempos se pueden compensar unos frente a otros relativamente.

- Según la invención, también se propone usar una pluralidad de excitaciones seguidas por mediciones con tiempos de integración de diferentes longitudes con el fin de determinar la intensidad de fluorescencia. Las relaciones de intensidad se pueden determinar a partir de las intensidades de emisión obtenidas. Esto se puede hacer para una o más longitudes de onda de emisión o intervalos de longitudes de onda, en resolución espectral o espectralmente integradas.
55

La intensidad de luminiscencia absoluta también se puede detectar solamente una vez después o mientras que se desencadena la excitación. Esto se puede hacer para una o más longitudes de onda definidas o intervalos de longitudes de onda en resolución espectral.

5 En este contexto, se propone que las relaciones de intensidad se deberían determinar en base a las intensidades de emisión absolutas de diferentes longitudes de onda o intervalos de longitudes de onda.

Con el fin de identificar materiales, opcionalmente es posible prescindir de la determinación de las características de luminiscencia relativa. Esto es concebible si las características ópticas del material están definidas y son homogéneas, si las características ópticas del material no interfieren con las longitudes de onda de excitación y emisión de los marcadores de material luminiscente, o si se puede descartar un deterioro de las características de luminiscencia por envejecimiento, uso o suciedad.

También es preferible que se determine la presencia y/o ausencia de longitudes de onda de emisión específicas o intervalos de longitudes de onda.

Además, es preferible que se determine la intensidad absoluta de las longitudes de onda de emisión o intervalos de longitudes de onda específicas.

15 Una realización adicional se caracteriza por el hecho de que la intensidad de la emisión de luminiscencia está integrada sobre todo el espectro. Esto es ventajoso si no es necesario distinguir diferentes marcadores en base a sus características de emisión diferentes y/o si se han de evaluar señales de emisión extremadamente débiles.

Con el fin de detectar las características de luminiscencia, se pueden usar diversos detectores, tales como cámaras en blanco y negro, cámaras en color, fotomultiplicadores, espectrómetros, fotocélulas, fotodiodos, fototransistores, solos o en combinación. En los medios de detección, se pueden usar filtros ópticos, tales como filtros de paso largo/paso corto/paso de banda, por ejemplo.

Es particularmente ventajoso un método en el que la excitación de la luminiscencia se modula temporal y/o espectralmente y/o mediante intensidad de irradiación.

25 Una realización preferida se caracteriza por el hecho de que la modulación de la excitación se realiza temporalmente variando la duración de una única excitación y/o variando la duración de los pulsos de excitación en el caso de excitación múltiple y/o variando la duración de las pausas entre pulsos de excitación en el caso de excitación múltiple y/o variando el número de pulsos en el caso de excitación múltiple.

En el caso de excitación múltiple, el número de pulsos es ventajosamente 2-10, preferiblemente 2-5. La duración de la excitación es 1 μ s-100 ms, 1 μ s-5 ms, 10 μ s-1 ms, incluso más preferiblemente 20 μ s-500 μ s. Cuando se usan láseres de femtosegundos, la duración de la excitación también se puede encontrar en el intervalo de femtosegundos.

La excitación pulsada también puede tomar la forma de mover el material a ser identificado bajo una o más fuentes de luz continua, por ejemplo, transportándolo por medio de una cinta transportadora. Se puede lograr una variación en la duración de la irradiación variando la velocidad de transporte.

35 También se puede contemplar modular el tamaño de una zona de excitación. Si el material a ser identificado se transporta continuamente a través de una zona de excitación a una velocidad fija, por ejemplo, una línea de láser, es posible, variando la anchura de la línea de láser, variar el tiempo de permanencia del material en la zona de excitación y, por lo tanto, variar la duración de la irradiación.

40 Una realización preferida adicional se caracteriza por el hecho de que la excitación se modula espectralmente variando la posición del máximo o máximos de longitud de onda de excitación y/o variando la anchura de la longitud de onda o longitudes de onda de excitación y/o variando el número de longitudes de onda de excitación.

En el caso de excitación con longitudes de onda de excitación definidas, la mitad de la anchura es preferiblemente 20 nm, preferiblemente 10 nm, incluso más preferiblemente 5 nm. En el caso de excitación con intervalos de longitudes de onda, la mitad de la anchura puede ser 200 nm, preferiblemente 100 nm, incluso más preferiblemente 50 nm. El número de longitudes de onda e intervalos de longitudes de onda de excitación puede ser 10, preferiblemente 5, incluso más preferiblemente 2.

Una realización adicional se caracteriza por el hecho de que la intensidad de excitación se modula variando la potencia de la fuente de radiación y/o variando los filtros ópticos entre la fuente de excitación y el material. La intensidad de excitación puede ser 0,01-1 W/mm², preferiblemente 0,1 W/mm²-0,5 W/mm², también preferiblemente 0,0001-1 W/mm².

Las fuentes de banda ancha y/o estrecha se pueden usar solas o en combinación para excitar la luminiscencia, por ejemplo, láseres, diodos láser, diodos de emisión de luz (LED), lámparas de xenón, lámparas halógenas. Las fuentes de excitación se pueden activar de manera individual o simultánea o secuencial en diferentes combinaciones. En los dispositivos de excitación, se pueden usar filtros ópticos, tales como filtros de paso

largo/paso corto/paso de banda. Además, se puede contemplar variar la apertura de las fuentes de excitación con el fin de modular el tamaño de una zona de excitación a través de la cual se transporta el material a ser identificado. La zona de excitación también se puede modular disponiendo una pluralidad de fuentes de excitación secuencialmente una tras otra y variando el número de fuentes de excitación activadas en esa disposición.

- 5 Con el fin de identificar los materiales según el método presentado, es necesario asignar una conexión entre, por un lado, los regímenes de excitación usados o las características de emisión medidas y los materiales etiquetados por el otro.

Es preferible en esta conexión que los regímenes de excitación y/o las características de emisión estén asociados para formar un criterio de evaluación matemático. Por medio de la determinación experimental, es posible determinar un criterio de evaluación matemático objetivo para cada material que contiene un marcador particular y almacenarlo en una base de datos. Cuando se lleva a cabo la identificación, los criterios de evaluación obtenidos se comparan con los criterios de evaluación previamente almacenados en la base de datos, lo que hace posible la identificación.

- 10 Los métodos de la invención se pueden usar para identificar y/o clasificar y/o reciclar y/o autenticar y/o realizar una comprobación de calidad y/o control de formulación en materiales.

La presente invención se explicará y describirá aún más a continuación con referencia a realizaciones ilustrativas específicas.

Realización ilustrativa 1

- 20 Se usaron dos tipos de material de PVC, que se habían etiquetado con dos sustancias luminiscentes diferentes, en una instalación de prueba que simulaba un proceso de reciclaje. Los marcadores luminiscentes fueron $Gd_{1,798} Yb_{0,2} Ho_{0,002} O_3$ e $Y_{1,8992} Yb_{0,1} Ho_{0,0008} O_3$. Los marcadores luminiscentes difieren en la constante de desintegración de la luminiscencia. Primero se trituró todo el material de forma tosca por medio de un molino de martillos con el fin de obtener tamaños de partículas de alrededor de 0,2 a 2,0 cm.

- 25 Después de la trituración, el material molido se transportó a través de una línea láser en una máquina de clasificación, como resultado de lo cual se excitaron los marcadores luminiscentes incorporados. La excitación se realizó a 980 nm. El tiempo de irradiación fue de 1 ms. Un sistema de detección óptica analizó e identificó las constantes de desintegración de la luminiscencia de cada partícula de material. En base a la constante de desintegración como el criterio de clasificación, se hicieron funcionar las toberas de expulsión y las partículas de material se clasificaron en diferentes recipientes según la constante de desintegración asignada a ellas. Las partículas de material se clasificaron por medio de toberas de expulsión que ya están presentes en las líneas de clasificación convencionales.

Realización ilustrativa 2

- 35 Se usaron dos tipos de objetos, en este caso dos tipos diferentes de recipientes de plástico, que se habían etiquetado con dos sustancias luminiscentes diferentes, en una instalación de prueba que simulaba un proceso de reciclaje. Los marcadores luminiscentes fueron $Gd_{1,82} Yb_{0,18} O_3$ (M1) y $Gd_{1,51} Yb_{0,49} O_3$ (M2). Los marcadores luminiscentes diferían en la constante de desintegración de la luminiscencia.

- 40 Los objetos fueron transportados a través de una línea láser en una máquina de clasificación, como resultado de lo cual se excitaron los marcadores luminiscentes incorporados. La excitación se realizó a 980 nm. El tiempo de irradiación fue de 500 μs . Un sistema de detección óptica analizó e identificó las constantes de desintegración de la luminiscencia de cada objeto. En base a la constante de desintegración como el criterio de clasificación, los objetos se clasificaron en diferentes recipientes según la constante de desintegración asignada a ellos. Los objetos se clasificaron por medio de un equipo que ya está presente en las líneas de clasificación convencionales.

Realización ilustrativa 3

- 45 Se usaron dos tipos de material de PVC, que se habían etiquetado con dos sustancias luminiscentes diferentes, en una instalación de prueba que simulaba un proceso de reciclaje. Los marcadores luminiscentes fueron $Gd_{1,82} Yb_{0,18} O_3$ (M1) y $Gd_{1,51} Yb_{0,49} O_3$ (M2). La luminiscencia del marcador M2 se desintegra más rápidamente que la luminiscencia del marcador M1.

- 50 Después de la trituración de los materiales, el material molido se transportó a través de una línea láser en una máquina de clasificación, como resultado de lo cual se excitaron los marcadores luminiscentes incorporados. La excitación se realizó a 980 nm. El tiempo de irradiación fue de 500 μs . Un sistema de detección óptica detectó la intensidad de la emisión de luminiscencia I de cada partícula de material a la misma longitud de onda de emisión en dos tiempos sucesivos t_1 y t_2 y determinó las relaciones de intensidad I_{t1}/I_{t2} . Dado que M2 se desintegra más rápidamente que M1, la relación de intensidad para M2 fue mayor que la relación de intensidad para M1. En base a la relación de intensidad como el criterio de clasificación, se hicieron funcionar las toberas de expulsión y las partículas de material se clasificaron en diferentes recipientes según la relación de intensidad asignada a ellas. Las

partículas de material se clasificaron mediante toberas de expulsión que ya están presentes en las líneas de clasificación convencionales.

Realización ilustrativa 4

5 Un material luminiscente a base de oxisulfuro de gadolinio, dopado con erbio e iterbio (M3) se trató térmicamente durante alrededor de 60 minutos a alrededor de 1650 °C. Esto produjo el material luminiscente M4 modificado. Debido al tratamiento térmico, la relación entre la intensidad de luminiscencia en el intervalo espectral rojo y la intensidad de luminiscencia en el intervalo espectral verde cambió ($I_{\lambda_{\text{ROJO}}}/I_{\lambda_{\text{VERDE}}}$). $I_{\lambda_{\text{ROJO}}}/I_{\lambda_{\text{VERDE}}}$ de M4 es mayor que $I_{\lambda_{\text{ROJO}}}/I_{\lambda_{\text{VERDE}}}$ de M3.

10 Se usaron dos tipos de material de PVC, un tipo de los cuales se había etiquetado con M3 y el otro con M4, en una instalación de prueba que simulaba un proceso de reciclaje. Después de la trituración de los materiales, el material molido se transportó a través de una línea láser en una máquina de clasificación, como resultado de lo cual se excitaron los marcadores luminiscentes incorporados. Un sistema de detección óptica detectó la intensidad de la emisión de luminiscencia I de cada partícula de material en los intervalos espectrales rojo y verde y determinó la relación de intensidad $I_{\lambda_{\text{ROJO}}}/I_{\lambda_{\text{VERDE}}}$. En base a la relación de intensidad como el criterio de clasificación, se hicieron funcionar las toberas de expulsión y las partículas de material se clasificaron en diferentes recipientes según la relación de intensidad asignada a ellas. Las partículas de material se clasificaron por medio de las toberas de expulsión que ya están presentes en las líneas de clasificación convencionales.

Realización ilustrativa 5

20 Se usaron tres tipos de material de PVC, dos de los cuales se habían etiquetado con diferentes sustancias luminiscentes y uno de los cuales no se había etiquetado, en una instalación de prueba que simulaba un proceso de reciclaje. Los marcadores luminiscentes fueron $\text{Gd}_{1,82}\text{Yb}_{0,18}\text{O}_3$ (M1) y $\text{Gd}_{1,51}\text{Yb}_{0,49}\text{O}_3$ (M2).

25 Después de la trituración de los materiales, el material molido se transportó a través de una línea láser en una máquina de clasificación, como resultado de lo cual se excitaron los marcadores luminiscentes incorporados. La excitación se realizó a 980 nm. Un sistema de detección óptica detectó la intensidad de la emisión de luminiscencia de cada partícula de material. En base a la intensidad de la emisión de luminiscencia como el criterio de clasificación, se hicieron funcionar las toberas de expulsión y las partículas de material se clasificaron en diferentes recipientes según el umbral de intensidad asignado a ellas. Las partículas de material se clasificaron por medio de toberas de expulsión que ya están presentes en las líneas de clasificación convencionales. Con un tiempo de irradiación de 350 μs , solamente la intensidad de luminiscencia de M1 fue más alta que la intensidad umbral establecida como el criterio de clasificación. Todo lo que se resolvió, por lo tanto, fue el tipo etiquetado con M1. Con un tiempo de irradiación de 500 μs , la intensidad de luminiscencia de M1 y M2 fue más alta que la intensidad umbral establecida como el criterio de clasificación. Por lo tanto, se clasificaron tanto el tipo etiquetado con M1 como el tipo etiquetado con M2. Si los tiempos de irradiación de 350 y 500 μs se usan secuencialmente en un proceso de clasificación de múltiples etapas, el tipo etiquetado con M1 se puede clasificar en el primer paso y el tipo etiquetado con M2 se puede clasificar en el segundo paso.

Realización ilustrativa 6

40 Se usaron tres tipos de material de PVC, dos de los cuales se habían etiquetado con diferentes sustancias luminiscentes y uno de los cuales no se había etiquetado, en una instalación de prueba que simulaba un proceso de reciclaje. Los marcadores luminiscentes fueron $\text{Gd}_{1,82}\text{Yb}_{0,18}\text{O}_3$ (M1) y 2,5-bis(5-terc-butil-benzoxazol-2-il)tiofeno (M5). M1 se excitó para emitir luminiscencia por medio de irradiación con luz IR, mientras que M5 se excitó para emitir luminiscencia por medio de luz UV.

45 Después de la trituración de los materiales, el material molido se transportó a través de una línea láser en una máquina de clasificación, como resultado de lo cual se excitaron los marcadores luminiscentes incorporados. La excitación de M1 se realizó a 980 nm y la excitación de M5 a 365 nm. Un sistema de detección óptica detectó la intensidad de la emisión de luminiscencia de cada partícula de material. En base a la intensidad de la emisión de luminiscencia como el criterio de clasificación, se hicieron funcionar las toberas de expulsión y las partículas de material se clasificaron en diferentes recipientes según la intensidad umbral asignada a ellas. Las partículas de material se clasificaron por medio de toberas de expulsión que ya están presentes en las líneas de clasificación convencionales. Cuando la excitación se realizó a 980 nm, solamente la intensidad de luminiscencia de M1 fue más alta que la intensidad umbral establecida como el criterio de clasificación. Todo lo que se resolvió, por lo tanto, fue el tipo etiquetado con M1. Cuando la excitación se realizó a 365 nm, solamente la intensidad de luminiscencia de M5 fue más alta que la intensidad umbral establecida como el criterio de clasificación. Todo lo que se resolvió, por lo tanto, fue el tipo etiquetado con M5. Si las dos longitudes de onda de excitación se usan al mismo tiempo, los tipos etiquetados con M1 y M5 se pueden clasificar al mismo tiempo. Si las diferentes longitudes de onda de excitación se usan secuencialmente en un proceso de clasificación de múltiples etapas, el tipo etiquetado con M1 se puede clasificar en un paso de clasificación y el tipo etiquetado con M2 se puede clasificar en el otro paso de clasificación.

Realización ilustrativa 7

Se usaron tres tipos de material de PVC, dos de los cuales se habían etiquetado con diferentes concentraciones de una sustancia luminiscente y uno de los cuales no se había etiquetado, en una instalación de prueba que simulaba un proceso de reciclaje. El marcador luminiscente fue $Gd_{1,82}Yb_{0,18}O_3$ (M1). La excitación de M1 se realizó a 980 nm. A la misma longitud de onda de excitación, la excitación de luminiscencia del material con la concentración de M1 más alta requiere menos energía de excitación que la excitación de luminiscencia del material con la concentración de M1 más baja.

Después de la trituración de los materiales, el material molido se transportó a través de una línea láser en una máquina de clasificación, como resultado de lo cual se excitaron los marcadores luminiscentes incorporados. Un sistema de detección óptica detectó la intensidad de la emisión de luminiscencia de cada partícula de material. En base a la intensidad de la emisión de luminiscencia como el criterio de clasificación, se hicieron funcionar las toberas de expulsión y las partículas de material se clasificaron en diferentes recipientes según la intensidad umbral asignada a ellas. Las partículas de material se clasificaron por medio de las toberas de expulsión que ya están presentes en las líneas de clasificación convencionales. Cuando la potencia de la fuente de radiación fue de 0,1 W/mm², solamente la intensidad de luminiscencia del material con la concentración de M1 más alta fue más alta que la intensidad umbral establecida como el criterio de clasificación. Todo lo que se resolvió, por lo tanto, fue el tipo etiquetado con la concentración de M1 más alta. Con una potencia de 0,5 W/mm², la intensidad de luminiscencia de ambos tipos de material etiquetado fue más alta que la intensidad umbral establecida como el criterio de clasificación. Por lo tanto, se clasificaron tanto el tipo etiquetado con una concentración de M1 más alta como el tipo etiquetado con una concentración de M1 más baja. Si las potencias de 0,1 W/mm² y 0,5 W/mm² se usan secuencialmente en un proceso de clasificación de múltiples etapas, el tipo etiquetado con una concentración de M1 más alta se puede clasificar en el primer paso y el tipo etiquetado con una concentración de M1 más baja se puede clasificar en el segundo paso.

Realización ilustrativa 8

Se identificaron y clasificaron tres tipos de material de PVC, que se habían etiquetado con diferentes sustancias luminiscentes. Los marcadores luminiscentes fueron $Gd_{1,82}Yb_{0,18}O_3$ (M1), $Gd_{1,51}Yb_{0,49}O_3$ (M2) y 2,5-bis(5-terc-butil-benzoxazol-2-il)tiófeno (M5). La excitación de M1 y M2 se realizó a 980 nm y la excitación de M5 se realizó usando luz UV. La excitación de luminiscencia de M1 requirió menos energía de excitación que la excitación de M2.

Los tipos se sometieron a diferentes regímenes de excitación, que diferían en la intensidad y la longitud de onda de excitación. Para cada régimen de excitación, se midió el comportamiento de luminiscencia de los tipos. El análisis examinó si la intensidad de luminiscencia y la constante de desintegración alcanzaron valores objetivo predeterminados. Fue posible identificar los tipos comparando los pares de valores de luminiscencia de excitación obtenidos de esta forma con pares de valores de luminiscencia de excitación determinados experimentalmente y almacenados en una base de datos. La Tabla 1 proporciona un resumen de los pares de valores de luminiscencia de excitación obtenidos. Para cada marcador, resulta un patrón característico de los regímenes de excitación y el logro de los valores objetivo. Ese patrón permite la identificación inequívoca del marcador presente y, por lo tanto, la identificación y clasificación inequívoca de ese tipo de material.

Tabla 1:

Régimen de excitación	Excitación de luminiscencia			¿Valores objetivo (intensidad, constante de desintegración) logrados?		
	980 nm	980 nm	UV	M1	M2	M3
	0,1 W/mm ²	0,5 W/mm ²				
1	x			sí	no	no
2		x		sí	sí	no
3			x	no	no	sí
4	x	x		sí	sí	no
5	x		x	sí	no	sí
6		x	x	sí	sí	sí
7	x	x	x	sí	sí	sí

Realización ilustrativa 9

Se usaron tres tipos de material de PVC, dos de los cuales se habían etiquetado con diferentes sustancias luminiscentes (M1, M3) y uno de los cuales no se había etiquetado, en una instalación de prueba que simulaba un proceso de reciclaje. Los marcadores luminiscentes fueron oxisulfuro de gadolinio, dopado con erbio e iterbio (M3) y $Gd_{1,82}Yb_{0,18}O_3$ (M1). La emisión de luminiscencia de M3 es una función no lineal de la potencia de excitación, mientras que la emisión de luminiscencia de M1 es proporcional a la potencia de excitación. La excitación de M1 y M3 se realizó a 940 nm.

- Después de la trituración de los materiales, el material molido se irradió dos veces con un láser en una máquina de clasificación de modo que se excitaron los marcadores luminiscentes incorporados. Un sistema de detección óptica detecta la intensidad de la emisión de luminiscencia de cada partícula de material a intensidades de excitación de $P1 = 0,001 \text{ W/mm}^2$ y $P2 = 0,005 \text{ W/mm}^2$. Cualquier partícula no marcada se detecta debido a la ausencia de cualquier emisión de luminiscencia y se clasifica. Las partículas etiquetadas (M1, M3) se clasificaron sobre la base de la emisión de luminiscencia I1 a la intensidad de excitación P1 y la emisión de luminiscencia I2 a la intensidad de excitación P2. La clasificación se realizó secuencialmente haciendo funcionar las toberas de expulsión al valor objetivo asignado a ellas.
- Las características de la invención descritas en la descripción anterior y en las reivindicaciones pueden ser esenciales para implementar la invención en sus diversas realizaciones tanto individualmente como en cualquier combinación.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para clasificar y/o reciclar y/o control de formulación de materiales por luminiscencia, en donde se introduce al menos una sustancia luminiscente en el material y/o se aplica al material y se analiza el comportamiento de luminiscencia de la sustancia después de la excitación usando radiación,
5 en donde durante o después de uno o más intervalos de tiempo se determina la intensidad para una o más longitudes de onda de emisión y se usan las intensidades de emisión para longitudes de onda de emisión idénticas o longitudes de onda de emisión diferentes para formar relaciones de intensidad.
2. El proceso según la reivindicación 1, en donde el comportamiento de luminiscencia es el comportamiento de emisión de luminiscencia a lo largo del tiempo, en el que después del final o durante la excitación se captura analíticamente la emisión de la luminiscencia en un período de tiempo definido.
10
3. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el comportamiento de luminiscencia es un comportamiento de emisión espectral.
4. El proceso según la reivindicación 3, en donde el comportamiento de emisión se resuelve espectralmente.
5. El proceso según la reivindicación 4, en donde se determina la presencia y/o ausencia de longitudes de onda de emisión específicas.
15
6. El proceso según la reivindicación 4, en donde se determina una intensidad absoluta de longitudes de onda de emisión específicas.
7. El proceso según la reivindicación 4, en donde se determina una relación de intensidad entre longitudes de onda y/o intervalos de longitudes de onda de emisión específicas.
8. El proceso según la reivindicación 4, en donde se determina un espectro de emisión.
20
9. El proceso según la reivindicación 3, en donde el comportamiento de emisión está integrado espectralmente.
10. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la excitación de la luminiscencia se modula temporal y/o espectralmente y/o por intensidad de irradiación.
11. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el comportamiento de luminiscencia medido está relacionado con las propiedades de excitación y asignado a un material.
25
12. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 anteriores, en donde se selecciona la sustancia luminiscente del grupo de materiales fluorescentes y/o materiales fosforescentes y/o convertidores ascendentes y/o convertidores descendentes y/o materiales que vuelven a emitir una longitud de onda de excitación después de la excitación.
13. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-12 anteriores, en donde se realiza la determinación de las propiedades de luminiscencia en el intervalo UV y/o VIS y/o IR.
30