

(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
11. August 2016 (11.08.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/124197 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
G01N 21/64 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2016/200076

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Februar 2016 (05.02.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2015 001 524.9
6. Februar 2015 (06.02.2015) DE
10 2015 001 525.7
6. Februar 2015 (06.02.2015) DE
10 2015 001 523.0
6. Februar 2015 (06.02.2015) DE
10 2015 001 522.2
6. Februar 2015 (06.02.2015) DE

(71) Anmelder: UNISENSOR SENSORSYSTEME GMBH [DE/DE]; Am Sandfeld 11, 76149 Karlsruhe (DE).

(72) Erfinder: **KRIEG, Gunther**; Im Rennich 12, 76227 Karlsruhe (DE). **FEY, Dirk**; 23 rue des anemones, 67630 Neewiller (FR). **BOHLEBER, Juergen**;

Schwarzwaldstraße 92, 77815 Bühl (DE). **LANGHALS, Heinz**; Eichendorffstraße 40, 85521 Ottobrunn (DE). **SCHLUECKER, Thorben**; Rubensstraße 22, 85521 Ottobrunn (DE). **ZGELA, Dominik**; Rolf-Pinegger-Straße 29, 80689 München (DE).

(74) Anwalt: **ULLRICH & NAUMANN**; Schneidmühlstraße 21, 69115 Heidelberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR IDENTIFYING PLASTICS AND/OR THE ADDITIVES THEREIN

(54) Bezeichnung : VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR IDENTIFIZIERUNG VON KUNSTSTOFFEN UND/ODER DEREN ADDITIVEN

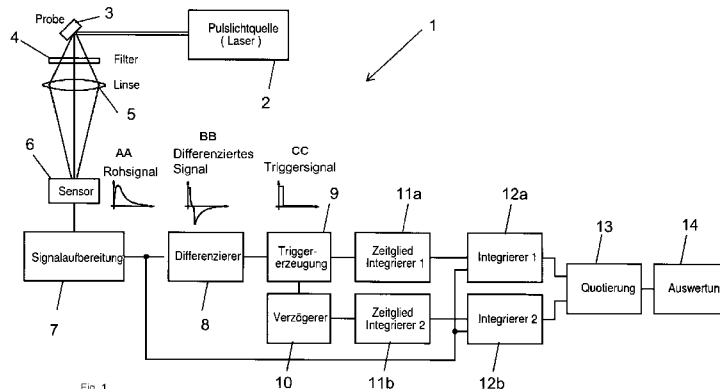


Fig. 1
1 Pulsed light source (laser)
2 Sample
3 Lens
4 Filter
5 Unconditioned signal
6 Differentiated signal
7 Triggering signal
8 Signal processing
9 Differentiator
10 Trigger generation
11 Delay block
11a Timing element Integrator 1
11b Timing element Integrator 2
12a Integrator 1
12b Integrator 2
13 Quoting
14 Evaluation

Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for identifying plastics and/or the additives therein, wherein at least some of the plastic material is irradiated with light of at least one wavelength, at least some of the light reflected by the plastic material is detected and analyzed, and the plastic material and/or the additive therein is/are identified on the basis of the result of the analysis. The disclosed method is characterized in that a fluorescence decay time constant of the intrinsic fluorescence of the plastic material and, if applicable, of the additive(s) therein is determined on the basis of the detected light, and the plastic material and/or the additive(s) therein is/are identified on the basis of the determined fluorescence decay time constant.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2016/124197 A2

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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Identifizierung von Kunststoffen und/oder deren Additive, wobei zumindest ein Teil des Kunststoffs mit Licht zumindest einer Wellenlänge bestrahlt wird, zumindest ein Teil des von dem Kunststoff reemittierten Lichts detektiert und analysiert wird, und wobei anhand des Resultats der Analyse der Kunststoff und/oder dessen Additive identifiziert werden, dadurch gekennzeichnet, dass eine Fluoreszenzabklingzeitkonstante der Eigenfluoreszenz des Kunststoffs und ggf. denen Additiv(e) anhand des detektierten Lichts bestimmt wird und anhand der bestimmten Fluoreszenzabklingzeitkonstante der Kunststoff und/oder dessen Additiv(e) identifiziert werden.

VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR IDENTIFIZIERUNG VON KUNSTSTOFFEN UND/ODER DEREN ADDITIVEN

5 Die deutschen Patentanmeldungen DE 10 2015 001 525.7, DE 10 2015 001 524.9, DE 10 2015 001 522.2 sowie DE 10 2005 001 523.0 werden hiermit durch Verweis einbezogen.

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Identifizierung von Kunststoffen und/oder deren Additiven, wobei zumindest eine Probe eines Kunststoffs und ggf. dessen ein oder mehreren Additiven mit Licht zumindest einer Wellenlänge bestrahlt wird, zumindest ein Teil des von der Probe reemittierten Lichts detektiert und analysiert wird und wobei anhand des Resultats der Analyse der Kunststoff und ggf. dessen Additiv(e) identifiziert werden.

15 Die Erfindung betrifft weiter eine Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21, umfassend eine Lichtquelle zum Bestrahlen zumindest einer Probe eines Kunststoffes mit Licht zumindest einer Wellenlänge, einen Detektor zur Detektion zumindest eines Teils des von der Probe reemittierten Lichts, eine Analyseeinheit, umfassend zumindest einen Prozessor zur Analyse des detektierten Lichts und eine Identifikationseinheit zur Identifikation des Kunststoffs und ggf. dessen Additiv oder Additiven anhand des von der Analyseeinheit bereitgestellten Resultats der Analyse.

25 Obwohl auf beliebigen Gebieten anwendbar, wird die vorliegende Erfindung in Bezug auf Recycling von Kunststoffen erläutert.

30 Das Recycling von Kunststoffen erfährt in letzter Zeit eine wachsende Bedeutung. Kunststoffmüll hat bereits erhebliche Auswirkungen auf die Umwelt, sei es durch die Verschmutzung von Gewässern oder die immer weiter ansteigende Menge an Kunststoffmüll. Eine Lösung des Problems bietet das Kunststoff-Recycling, indem Altstoffe, also Kunststoffe, die in Produkten verarbeitet wurden und nicht mehr benötigt werden, in Wertstoffe, also in Stoffe, die für die erneute Verarbeitung in

Produkten geeignet sind, umgewandelt werden. Hiermit können dann auch die für die Herstellung von Kunststoffen erforderlichen Ressourcen geschont werden.

5 Beispielsweise bei Kunststoffen in Form von Thermoplasten ist zwar eine Wiederverwendung über ein einfaches Aufschmelzen und Neuformen möglich, jedoch können diese nicht ohne Weiteres mit anderen Kunststoffen gemischt werden. Darüber hinaus ist für das Recycling von Kunststoffen deren Identifizierung wesentlich. Sind Kunststoffe chemisch ähnlich, wie beispielsweise bei Polyethylen PE, Low-Density-Polyethylen LDPE, High-Density-Polyethylen HDPE o.ä. ist dies aufwändig und schwierig.

15 Andere Kunststoffe, wie bspw. Silikone werden bisher nicht in größerem Maße recycelt. Dies liegt nicht nur daran, dass das Aufkommen von gebrauchtem Silikon im Verhältnis zu anderen Kunststoffen wesentlich kleiner ist, sondern auch daran, dass es nicht möglich ist, gemischte Silikone in Bezug auf die diversen Silikonarten aufzutrennen. Da aber teilweise Silikonen wertvolle Hilfsstoffe, wie z.B. Platin-Katalysatoren zugesetzt werden, ist deren gezielte Rückgewinnung sowohl wirtschaftlich als auch technologisch von großem Interesse.

20 Kunststoffe werden auch im Bereich von Lebensmitteln eingesetzt, beispielsweise in Form von PET-Flaschen, deren Vorteile gegenüber Glas mannigfaltig sind, beispielsweise Gewichtsersparnis, große Stabilität, Bruchsicherheit und Durchsichtigkeit. Eine Wiederverwendung oder ein Recycling derartiger Flaschen für Lebensmittelzwecke erfordert allerdings das sichere Aussortieren von problematischem Material, beispielsweise von Flaschen, in denen Mineralöle aufbewahrt worden sind. Derartige lipophile Substanzen lösen sich partiell in dem lipophilen Kunststoffmaterial der Flasche und stellen dadurch eine ernst zu nehmende Kontamination (bzw. allgemein ein Additiv) bezüglich einer Wiederverwendung der entsprechenden Flasche für Lebensmittel dar, weil die teilweise gelösten Substanzen in dem Kunststoff unter Umständen wieder aus dem Kunststoffmaterial heraus diffundieren und in das in der Flasche befindliche Lebensmittel übergehen können.

Neben den oben erwähnten Platin-Katalysatoren im Bereich der Silikone werden vielen Kunststoffen auch unterschiedliche Additive beigemischt. So werden beispielsweise Kunststoffen bestimmte Flammenschutzmittel beigemischt, um ein Entzünden zu verhindern. Diese werden unter anderem im Bereich von
5 Elektronikgeräten oder in Automobilen eingesetzt, um ein Entzünden zu verhindern bzw. zumindest zu verlangsamen oder zu hemmen. Aufgrund deren teilweisen Persistenz und Tendenz zur Bioakkumulation werden diese mehr und mehr durch andere unproblematischer Flammenschutzmittel verdrängt, letztlich finden sich diese aber immer noch in Altgeräten und sind deshalb zumindest beim
10 Recycling zu beachten.

Zur Detektion und Identifizierung von Kunststoffen sind verschiedene optische Verfahren bekannt geworden, beispielsweise aus der DE 10 2012 012 772.3 oder der US 2005/0095715.
15

Problematisch hierbei ist jedoch, dass diese Verfahren, insbesondere bei chemisch ähnlichen Kunststoffen nicht hinreichend genau sind. Ein weiteres Problem ist, dass hier Marker für den Kunststoff für dessen Identifizierung vorausgesetzt werden, was jedoch unpraktikabel bzw. äußerst aufwendig ist.
20

Eine Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren und eine Vorrichtung anzugeben, die schnell und sicher Kunststoffe identifiziert und/oder deren Additive. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, insbesondere chemisch ähnliche Kunststoffe zuverlässig zu unterscheiden. Darüber hinaus ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren und eine Vorrichtung
25 anzugeben, die einfach zu implementieren bzw. ausgeführt werden können. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein alternatives Verfahren und alternative Vorrichtung zur Identifizierung von Kunststoffen und/oder deren Additive anzugeben.
30

Die vorliegende Erfindung löst die vorstehenden Aufgaben bei einem Verfahren zur Identifizierung von Kunststoffen und/oder zumindest eines von dessen Additiven wobei zumindest eine Probe eines Kunststoffs mit Licht zumindest einer Wellenlänge bestrahlt wird, zumindest ein Teil des von der Probe reemittierten

Lichts detektiert und analysiert wird, und wobei anhand des Resultats des Analyse der Kunststoff und/oder zumindest eines der Additive identifiziert werden, dadurch dass eine Fluoreszenzabklingzeitkonstante der Eigenfluoreszenz des Kunststoffs und/oder ggf. zumindest eines der Additive anhand des detektierten Lichts
5 bestimmt wird und anhand der bestimmten Fluoreszenzabklingzeitkonstante der Kunststoff und/oder ggf. zumindest eines der Additive identifiziert werden.

Die vorliegende Erfindung löst die vorstehenden Aufgaben ebenfalls bei einer Vorrichtung zur Identifizierung von Kunststoffen und/oder zumindest eines von
10 deren, geeignet zur Durchführung eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1-21, umfassend: eine Lichtquelle zum Bestrahlen zumindest einer Probe des Kunststoffs mit Licht zumindest einer Wellenlänge, einen Detektor zur Detektion zumindest eines Teils des von der Probe reemittierten Lichts, eine Analyseeinheit, umfassend zumindest einen Prozessor zur Analyse des detektierten Lichts, und
15 eine Identifikationseinheit zur Identifikation des Kunststoffs und/oder zumindest eines von dessen Additiven anhand des von der Analyseeinheit bereitgestellten Resultats der Analyse dadurch, dass die Analyseeinheit ausgebildet ist, eine Fluoreszenzabklingzeit-konstante der Eigenfluoreszenz des Kunststoffs anhand des detektierten Lichts zu bestimmen und die Identifikationseinheit ausgebildet ist,
20 anhand der bestimmten Fluoreszenzabklingzeitkonstante den Kunststoff und/oder zumindest eines von dessen Additiven zu identifizieren.

Darüber hinaus löst die Vorrichtung die vorstehenden Aufgaben durch eine Verwendung der Bestimmung der einfach- und/oder mehrfach-exponentiellen
25 Fluoreszenzabklingzeitkonstante zur Identifizierung von Kunststoff und/oder dessen ein oder mehreren Additiven.

Einer der damit erzielten Vorteile ist, dass durch Verwendung der Fluoreszenzabklingzeit der Eigenfluoreszenz eine sehr hohe Detektionssicherheit ermöglicht wird. Ein weiterer Vorteil ist, dass eine einfache Implementierung bei
30 gleichzeitig zuverlässiger Auswertung und damit auch eine zuverlässige Identifizierung ermöglicht wird. Ein weiterer Vorteil ist, dass auch chemisch ähnliche Kunststoffe zuverlässig unterschieden und identifiziert werden können. Darüber hinaus ist ein Vorteil, dass auch Nicht-Kunststoffe, wie Gummi, Holz oder

ähnliches, identifiziert werden können und dann ggf. auch ausgeschleust werden können. Ein weiterer Vorteil ist, dass insbesondere Flammenschutzmittel, die Kunststoffen beigemischt werden, zuverlässig identifiziert werden können.

5 Mit anderen Worten wird durch die Vorrichtung und das Verfahren eine Identifikation von Kunststoffen und falls vorhanden auch von Additiven des Kunststoffs ermöglicht. Es ist damit ebenfalls möglich, auch nur das Additiv oder nur den Typ des Kunststoffs zu ermitteln. Es ist damit ebenfalls möglich auch sowohl Kunststoff als auch eines oder mehrere Additive zu bestimmen.

10

Unter dem Begriff „Kunststoff“ sind insbesondere in den Ansprüchen, vorzugsweise in der Beschreibung jegliche Art von Polymer oder Polymeren zu verstehen, beispielsweise

- 15 - jegliche Art von Silikon oder Silikonpolymer, insbesondere Silikontectosilgranulat, Silikontectosilfolie, Silikondehesiv Sn, Silikondehesiv Pt, jegliche Art von Silikonschläuchen, etc.,
- jegliche Art von Polyethylen PE, wie beispielsweise LDPE, HDPE und UHDPE,
- Polymethylmetacrylat PMMA,
- 20 - Polystyrol PS,
- Polycarbonat PC,
- Polyethylenenterethalat PET.

20

25 Unter dem Begriff „Additiv“ sind insbesondere in den Ansprüchen, vorzugsweise in der Beschreibung, jegliche gewollten oder ungewollten Zusätze zu Kunststoffen zu verstehen, insbesondere Flammenschutzmittel, vorzugsweise halogenierte, insbesondere bromierte und/oder chlorierte Flammenschutzmittel, beispielsweise umfassend

- polybromierter Diphenylether PDDBE,
- 30 - polybromiertes Biphenyl PBB,
- decabromierter Diphenylether,
- pentabromierter Diphenylether,
- octabromierte Diphenylether,
- Hexabromcyclododecan,

30

- Tetrabrombisphenol A TBBP-A,
- Tetrabromphthalsäureanhydrid,
- bromierte Polystyrole,
- bromierte Phenole,
- 5 - reaktive Flammschutzmittel,
- Antimontrioxid,
- Antimonpentoxid,
- Ammoniumsulfat,
- etc.

10

Unter dem Begriff „gemessenes Signal“ ist insbesondere in den Ansprüchen, vorzugsweise in der Beschreibung, eine Größe zu verstehen, bspw. mittels eines Sensors detektiert wurde und vom Sensor ggf. in anderer Form für eine Weiterleitung oder -verarbeitung bereitgestellt wird. Unter dem Begriff „gemessenes Signal“ ist sowohl das vom Sensor direkt erhaltene unveränderte Signal („Rohsignal“) als auch ein verändertes, weiterarbeitetes und/oder aufbereitetes Signal zu verstehen.

15

20

Unter dem Begriff „Probe“ ist insbesondere in den Ansprüchen, vorzugsweise in der Beschreibung, insbesondere die Gesamtheit des zu untersuchenden Materials, hier des Kunststoffes, beispielweise in Form von Flaschen, Flakes etc. und ggf. mit vorhandenen Additiven, zu verstehen.

25

Unter dem Begriff „Floureszenzabklingzeit“ wird insbesondere in den Ansprüchen, vorzugsweise in der Beschreibung auch der Begriff „Floureszenzlebenszeit“, „Floureszenzlebenszeitkonstante“, „Floureszenzabklingzeitkonstante“, o.ä. verstanden.

30

Unter den Begriffen „mono“, „bi“, „tri“, usw. in Bezug auf eine Exponentialfunktion wird insbesondere in den Ansprüchen, vorzugsweise in der Beschreibung im allgemeinen eine Aufsummierung verschiedener Exponentialfunktionen mit unterschiedlichen Parametern verstanden, wobei die Begriffe „mono“, „bi“, „tri“ usw. die jeweilige Anzahl der unterschiedlichen Exponentialfunktionen bezeichnet.

Unter dem Begriff „mono-exponentiell“ wird insbesondere in den Ansprüchen, vorzugsweise in der Beschreibung im Allgemeinen beispielsweise eine Funktion f der Form

5

$$f = a_0 + a_1 \exp (t \cdot x + b) \text{ mit } a_0, a_1, x, t, b \in \mathbb{R}$$

verstanden.

10 Unter den Begriffen „mehrfach-exponentiell“, „multi-exponentiell“ oder „höher-exponentiell“ wird insbesondere in den Ansprüchen, vorzugsweise in der Beschreibung „bi-exponentiell“, und/oder „tri-exponentiell“, etc. verstanden.

15 Unter dem Begriff „bi-exponentiell“ wird insbesondere in den Ansprüchen, vorzugsweise in der Beschreibung im Allgemeinen beispielsweise eine Funktion f der Form

$$f = a_0 + a_1 \exp (t_1 \cdot x + b_1) + a_2 \exp (t_2 \cdot x + b_2)$$

20 mit $a_0, a_1, x, t_1, b_1, t_2, b_2, a_2 \in \mathbb{R}$

verstanden.

25 Unter dem Begriff „tri-exponentiell“ wird insbesondere in den Ansprüchen, vorzugsweise in der Beschreibung im Allgemeinen beispielsweise eine Funktion f der Form

$$f = a_0 + a_1 \exp (t_1 \cdot x + b_1) + a_2 \exp (t_2 \cdot x + b_2) + a_3 \exp (t_3 \cdot x + b_3)$$

30 mit $a_0, a_1, x, t_1, b_1, t_2, b_2, a_2, t_3, b_3, a_3 \in \mathbb{R}$ verstanden.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen, Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus dem Folgenden oder werden durch dieses offenbart:

Vorteilhafterweise werden die mehrfach-exponentiellen Fluoreszenzabklingzeitkonstanten bestimmt und multi-exponentiell analysiert. Unter Berücksichtigung beispielsweise bi-exponentieller oder tri-exponentieller Fluoreszenzabklingzeitkonstanten ist es möglich, den Kunststoff und/oder dessen Additiv oder Additive einfacher und sicherer zu detektieren. Darüber hinaus können beispielsweise sogar spezielle Chargen, wie z.B. bei Silikon-Dehesiven oder auch spezielle Verarbeitungsformen zuverlässig identifiziert werden. Bei PET-Trinkflaschen zum Beispiel kann mittels bi-, tri- und höher-exponentiellen Fluoreszenzabklingzeitkonstanten der mit Ölen oder anderen lipophilen Stoffen, wie z.B. Otto-Kraftstoff, Diesel-Kraftstoff und Schmieröle als Additiv verunreinigte Kunststoff sowie dessen Additiv(e) ebenfalls zuverlässig identifiziert werden. Das gleiche gilt auch für Silikone und deren Additiv(e).

Zweckmäßigerweise wird der Kunststoff mit einer Markierung zu dessen Identifizierung versehen, die mittels des Lichts bestrahlt wird. Damit ist eine noch zuverlässigere Identifizierung von Kunststoffen und/oder deren Additiven möglich.

Vorteilhafterweise wird das Licht zumindest einer Wellenlänge mittels zumindest eines Lichtpulses bereitgestellt. Mittels Lichtpulsen ist eine zuverlässige Anregung und gleichzeitig spätere Detektion des reemittierten Lichts möglich.

Vorteilhafterweise werden die Lichtpulse mittels einer Halbleiterlichtquelle, insbesondere in Form einer Laserdiode oder einer Leuchtdiode, enthaltend Galliumnitrid, erzeugt. Dies ermöglicht eine kostengünstige und gleichzeitig einfache Bereitstellung von Lichtpulsen.

Zweckmäßigerweise wird das Licht mittels eines Lasers erzeugt. Auf diese Weise ist eine besonders definierte Anregung mit einer geringen spektralen Breite zur späteren Messung des reemittierten Lichts möglich. Letztlich wird damit eine zuverlässige der Bestimmung der Fluoreszenzlebenszeitkonstante ermöglicht.

Vorteilhafterweise wird das reemittierte Licht mittels eines oder mehrerer phasenempfindlicher Detektoren für die nachfolgende Analyse detektiert. Damit ist eine besonders zuverlässige Detektion des reemittierten Lichts möglich,

insbesondere bei mehreren parallel arbeitenden phasenempfindlichen Detektoren. Weiterhin kann durch die Verwendung von phasenempfindlichen Detektoren der elektronische Aufwand für die Detektionseinheiten günstig gestaltet werden.

5 Zweckmäßigerweise wird ein gemessenes Signal des detektierten Lichts über
zumindest eine bestimmte Zeitspanne zur Bestimmung der Fluoreszenzabkling-
zeitkonstante integriert und wird insbesondere ermittelt. Durch die Verwendung
von integralen Messungen kann der elektronische Aufwand für die
10 Detektionseinheiten weiter günstig gestaltet werden. Darüber hinaus wird eine
zuverlässige Bestimmung der Fluoreszenzabklingzeitkonstante ermöglicht.

Vorteilhafterweise wird das gemessene Signal über mehrere, insbesondere nicht
überlappende Zeitspannen integriert. Dies erhöht wesentlich die Zuverlässigkeit
der Bestimmung der Fluoreszenzabklingzeitkonstante.

15 Vorteilhafterweise wird das gemessene Signal über zwei nicht überlappende
Zeitspannen getrennt integriert, wobei die integrierten Signale miteinander in
Relation gebracht werden und anhand dieser Relation der Kunststoff und/oder
zumindest eines von dessen Additiven identifiziert werden. Relation ist hier
20 insbesondere im mathematischen Sinne zu verstehen und kann insbesondere
durch eine Quotierung der beiden gemessenen integrierten Bestandteile der
Fluoreszenzabklingzeitkonstante bestehen. Anhand des so erhaltenen Quotienten
kann dieser beispielsweise mit entsprechend hinterlegten Referenzquotienten
verglichen werden und so der Kunststoff und/oder dessen Additive bestimmt
25 werden.

Vorteilhafterweise korrespondiert die zumindest eine Zeitspanne zu einer
abfallenden Flanke des gemessenen Signals. Damit lässt sich auf einfache und
gleichzeitig zuverlässige Weise ein Bereich zur Bestimmung der
30 Fluoreszenzabklingzeitkonstante angeben, nämlich auf der fallenden Flanke des
über der Zeit aufgetragenen gemessenen Signals.

Vorteilhafterweise wird die Lage von zumindest einer Zeitspanne vor und/oder
nach einer üblichen Halbwertzeit einer Fluoreszenzlebenszeit gewählt. Dadurch

kann das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in erheblichem Maße verbessert werden, da das reemittierte Licht der gemessenen Probe des Kunststoffes effektiver bzw. effizienter genutzt werden kann.

5 Zweckmäßigerweise beträgt zumindest eine Zeitspanne zwischen 1ms und 15s, insbesondere zwischen 7,5s und 12,5s, vorzugsweise 10s. Damit lässt sich in besonders flexibler Weise die jeweils zu messende Zeitspanne an die erforderliche Genauigkeit und/oder die konkrete Messsituation anpassen.

10 Vorteilhafterweise ist die Fluoreszenzabklingzeitkonstante des zu detektierenden Kunststoffes und/oder dessen Additivs oder Additiven grob bekannt und die Dauer der Lichtpulse wird kleiner als die bekannte Fluoreszenzabklingzeitkonstante gewählt, insbesondere mindestens um den Faktor 5, vorzugsweise mindestens um den Faktor 10. Damit lässt sich auf besonders zuverlässige Weise anhand des
15 reemittierten Lichts die Fluoreszenzabklingzeitkonstante bestimmen, da der anregende Lichtpuls im Wesentlichen nicht die Messung des reemittierten Lichts stört.

Zweckmäßigerweise beträgt die Dauer der Lichtimpulse weniger als 1ms,
20 vorzugsweise weniger als 100ns, insbesondere weniger als 10ns, vorzugsweise zwischen 5ns und 10ns. Damit lässt sich erreichen, dass die Dauer des Anregungspulses erheblich kleiner als die Fluoreszenzlebensdauer gewählt werden kann. Derartige Licht-Pulse können beispielsweise auf effiziente Weise mit Halbleiterlasern erzeugt werden.

25 Vorteilhafterweise liegt die zumindest eine Wellenlänge im Bereich zwischen 200nm und 600nm, insbesondere zwischen 250nm und 300nm, zwischen 375nm und 450nm und zwischen 520nm und 540nm, vorzugsweise zwischen 260nm und 270nm, zwischen 400nm und 410nm sowie zwischen 530nm und 535nm. Mittels
30 der zumindest einen Wellenlänge in diesem Bereich kann beispielsweise eine Probe des Kunststoffes mit UV-Licht und/oder visuellem Licht bestrahlt werden, was eine zuverlässige Detektion des reemittierten Lichts nicht nur in Bezug auf die Bestimmung der Fluoreszenzabklingzeitkonstante ermöglicht, sondern auch die Möglichkeit für eine weitere Analyse anhand eines weiteren Verfahrens eröffnet.

Vorteilhafterweise werden nachdem der Kunststoff und/oder dessen Additiv oder Additive identifiziert sind, mittels einer Sortiereinrichtung die identifizierten Kunststoffe zum Recyceln getrennt. Damit wird auf einfache und zuverlässige Weise eine Separierung von Kunststoffen mit oder ohne Additive ermöglicht.

Vorteilhafterweise wird in einem Detektionsstrahlengang des reemittierten Lichts ein optisches Gitter angeordnet und die Fluoreszenzlebensdauerkonstante wird mittels des vom optischen Gitter gebeugten Lichts in nullter Ordnung bestimmt. Damit lassen sich auf einfache Weise neben der Bestimmung der Fluoreszenzabklingzeitkonstante auch beispielsweise mittels Licht in höherer Ordnung weitere Identifikationsverfahren durchführen.

Zweckmäßigerweise wird die Probe mehrfach hintereinander mit Licht der zumindest einen Wellenlänge bestrahlt und das entsprechend reemittierte Licht wird mehrfach gemessen und analysiert zur Bestimmung der Fluoreszenzlebenszeitkonstante. Damit wird die Zuverlässigkeit bei der Bestimmung der Fluoreszenzlebenszeitkonstante weiter erhöht, da verschiedene Messungen als Grundlage für die Analyse dienen.

Vorteilhafterweise werden die zumindest zwei Zeitspannen zu zeitlich verschiedenen, insbesondere aufeinander folgenden, Bestrahlungen der Probe mit Licht zugeordnet. Einer der damit erzielten Vorteile ist, dass damit die Anforderungen an die elektronischen Bauelemente für die Auswertung noch weiter verkleinert werden, da während Anregungen zu verschiedenen Zeiten gemessen wird.

Zweckmäßigerweise wird die Detektion des reemittierten Lichts durch die Bestrahlung der Probe mit Licht getriggert. Damit kann eine zeitverschobene und durch den Anregungslichtpuls getriggerte Messung vorgenommen werden, sodass eine Messung innerhalb eines Fluoreszenzabklingvorgangs ermöglicht wird, insbesondere bei periodischer Anregung.

Vorteilhafterweise ist die Lichtquelle eine gepulste Lichtquelle, vorzugsweise ein gepulster Laser. Mittels Lichtpulsen ist eine zuverlässige Anregung und gleichzeitig spätere Detektion des reemittierten Lichts möglich.

5 Vorteilhafterweise ist der Detektor phasenempfindlich ausgebildet. Damit ist eine besonders zuverlässige Detektion des reemittierten Lichts möglich, insbesondere bei mehreren parallel arbeitenden phasenempfindlichen Detektoren. Weiterhin kann durch die Verwendung von phasenempfindlichen Detektoren der elektronische Aufwand für die Detektionseinheiten günstig gestaltet werden.

10

Zweckmäßigerweise ist ein optisches Gitter in einem Detektionsstrahlengang des reemittierten Lichts angeordnet, wobei der Detektor derart angeordnet ist, dass mittels des Detektors die nullte Ordnung des vom optischen Gitter gebeugten Lichts detektierbar ist und wobei insbesondere ein Spektrometer angeordnet ist, mit welchem die höheren Ordnungen des vom optischen Gitter gebeugten Lichts für eine spektroskopische Auswertung detektierbar sind. Damit lässt sich auf einfache Weise neben der Bestimmung der Fluoreszenzabklingzeitkonstante auch beispielsweise das gesamte Fluoreszenzspektrum erzeugen und dann ggf. auch für eine zusätzliche Auswertung detektieren.

20

Zweckmäßigerweise ist eine Sortiereinrichtung angeordnet, die ausgebildet ist, um identifizierte Kunststoffe von anderen Kunststoffen zu trennen. Damit wird auf einfache und zuverlässige Weise eine Separierung und Trennung von Kunststoffen mit oder ohne Additive ermöglicht.

25

Weitere wichtige Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen, aus den Zeichnungen, und aus dazugehöriger Figurenbeschreibung anhand der Zeichnungen.

30

Es versteht sich, dass die vorstehend genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen oder in Alleinstellung verwendbar sind, ohne den Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verlassen.

Bevorzugte Ausführungen und Ausführungsformen der Erfindung sind in den Zeichnungen dargestellt und werden in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert, wobei sich gleiche Bezugszeichen auf gleiche oder ähnliche oder funktional gleiche Bauteile oder Elemente beziehen.

5

Dabei zeigt

Fig. 1 in schematischer Form eine Vorrichtung gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

10

Fig. 2 in schematischer Form Teile eines Verfahrens gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

Fig. 3 in schematischer Form Teile einer Vorrichtung gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

15

Fig. 4 Fluoreszenzabklingzeiten bei summierter Fluoreszenz von Polystyrol ohne und mit verschiedenen Flammschutzmitteln; und

20

Fig. 5 eine Übersicht über eine bi-exponentielle Auswertung von Fluoreszenzabklingzeiten verschiedener Materialien.

Fig. 1 zeigt in schematischer Form eine Vorrichtung gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und Fig. 2 zeigt in schematischer Form Teile eines Verfahrens gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

25

In Fig. 1 ist eine Vorrichtung zur Identifizierung von Kunststoff und/oder ggf. eines oder mehrerer seiner Additive 1 gezeigt. Die Vorrichtung 1 umfasst dabei eine Pulslichtquelle 2, hier in Form eines Lasers, mit der eine Probe 3 des Kunststoffs, der identifiziert werden soll, bestrahlt wird. Das von der Probe 3 reemittierte Licht wird über einen Filter 4 sowie eine Linse 5 mittels eines Sensors 6 detektiert. Das von dem Sensor 6 erhaltene Rohsignal wird mittels einer Signalaufbereitung 7 aufbereitet und mittels eines Differenzierers 8 wird ebenfalls ein differenziertes

30

Signal erzeugt. Es wird ebenfalls ein Trigger erzeugt mittels einer Triggererzeugung 9, welches dann einen ersten Zeitglied-Integrierer 12a und über einen Verzögerer 10 einen zweiten Zeitglied-Integrierer 12b auslöst.

5 Mittels der beiden Integrierer 12a und 12b wird das Signal (siehe Fig. 2) zu unterschiedlichen, nicht überlappenden Zeitspannen auf der abfallenden Flanke des aufbereiteten Signals aufintegriert. Mittels einer Quotierung 13 werden die beiden Werte, die von den beiden Integrierern 12a und 12b bereitgestellt werden, miteinander in Relation gesetzt, hier mittels Quotientenbildung und die so
10 erhaltene Zahl einer Auswertung 14 zugeführt.

Die Auswertung 14 kann u.a. darin bestehen, dass in einem Speicher der Vorrichtung eine Vielzahl von Referenzkennzahlen für div. Kombinationen von Kunststoffen und deren Additiven hinterlegt worden ist und auf Basis eines
15 Vergleichs zwischen diesen Kennzahlen und der ermittelten Kennzahl durch die Messung dann der Kunststoff und/oder dessen Additive identifiziert werden. Für die Hinterlegung derartiger Werte/Kennzahlen können beispielsweise mehrfach wiederholte Messungen desselben Kunststoffs mit denselben Additiven durchgeführt werden und diese dann beispielsweise mit einem Mittelwert und
20 einer entsprechenden Abweichung im Speicher abgelegt werden. Im Falle einer nicht eindeutigen Identifizierung kann ein solches Ergebnis einem Benutzer entsprechend angezeigt werden und der Kunststoff kann, wenn das Verfahren beim Recycling eingesetzt wird, separat aussortiert werden und ggf. dann einem weiteren Identifizierungsverfahren zugeführt werden.

25 Fig. 3 zeigt in schematischer Form Teile einer Vorrichtung gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

In Fig. 3 ist ein Spektrometer mit Zusatz zur Messung der Fluoreszenzabklingzeit
30 gezeigt. Dabei ist zusätzlich im Strahlengang, insbesondere zwischen Linse 5 und Sensor 6 in Fig. 1 ein optisches Gitter 21 angeordnet, welches das von der Linse 5 gebündelte Licht beugt. Der Sensor 6, der für das reemittierte Licht zur Detektion der Fluoreszenzabklingzeitkonstante vorgesehen ist, ist dabei in der 0. Ordnung des vom optischen Gitter 21 gebeugten Lichts angeordnet. Daneben ist ein

weiterer Sensor 22 angeordnet, welcher zur Aufnahme der höheren Ordnungen des gebeugten Lichtes vom optischen Gitter 21 dient. Dieser ist hier insbesondere sensitiv im Bereich der Wellenlängen zwischen 250nm und 750nm, vorzugsweise zwischen 285nm und 715nm. Damit kann dann das vom Kunststoff und/oder dessen Additiven reemittierte Licht auch in diesem spektralen Bereich analysiert werden.

Fig. 4 zeigt Fluoreszenzabklingzeiten bei summierter Fluoreszenz von Polystyrol ohne und mit verschiedenen Flammschutzmitteln.

10

In Fig. 4 sind verschiedene Fluoreszenzabklingzeiten bei summierter Fluoreszenz mit einer Anregung bei einer Wellenlänge von 266nm von schlagzähem Polystyrol, HIPS (High Impact Polystyrol) ohne Flammschutzmittel und mit verschiedenen Flammschutzmitteln gezeigt. Die Wellenlänge von 266nm kann bspw. mit einem NdYAG-Laser, welcher eine Grundwellenlänge von 1064nm aufweist durch Frequenzvervierfachung in bereits bekannter Weise erzeugt werden. Aus der Fig. 4 ergeben sich dabei signifikante Unterschiede hinsichtlich der Fluoreszenzabklingzeit bei verschiedenen Flammschutzmitteln. So beträgt die Fluoreszenzabklingzeit 10,2ns bei HIPS ohne Flammschutz, wo hingegen sie bei Zusatz der Flammschutzmittel CBBPA und SB_2O_3 um mehr als die Hälfte, hier nämlich 3,9ns kleiner ist.

15
20

Insgesamt ist aus Fig. 4 erkennbar, dass der Zusatz von Flammschutzmitteln in schlagzähem Polystyrol sich signifikant auf die Dauer der Fluoreszenzabklingzeit auswirkt und abhängig von den eingesetzten Flammschutzmitteln ist. Insbesondere wird die Abklingzeit durch im Kunststoff vorhandene Flammschutzmittel, wohl auf Grund von Quench-Effekten, herabgesetzt.

25

Fig. 5 zeigt eine Übersicht über eine bi-exponentielle Auswertung von Fluoreszenzabklingzeiten verschiedener Materialien.

30

Fig. 5 gibt die bi-exponentiellen Abklingzeiten von verschiedenen Kunststoffmaterialien wieder. Grundsätzlich kann dabei aber auch eine

monoexponentielle Abklingzeitbestimmung bei bestimmten Kunststoffen bereits ausreichend sein:

Kunststoff-Material	τ	τ_1	τ_2	Nr.
Polymethylmethacrylat (PMMA)	0.841	0.124	3.669	1
Polystyrol (PS)	3.290	0.171	4.457	2
Polycarbonat (PC)	1.038	0.077	4.379	3
Polyethylenterephthalat (PET) Flasche ^{a)}	1.840	1.176	4.205	4
Polyethylenterephthalat (PET) Platte	4.466	1.387	8.933	5
Polyethylen LDPE	2.19	0.456	4.655	6
Polyethylen HDPE	< 0.2	0.155	4.238	7
Polyethylen UHDPE	1.58	0.217	4.932	8
Silikon Tectosil [®] Granulat		0.132	7.709	9
Silikon Tectosil [®] Folie		0.084	8.572	10
Silikon Dehesiv Sn	3.078	1.432	6.825	11
Silikon Dehesiv Pt (1)	3.162	1.473	6.149	12
Silikon Dehesiv Pt (2)	3.114	1.707	6.106	13
Silikonschlauch	4.333	1.793	8.180	14
a) PET Getränkeflasche eines bekannten Herstellers von Limonadengetränken.				

5

In obiger Tabelle sind die Fluoreszenzabklingkonstanten τ in ns von diversen technischen Polymeren gemittelt über 10 s Mess-Dauer gezeigt. Fluoreszenzanregung fand bei einer Wellenlänge von 403 nm statt, Monoexponentielle Auswertung: τ , bi-exponentielle Auswertung: τ_1 und τ_2 .

10

Man erkennt aus Tab. 1, dass eine Zuordnung grundsätzlich bereits über die mono-exponentielle Abklingzeit τ gelingt (Nr. 1 bis 8); bei Silikonen ist dies bereits wegen der teilweise sehr kurzen Abklingzeit τ_1 schwierig (Nr. 9 bis 10). Bei Berücksichtigung beider Abklingkonstanten (τ_1 und τ_2) ist eine Zuordnung wesentlich einfacher und zuverlässiger und man kann darüber nicht nur den Kunststoff selbst zuordnen, sondern darüber hinaus auch spezielle Chargen, wie

15

z.B. bei den Silikon-Dehesiven (Nr. 11 bis 13) oder auch spezielle
Verarbeitungsformen (Nr. 4 und 5 und Nr. 9 und 10). Gut zu erkennen sind diese
Zusammenhänge bei der zweidimensionalen Auftragung von τ_2 gegen τ_1 , wie in
Figur 5 gezeigt; man findet dann Cluster, wie z.B. für die diversen Dehesiv-Folien.
5 Über eine solche Analyse zusammen mit der Zeitkonstante τ der mono-
exponentiellen Auswertung gelangen dann auch schwierigere Zuordnungen, wie
z.B. bei den diversen Polyethylenarten.

Die Fluoreszenzabklingzeiten wurden hierbei integrierend über eine Zeitdauer von
10 s bestimmt und ergaben, auch bei unterschiedlichen Kunststoffproben, sehr gut
10 reproduzierbare Werte. Die Messzeit konnte problemlos auch auf 1ms verkürzt
werden und ergab nur unwesentlich stärker streuende Messwerte.

Zur Fluoreszenzanregung können und wurden die üblichen Lichtquellen für kurze
Lichtblitze verwendet werden, wie z.B. Gasentladungslampen (Blitzlampen),
15 bevorzugt mit wasserstoffenthaltenden Gasfüllungen, oder Halbleiter-Laser, die
vielfältig zur Verfügung stehen und unkompliziert betrieben werden können. Die
Impulsdauer kann im Bereich von Nanosekunden liegen, und der zeitliche Verlauf
des Fluoreszenzlichts als Antwort auf den Anregungsimpuls kann in bekannter
Weise, z..B. durch Dekonvolution erhalten werden. Hierfür ist es nicht notwendig,
20 aber vorteilhaft, wenn die Dauer des Anregungspulses erheblich kleiner als die
Fluoreszenzlebensdauern ist; dies kann auf effiziente Weise mit Halbleiter-Lasern
erreicht werden.

Die Fluoreszenzlebensdauerspektren wurden mit einem PicoQuant FluoTime 300
25 aufgenommen. Als Lichtquelle diente ein PicoQuant PicoHarp 300 gesteuerter
PC-405-Laser mit 0.4 mW Leistung bei einer Pulsfrequenz von 20 MHz und einer
Anregungswellenlänge von 403 nm.

Tabelle 2. Bestimmung der Detektionswellenlänge.

30

Probe	t_{Fluo1}	t_{Fluo2}	Gewählte Detektionswellenlänge
PMMA	2–3 ns	4–100 ns	440 nm

PS	4–6 ns	6–100 ns	490 nm
PC	2–3 ns	4–100 ns	440nm
Tectosil-Granulat	2–3 ns	4–100 ns	480 nm
Tectosil-Film	2–3 ns	4–100 ns	480 nm
PET	2–5 ns	8–100 ns	450 nm
PE (HDPE)	2–3 ns	4–100 ns	500 nm

Die Detektionswellenlänge wurde bestimmt, indem ein lebensdauerabhängiges Fluoreszenzspektrum aufgenommen wurde. Dabei wurden bei den entsprechenden spektralen Wellenlängen die jeweiligen Fluoreszenzintensitäten der Fluoreszenzkomponenten mit vorwiegend kurzer (t_{Fluo1}), sowie mit vorwiegend langer Fluoreszenzlebensdauer (t_{Fluo2}), aufgenommen. Die gewählten Bereiche ergeben sich aus der Beschaffenheit der jeweils gemessenen Probe und sind nicht zwingend repräsentativ für die einzelnen, in der Probe enthaltenen, Fluorophore. Die Detektion wurde in der Folge bei der Wellenlänge vorgenommen, die dem Fluoreszenzmaximum der Komponenten mit langer Fluoreszenzlebensdauer entspricht (Tabelle 2).

Die Messdauer der Fluoreszenzlebensdauerbestimmung betrug 1,0 ms bzw. 10 s. Die so erhaltenen Abklingkurven wurden mit der Software FluoFit von Picoquant ausgewertet. Dazu wurde das Maximum der Messkurve ermittelt und dessen bezüglich zwei Abszissenabschnitte betrachtet. Zum einen jener zwischen dem Kurvenmaximum (t_{max}) und dem entsprechenden Zeitpunkt x ns nach der detektierten Maximalintensität (t_{xns}), resultierend in der Fluoreszenzlebensdauer τ_1 . Der zweite Abszissenabschnitt umfasst beginnend bei $t_{\text{y ns}}$ einen Bereich von 40 ns (bis $t_{\text{z ns}}$), aus welchem sich die Fluoreszenzlebensdauer τ_2 ergibt (Tabelle 3). Die Fluoreszenzlebensdauern werden durch exponentielles Fitting (exponential tail fit) der jeweiligen Kurvenabschnitte gemäß der Formel $I_{\text{rel}} = A \cdot e^{-t/\tau}$ erhalten.

Tabelle 3. Auswahl der Zeitbereiche in Abhängigkeit der Abklingkurve für biexponentielles Fitting.

Probe	$t_{\text{max}}-t_{\text{xns}}$	$t_{\text{y ns}}-t_{\text{z ns}}$
-------	---------------------------------	-----------------------------------

PMMA	0–0.5 ns	3–43 ns
PS	0–0.5 ns	3–43 ns
PC	0–0.5 ns	3–43 ns
Tectosil-Granulat	0–0.5 ns	2–42 ns
Tectosil-Film	0–0.5 ns	2–42 ns
PET	0–3 ns	5–45 ns
PE	0–3 ns	3–43 ns

Die Anregungsstruktur des Lasers wurde dabei aufgrund dessen geringer Halbwertsbreite nicht berücksichtigt. Die erhaltenen Werte stellen somit keine absoluten dar, sondern müssen gerätespezifisch angepasst werden. Im Falle der restlichen Silikone (Dehesiv, Schlauch) wurden zum Zweck der besseren Reproduzierbarkeit die dekonvolutierten Daten bi-exponentiell ausgewertet. Dadurch kann eine höhere Sicherheit bei der Identifikation gewährleistet werden.

Im Folgenden werden die Fluoreszenzabklingzeitkonstanten von PET-Trinkflaschen bestimmt, insbesondere PET-Wasserflaschen bzw. deren Schreddermaterial um dieses von PET-Material unterscheiden zu können, das mit Ölen und anderen lipophilen Stoffen wie z.B. Autokraftstoff, Dieselkraftstoff und Schmierölen (Motoröl) verunreinigt wurde. Dieser Kontakt kann funktionsgemäß oder auch durch Zweckentfremdung, z.B. unerlaubtes Abfüllen von Kraftstoffen in Trinkflaschen, entstanden sein. Dabei ergaben sich die folgenden Fluoreszenzabklingzeiten:

Tabelle 4. Fluoreszenzabklingkonstanten τ in ns von PET-Materialien mit diversen Verunreinigungen gemittelt über 10 s Mess-Dauer. Fluoreszenzanregung bei 403 nm, Detektion bei 450 nm. Mono-exponentielle Auswertung: τ ; bi-exponentielle Auswertung: τ_1 und τ_2 .

PET-Material	τ	τ_1	τ_2	Nr.
Getränke-Flasche ^{a)}	1.840	1.176	4.205	1
Recycling-Flakes ^{b)}	1.867	0.980	5.301	2
Flasche, Kontakt mit Diesel ^{a,c)}	0.971	0.937	3.479	3

Flasche, Kontakt mit Diesel, gewaschen ^{a,c,d})	0.994	0.947	3.608	4
Flasche, Kontakt mit Motoröl ^{a,c})	1.020	0.973	4.166	5
Flasche, Kontakt mit Motoröl, gewaschen ^{a,c,d})	1.060	1.028	3.662	6
PET-Platte	4.466	1.387	8.933	7
a) PET Getränkeflasche eines bekannten Herstellers von Limonadengetränken. b) Kommerzielle PET Recycling-Flakes. c) Nach einer Woche Kontakt mit Fremdstoffen. d) Gewaschenes Material; siehe experimenteller Teil.				

Man erkennt aus Tab. 4, dass für PET üblicher Getränkeflaschen Abklingkonstanten von gut 1,8 ns erhalten werden (τ von Nr. 1 und 2), die bei Kontamination mit Mineralölprodukten wie Dieselöl oder Motoröl überraschenderweise mit 1 ns erheblich kürzer werden (Nr. 3 und 5). Ein sorgfältiges Waschen ändert daran wenig (Nr. 4 und 6). Eine PET-Platte (Nr. 7) ergab erheblich höhere Fluoreszenzabklingzeiten. Bei Berücksichtigung bi-exponentieller Anteile (τ_1 und τ_2) findet man in analoger Weise hohe Werte τ_1 für unbehandeltes Material (Nr. 1, 2 und 7), die bei Behandlung mit Mineralölprodukten deutlich absinken (Nr. 3 und 5) und auch nach sorgfältigem Waschen die ursprünglichen Werte nicht mehr erreichen (Nr. 4 und 6) ein völlig analoges Bild ergibt sich für die Abklingzeit τ_2 und ermöglicht damit eine Zuordnung auf der Basis von zwei Größen. Die Verkürzung der mono-exponentiellen Abklingkonstante τ von kontaminiertem Material ist teilweise darauf zurückzuführen, dass der längerlebige bi-exponentielle Anteil, charakterisiert durch τ_2 , wesentlich kleiner ausfällt.

Die Fluoreszenzabklingzeiten wurden hier wieder integrierend über eine Zeitdauer von 10 s bestimmt und ergaben, auch bei unterschiedlichen Proben sehr gut reproduzierbare Werte. Die Messzeit konnte problemlos auf 1 ms verkürzt werden und ergab nur unwesentlich stärker streuende Messwerte.

Die Detektionswellenlänge wurde hier bestimmt, indem ein lebensdauer-abhängiges Fluoreszenzspektrum von einem PET-Derivat aufgenommen wurde. Dabei wurden bei den entsprechenden spektralen Wellenlängen die jeweiligen Fluoreszenzintensitäten der Fluoreszenzkomponenten mit vorwiegend kurzer
5 ($t_{\text{Fluo1}} = 2\text{--}5\text{ ns}$), sowie mit vorwiegend langer Fluoreszenzlebensdauer ($t_{\text{Fluo2}} = 8\text{--}100\text{ ns}$), aufgenommen. Die gewählten Bereiche ergeben sich aus der Beschaffenheit der jeweils gemessenen Probe und sind nicht zwingend repräsentativ für die einzelnen, in der Probe enthaltenen, Fluorophore. Die Detektion wurde in der Folge bei der Wellenlänge vorgenommen, die dem
10 Fluoreszenzmaximum der Komponenten mit langer Fluoreszenzlebensdauer entspricht (450 nm).

Die Messdauer der Fluoreszenzlebensdauerbestimmung betrug 1,0 ms bzw. 10 s. Die so erhaltenen Abklingkurven wurden mit der Software FluoFit von Picoquant
15 ausgewertet. Dazu wurde das Maximum der Messkurve ermittelt und dessen bezüglich zwei Abszissenabschnitte betrachtet. Zum einen jener zwischen dem Kurvenmaximum (t_{max}) und dem entsprechenden Zeitpunkt 3,0 ns nach der detektierten Maximalintensität ($t_{3\text{ns}}$), resultierend in der Fluoreszenzlebensdauer τ_1 . Der zweite Abszissenabschnitt umfasst beginnend bei einem Abszissenabschnitt
20 5 ns hinter dem Maximum liegend ($t_{5\text{ns}}$) einen Bereich von 40 ns (bis $t_{45\text{ns}}$), aus welchem sich die Fluoreszenzlebensdauer τ_2 ergibt. Die Fluoreszenzlebensdauern werden durch exponentielles Fitting (exponential tail fit) der jeweiligen Kurvenabschnitte gemäß der Formel $I_{\text{rel}} = A * e^{-t/\tau}$ erhalten.

25 Die Anregungsstruktur des Lasers wurde dabei aufgrund dessen geringer Halbwertsbreite nicht berücksichtigt. Die erhaltenen Werte stellen somit keine absoluten dar, sondern müssen gerätespezifisch angepasst werden. Die beschriebene Methode erläutert jedoch die zuverlässige Unterscheidung der verschiedenen Proben und lässt sich auf andere experimentelle Anordnungen
30 adaptieren.

Die Reinigung erfolgte dabei zuerst mit manuellem Abwischen mit Stofftüchern; bei kompakten PET-Teilen erfolgte ein Zerkleinern zu Flakes. Danach wurden die PET-Flakes in einer Mischung aus 3% wässriger NaOH-Lösung (100 mL) und

15% wässriger Natriumdodecylsulfat-Lösung (50 mL) unter Rühren 2 h bei 85°C gewaschen. Zuletzt wurden die Prüfkörper mit Stoffpapier, Luftdruck und dann 16 h bei 60°C getrocknet.

- 5 Bei Polyethylen wurden ebenfalls die mono- und bi-exponentiellen Fluoreszenzabklingzeiten bestimmt:

10 Für das LDPE (Hochdruck-Polyethylen) wurde die längste Fluoreszenzabklingzeit von 2,19 ns bei monoexponentieller Auftragung gefunden, die sich so erheblich von der Abklingzeit der anderen Polyethylen-Arten unterscheidet, dass eine einfache Detektion ganz eindeutig möglich ist. Die Fluoreszenzabklingzeiten der Niederdruck-Polyethylenarten HDPE und UHDPE sind erheblich kürzer. Hier ist aber ebenfalls eine Unterscheidung möglich, und man findet für UHDPE 1,58 ns und schließlich für HDPE die kürzeste Abklingzeit von weniger als 0,2 ns; für das
15 letztere Material kann wegen der sehr kurzen Abklingzeit ein weiteres unterstützendes Verfahren wünschenswert sein. Die Fluoreszenzabklingkurven der Polyethylene enthalten hohe bi-exponentielle Anteile, und man findet bei bi-exponentieller Auswertung der Kurven 0,456 ns und 4,655 ns für LDPE 0,155 ns und 4,238 ns für HDPE und 0,217 ns und 4,923 ns für UHPE; siehe Tabelle 5
20 unten. Unter Verwendung der bi-exponentiellen Anteile ist die Zuordnung der Polyethylene ganz wesentlich vereinfacht und erheblich sicherer.

25 Tabelle 5. Fluoreszenzabklingkonstanten τ in ns von diversen PE-Materialien gemittelt über 10 s Mess-Dauer. Fluoreszenzanregung bei 403 nm, Detektion bei 450 nm. Mono-exponentielle Auswertung: τ , bi-exponentielle Auswertung: τ_1 und τ_2 . In Klammern angegeben ist die Standard-Abweichung bei einer ungünstigeren 1 ms Integrationszeit und 10 unabhängigen Materialproben.

PE-Material	τ	τ_1	τ_2	Nr.
LDPE	2.19	0.456 (± 0.039)	4.655 (± 0.93)	1
HDPE	< 0.2	0.155 (± 0.013)	4.238 (± 0.77)	2
UHDPE	1.58	0.217 (± 0.022)	4.923 (± 0.91)	3

Die Werte τ_1 und τ_2 in Tabelle 5 sind bei 10 s Integrationszeit bestimmt worden und sind als zuverlässige Mittelwerte zu betrachten. Zur Abschätzung der Auswirkung von Messfehlern sind die Standardabweichungen bei der ungünstigeren nur 1 ms langen Integrationszeit aus den Messungen von 10 unabhängigen Proben bestimmt worden. Auch unter Berücksichtigung der nun ungünstigen Randbedingungen ist eine eindeutige Identifizierung der Polymermaterialien möglich.

Die Detektionswellenlänge für PE wurde hier bestimmt, indem ein lebensdauerabhängiges Fluoreszenzspektrum eines PE-Derivates (HDPE) aufgenommen wurde. Dabei wurden bei den entsprechenden spektralen Wellenlängen die jeweiligen Fluoreszenzintensitäten der Fluoreszenzkomponenten mit vorwiegend kurzer ($t_{\text{Fluo}1} = 2\text{--}3$ ns), sowie mit vorwiegend langer Fluoreszenzlebensdauer ($t_{\text{Fluo}2} = 4\text{--}100$ ns), aufgenommen. Die gewählten Bereiche ergeben sich aus der Beschaffenheit der jeweils gemessenen Probe und sind nicht zwingend repräsentativ für die einzelnen, in der Probe enthaltenen, Fluorophore. Die Detektion wurde in der Folge bei der Wellenlänge vorgenommen, die dem Fluoreszenzmaximum der Komponenten mit langer Fluoreszenzlebensdauer entspricht (500 nm).

Die Messdauer der Fluoreszenzlebensdauerbestimmung betrug wiederum 1,0 ms bzw. 10 s. Die so erhaltenen Abklingkurven wurden mit der Software FluoFit von Picoquant ausgewertet. Dazu wurde das Maximum der Messkurve ermittelt und dessen bezüglich zwei Abszissenabschnitte betrachtet. Zum einen jener zwischen dem Kurvenmaximum (t_{max}) und dem entsprechenden Zeitpunkt 3,0 ns nach der detektierten Maximalintensität ($t_{3\text{ns}}$), resultierend in der Fluoreszenzlebensdauer τ_1 . Der zweite Abszissenabschnitt umfasst beginnend bei $t_{3\text{ns}}$ einen Bereich von 40 ns (bis $t_{43\text{ns}}$), aus welchem sich die Fluoreszenzlebensdauer τ_2 ergibt. Die Fluoreszenzlebensdauern werden durch exponentielles Fitting (exponential tail fit) der jeweiligen Kurvenabschnitte gemäß der Formel $I_{\text{rel}} = A * e^{-t/\tau}$ erhalten.

Die Anregungsstruktur des Lasers wurde dabei aufgrund dessen geringer Halbwertsbreite wieder nicht berücksichtigt. Die erhaltenen Werte stellen somit

keine absoluten dar, sondern müssen gerätespezifisch angepasst werden. Die beschriebene Methode erläutert jedoch die zuverlässige Unterscheidung der verschiedenen Proben und lässt sich auf andere experimentelle Anordnungen adaptieren.

5

Darüber hinaus wurden auch für diverse Silikonmaterialien die mono- und bi-exponentiellen Fluoreszenzabklingzeiten bestimmt.

10

Tabelle 6. Fluoreszenzabklingkonstanten τ in ns von diversen Silikon-Materialien gemittelt über 10 s Mess-Dauer. Fluoreszenzanregung bei 403 nm, Detektion bei 450 nm. Bi-exponentielle Auswertung: τ_1 und τ_2 .

Silikon-Material	τ	τ_1	τ_2	Nr.
Tectosil® Granulat		0.132	7.709	1
Tectosil® Film		0.084	8.572	2
Silikon Dehesiv Sn	3.078	1.432	6.825	3
Silikon Dehesiv Pt (1)	3.162	1.473	6.149	4
Silikon Dehesiv Pt (2)	3.114	1.707	6.106	5
Silikonschlauch	4.333	1.793	8.180	6

15

Man erkennt aus Tab. 6, dass die Silikone über die zwei Abklingkonstanten (τ_1 und τ_2) eindeutig zugeordnet werden können. Es werden zwei Cluster erhalten, indem für das kommerzielle Silicon-Elastomer Tectosil® (Nr. 1 und 2) kurze Abklingkonstanten τ_1 und längere für Dehesiv-Materialien (Nr. 3 bis 5) erhalten werden. Die Verarbeitung von Tectosil® hat einen kleineren, aber charakteristischen Einfluss (Nr. 1 und 2). Die Abklingkonstanten τ_2 sind im Vergleich zu anderen Polymeren sehr lang und können für die Zuordnung zu Silikonen und auch für die Fein-Zuordnung herangezogen werden. Diese Größe lässt außerdem die Herstellung der Dehesiv-Materialien unterscheiden, indem eine längere Konstante bei Anwendung eines Zinn-Katalysators (Nr. 3) und eine kürzere bei Platin-Katalysatoren (Nr. 4 und 5) gefunden wird. Ein kommerziell erhältlicher Silikonschlauch (Nr. 6) entspricht in seinen Daten eher den Dehesiv-Materialien, kann aber deutlich von diesen unterschieden werden; Materialien diverser Hersteller und für diverse Verwendungszwecke können damit effizient

20

25

unterschieden und auch eingeordnet werden. In Figur 5 ist dies zweidimensional dargestellt.

5 Die Fluoreszenzabklingzeiten wurden hier integrierend über eine Zeitdauer von 10s bestimmt und ergaben, auch bei unterschiedlichen Proben, sehr gut reproduzierbare Werte. Die Messzeit konnte problemlos auf 1 ms verkürzt werden und ergab nur unwesentlich stärker streuende Messwerte.

10 Die Fluoreszenzlebensdauerspektren wurden mit einem PicoQuant FluoTime 300 aufgenommen. Als Lichtquelle diente ein PicoQuant PicoHarp 300 gesteuerter PC-405-Laser mit 0.4 mW Leistung bei einer Pulsfrequenz von 20 MHz und einer Anregungswellenlänge von 403 nm.

15 Die Detektionswellenlänge wurde bestimmt, indem ein lebensdauerabhängiges Fluoreszenzspektrum von Tectosil (Granulat) aufgenommen wurde. Dabei wurden bei den entsprechenden spektralen Wellenlängen die jeweiligen Fluoreszenzintensitäten der Fluoreszenzkomponenten mit vorwiegend kurzer ($t_{\text{Fluo1}} = 2\text{--}3 \text{ ns}$), sowie mit vorwiegend langer Fluoreszenzlebensdauer ($t_{\text{Fluo2}} = 4\text{--}100 \text{ ns}$), aufgenommen. Die gewählten Bereiche ergeben sich aus der Beschaffenheit der jeweils gemessenen Probe und sind nicht zwingend repräsentativ für die einzelnen, in der Probe enthaltenen, Fluorophore. Die Detektion wurde in der Folge bei der Wellenlänge vorgenommen, die dem Fluoreszenzmaximum der Komponenten mit langer Fluoreszenzlebensdauer entspricht (480 nm).

25 Die Messdauer der Fluoreszenzlebensdauerbestimmung betrug 1,0 ms bzw. 10 s. Die so erhaltenen Abklingkurven wurden mit der Software FluoFit von Picoquant ausgewertet. Dazu wurde für Tectosil das Maximum der Messkurve ermittelt und dessen bezüglich zwei Abszissenabschnitte betrachtet. Zum einen jener zwischen dem Kurvenmaximum (t_{max}) und dem entsprechenden Zeitpunkt 0,5 ns nach der detektierten Maximalintensität ($t_{0,5\text{ns}}$), resultierend in der Fluoreszenzlebensdauer τ_1 . Der zweite Abszissenabschnitt umfasst beginnend bei einem Abzissenabschnitt 2 ns hinter dem Maximum liegend ($t_{2\text{ns}}$) einen Bereich von 40 ns (bis $t_{42\text{ns}}$), aus welchem sich die Fluoreszenzlebensdauer τ_2 ergibt. Die Fluoreszenzlebensdauern

30

werden durch exponentielles Fitting (exponential tail fit) der jeweiligen Kurvenabschnitte gemäß der Formel $I_{rel} = A * e^{-t/\tau}$ erhalten. Im Falle der restlichen Silicone wurden zum Zweck der besseren Reproduzierbarkeit die dekonvolutierten Daten bi-exponentiell ausgewertet. Dadurch kann eine höhere Sortiersicherheit gewährleistet werden.

Im Allgemeinen kann die Erkennung von Polymeren über die Fluoreszenzabklingkonstante zum Sortieren der Materialien für das Recycling von beispielsweise Thermoplasten verwendet werden, bei denen die Wiederverwendung einfach erfolgen kann. Darüber hinaus ist es auch bei Kunststoffen vorteilhafterweise anwendbar, die chemisch aufbereitet werden sollen, wie z.B. bei der Nutzung gebrauchter Thermoplaste, da es dann gelingt, den Prozessen ein einheitliches Ausgangsmaterial zuzuführen, mit dem diese dann stabiler betrieben werden können. Hier können auch gezielt Wertstoffe zurückgewonnen werden, wie z.B. Platinkatalysatoren, wenn sie bei bestimmten Prozessen eingesetzt werden, weil deren Produkte dann erkannt werden. Schließlich kann das Verfahren auch außerhalb des Recyclings eingesetzt werden um Kunststoffe optisch zu erkennen, wie z.B. bei der Produktkontrolle, insbesondere bei hochwertigen Endprodukten, bei denen diverse Ausgangsmaterialien zusammengeführt werden.

Für die Bestimmung der Fluoreszenzabklingzeiten ist es nicht erforderlich, den ganzen Exponentialverlauf zu erfassen, sondern es reichen zwei bzw. drei punktförmige oder auch integrierende Intensitätsmessungen (Kumulation - Summation - der Einzelmessungen jeweils über eine definierte Dauer) zu unterschiedlichen Zeiten aus. Bei bi-exponentiellem Verlauf sind drei Intensitätsmessungen erforderlich. Grundsätzlich sind auch weitere Messungen möglich. Damit kann die Genauigkeit weiter verbessert werden.

Die Integration über jeweils eine definierte Zeitspanne, zweckmäßigerweise erfolgen die Messungen vor der ersten Halbwertszeit und Messungen nach der ersten Halbwertszeit, ist dabei von besonderem Vorteil, weil dadurch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in erheblichem Maße verbessert wird (das Fluoreszenzlicht der Probe wird effizienter genutzt). Geht man von üblichen Fluoreszenzabklingzeiten

von etwa 5 ns aus, dann können die Messvorgänge in Abständen von ein bis zwei Nanosekunden mit Integrationszeiten von ebenfalls etwa ein bis zwei Nanosekunden erfolgen. Messungen mit einer solchen zeitlichen Auflösung stellen elektronisch kein Problem dar. Der Messvorgang kann weiter vereinfacht werden, wenn die Kunststoff-Probe nicht nur einmal, sondern periodisch optisch angeregt wird. Es kann davon ausgegangen werden, dass nach etwa zehn Halbwertszeiten die optische Anregung so weit abgeklungen ist, dass eine erneute Anregung ungestört erfolgen kann; geht man von einem ungünstigen Fall mit 10 ns Fluoreszenzabklingzeit aus, ist dies nach etwa 70 ns erreicht. Man kann die Kunststoff-Probe daher periodisch mit einer Pulsfolge von 70 ns optisch anregen, also mit einer Repetierfrequenz von etwa 15 MHz. Die zwei Messungen für die Bestimmung der Fluoreszenzabklingzeiten können zeitverschoben bei insbesondere aufeinanderfolgenden Pulsen vorgenommen werden, und die Anforderungen an die elektronischen Bauelemente für die Auswertung werden dadurch noch weiter verkleinert.

Die Messung kann vorteilhafterweise innerhalb eines Fluoreszenzabklingvorgangs erfolgen, indem die Detektion der erforderlichen integrierten Signale bei periodischer Anregung zeitverschoben und durch den Anregungspuls getriggert vorgenommen wird; hier kann eine Auftrennung beispielsweise mit mehreren parallel arbeitenden phasenempfindlichen Detektoren (PSD) erfolgen, über die, über unterschiedliche Zeitbereiche der Abklingkurve integrierend, die Intensitäten gemessen werden. Hierbei ist es nicht erforderlich, die absolute Abklingzeit zu bestimmen: Es können hier auch gerätespezifische Rohdaten verwendet werden, solange diese hinreichend reproduzierbar sind; bei allen hier verwendeten Geräten hat sich eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit der Messwerte auch als Rohdaten (z.B. nicht durch Dekonvolution korrigiert) ergeben. Durch die unproblematische Verwendung auch von Rohdaten wird das Verfahren noch erheblich weiter vereinfacht.

Unter der Annahme, dass ein Recycling-Flake in ungünstigen Fällen maximal 10 mm groß ist und man zur Sicherheit 20 mm Platz zwischen zwei Flakes lässt, dann stünden bei 15 MHz Pulsfolge und einer Vorschubgeschwindigkeit von 140 m/s (man sollte aus technologischen Gründen deutlich unter der

Schallgeschwindigkeit bleiben) mehr als 1000 Anregungspulse pro Flake zur Verfügung. Wenn man diese mittelt, kann man das Signal-zu-Rausch-Verhältnis erheblich verbessern und damit die Detektionssicherheit noch weiter erhöhen. Bei einer Masse von 25 mg für ein Recycling-Flake (der Wert wurde durch Mittelung von Flakes aus handelsüblichem technischem Recycling Material erhalten), kann man beispielsweise mit einer Sortierlinie dann problemlos eine halbe Tonne Material pro Stunde sortieren. In vielen Fällen ist eine so hohe Sortierleistung nicht erforderlich; bei kleineren Sortierleistungen sind die Anforderungen an Elektronik und Mechanik erheblich niedriger.

Unter Verwendung der Fluoreszenzabklingzeit der Eigenfluoreszenz, mono- und/ bi-, tri- oder höher-exponentiell ausgewertet, lassen sich Kunststoffe und deren Chargen eindeutig identifizieren und auf diesem Weg sortenrein für Recycling-Zwecke maschinell sortieren. Dies betrifft sämtliche makromolekularen Stoffe, die damit einer Wiederverwendung zugeführt werden können. Wegen der hohen Geschwindigkeit des Erkennungsvorgangs sind Möglichkeiten für Sortieranlagen mit großem Materialdurchsatz eröffnet. Durch die Verwendung von phasenempfindlichen Detektoren und integralen Messungen kann der elektronische Aufwand für Detektionseinheiten günstig gestaltet werden. Schließlich lässt sich das Verfahren zur Erkennung von makromolekularen Stoffen nicht nur zum Recycling einsetzen, sondern auch für Anwendungen, wie z.B. der Produkt-Kontrolle.

Unter Verwendung der Fluoreszenzabklingzeit der Eigenfluoreszenz, mono- und bi-, -, tri- und/oder höher-exponentiell ausgewertet, lassen sich PET-Materialien bezüglich Kontaminationen durch ihre vorhergehende Verwendung eindeutig identifizieren und auf diesem Weg sortenrein maschinell sortieren; dies ist insbesondere für die Unterscheidung von mit Mineralölprodukten kontaminiertem PET-Material von nicht kontaminiertem Material, u.a. für die Verwendung im Bereich der Lebensmittelindustrie, von Bedeutung.

Unter Verwendung der Fluoreszenzabklingzeit der Eigenfluoreszenz, insbesondere bi-, tri- und/oder höher-exponentiell ausgewertet, lassen sich Silikon-Materialien zuordnen und unterscheiden, wie dies hier mit Silikon-

Elastomeren und Dehesiv-Folien gezeigt ist. Eine verfeinerte Auswertung ermöglicht Rückschlüsse auf die Verarbeitung des jeweiligen Silikons zu. Die unterschiedlichen Katalysatoren für die Herstellung von Silikon-Dehesiv-Material spiegeln sich insbesondere in der τ_2 -Zeitkonstante wieder, über die Hilfsstoffe wie Platin-Katalysatoren effizient nachgewiesen und sortenrein zurückgewonnen werden können. Schließlich lässt sich das Verfahren auch zur Routine-Produktkontrolle einsetzen, da es problemlos automatisierbar ist.

Unter Verwendung der Fluoreszenzabklingzeit der Eigenfluoreszenz, mono- und bi-, -, tri- und/oder höher-exponentiell ausgewertet, lassen sich auch beispielsweise die PE-Materialien LDPE, HDPE und UHDPE eindeutig identifizieren und sind auf diesem Weg sortenrein sortierbar.

Zusammenfassend lassen sich mit Hilfe der Fluoreszenzabklingzeitkonstante Kunststoffe und/oder deren Additive einfach und höchst zuverlässig unterscheiden. Die Messung der Fluoreszenzlebensdauer – sowohl im Falle einer monoexponentiellen Auswertung als auch im Falle einer bi-, tri- oder noch höher exponentiellen Auswertung - ist auf einfache Weise möglich bei gleichzeitig hoher Zuverlässigkeit. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Messung der Fluoreszenzlebenszeit einfach implementiert werden kann und so insbesondere beim Recycling großer Mengen von Kunststoffen eingesetzt werden kann: Die Messung der Fluoreszenzlebenszeit und deren Auswertung benötigt nur wenige Nanosekunden, so dass beispielsweise Kunststoffflakes zuverlässig, beispielsweise auf einem Förderband, mit dem Licht bestrahlt werden und das reemittierte Licht dann zur Messung der Fluoreszenzlebenszeit verwendet werden kann.

Hinsichtlich weiterer vorteilhafter Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird zur Vermeidung von Wiederholungen auf den allgemeinen Teil der Beschreibung sowie auf die beigefügten Ansprüche verwiesen.

Schließlich sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die voranstehend beschriebenen Ausführungsbeispiele der erfindungsgemäßen Vorrichtung lediglich zur Erörterung der beanspruchten Lehre dienen, diese jedoch nicht auf die Ausführungsbeispiele einschränken.

Ansprüche

1. Verfahren zur Identifizierung von Kunststoffen und/oder zumindest eines von
5 deren Additiven, wobei
zumindest eine Probe eines Kunststoffs und ggf. dessen ein oder mehreren
Additiven mit Licht zumindest einer Wellenlänge bestrahlt wird,
zumindest ein Teil des von der Probe reemittierten Lichts detektiert und analysiert
wird, und wobei anhand des Resultats der Analyse der Kunststoff und/oder
10 zumindest eines von dessen Additiven identifiziert werden,
dadurch gekennzeichnet, dass
eine Fluoreszenzabklingzeitkonstante der Eigenfluoreszenz des Kunststoffs und
ggf. dessen Additiv(en) anhand des detektierten Lichts bestimmt wird und anhand
der bestimmten Fluoreszenzabklingzeitkonstante der Kunststoff und/oder
15 zumindest eines von dessen Additiven identifiziert werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrfach
exponentiellen Fluoreszenzabklingzeitkonstanten bestimmt werden und multi-
exponentiell analysiert werden.
20
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-2, dadurch gekennzeichnet, dass
die Probe mit einer Markierung zur Identifizierung versehen ist, die mittels des
Lichts bestrahlt wird.
- 25 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass
das Licht zumindest einer Wellenlänge mittels zumindest eines Lichtpulses
bereitgestellt wird.
- 30 5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lichtpulse
mittels einer Halbleiterlichtquelle, insbesondere in Form einer Laserdiode oder
einer Leuchtdiode enthaltend Galliumnitrid, erzeugt werden.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass
das Licht mittels eines Lasers erzeugt wird.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass reemittierte Licht mittels eines oder mehrerer phasenempfindlicher Detektoren für die nachfolgende Analyse detektiert wird.

5

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, dass ein gemessenes Signal des detektierten Lichts über zumindest eine bestimmte Zeitspanne zur Bestimmung der Fluoreszenzabklingzeitkonstante integriert wird, und insbesondere gemittelt wird.

10

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das gemessene Signal über mehrere, insbesondere nicht überlappende Zeitspannen integriert wird.

15

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das gemessene Signal über zwei nicht überlappende Zeitspannen getrennt integriert wird, wobei die integrierten Signale miteinander in Relation gebracht werden und anhand dieser Relation der Kunststoff und/oder zumindest eines der Additive identifiziert werden.

20

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8-10, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest eine Zeitspanne zu einer abfallenden Flanke des gemessenen Signals korrespondiert.

25

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8-11, dadurch gekennzeichnet, dass die Lage von zumindest einer Zeitspanne vor und/oder nach einer üblichen Halbwertszeit einer Fluoreszenzlebenszeit gewählt wird.

30

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8-12, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine Zeitspanne zwischen 1ms und 15s, insbesondere zwischen 7,5s und 12,5s, vorzugsweise 10s beträgt.

14. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Fluoreszenzabklingzeitkonstante des zu detektierenden Kunststoffs und/oder

denen Additivs grob bekannt ist und die Dauer der Lichtpulse kleiner als die bekannte Fluoreszenzabklingzeitkonstante, insbesondere mindestens um den Faktor 5, vorzugsweise mindestens um den Faktor 10, gewählt wird.

- 5 15. Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Dauer der Lichtimpulse weniger als 1ms, vorzugsweise weniger als 100ns, insbesondere weniger als 10ns, vorzugsweise zwischen 5ns und 10ns, beträgt.
- 10 16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-15, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest eine Wellenlänge im Bereich zwischen 200nm und 600nm gewählt wird, insbesondere zwischen 250nm und 300nm, zwischen 375nm und 450nm und zwischen 520nm und 540nm, vorzugsweise zwischen 260nm und 270nm, zwischen 400nm und 410nm sowie zwischen 530nm und 535nm.
- 15 17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-16, dadurch gekennzeichnet, dass nachdem der Kunststoff und/oder ggf. zumindest ein Additiv identifiziert sind, mittels einer Sortiereinrichtung die identifizierten Kunststoffe zum Recyclen getrennt werden.
- 20 18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Detektionsstrahlengang des reemittierten Lichts ein optisches Gitter angeordnet wird und dass mittels des Lichts in nullter Ordnung des vom optischen Gitter gebeugten Lichts die Fluoreszenzabklingzeitkonstante bestimmt wird.
- 25 19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-18, dadurch gekennzeichnet, dass die Probe mehrfach hintereinander mit Licht der zumindest einen Wellenlänge bestrahlt wird und das entsprechende reemittierte Licht mehrfach zur Bestimmung der Fluoreszenzabklingzeitkonstante gemessen und analysiert wird.
- 30 20. Verfahren gemäß Anspruch 10 und 19, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest zwei Zeitspannen zu zeitlich verschiedenen, insbesondere aufeinanderfolgenden, Bestrahlungen der Probe mit Licht zugeordnet werden.

21. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-20, dadurch gekennzeichnet, dass die Detektion des reemittierten Lichts durch die Bestrahlung der Probe mit Licht getriggert wird.

5 22. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1-21, umfassend:

eine Lichtquelle zum Bestrahlen zumindest einer Probe des Kunststoffes mit Licht zumindest einer Wellenlänge,

10 einen Detektor zur Detektion zumindest eines Teils des von der Probe reemittierten Lichts, und

eine Analyseeinheit, umfassend zumindest einen Prozessor zur Analyse des detektierten Lichts,

15 eine Identifikationseinheit zur Identifikation des Kunststoffes und/oder zumindest eines von dessen Additiven anhand des von der Analyseeinheit bereitgestellten Resultats der Analyse

dadurch gekennzeichnet, dass

die Analyseeinheit ausgebildet ist, eine Fluoreszenzabklingzeitkonstante der Eigenfluoreszenz der Probe anhand des detektierten Lichts zu bestimmen und

20 die Identifikationseinheit ausgebildet ist, anhand der bestimmten Fluoreszenzabklingzeitkonstante der Probe den Kunststoff und/oder zumindest eines von dessen Additiven zu identifizieren.

23. Vorrichtung gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Lichtquelle eine gepulste Lichtquelle, vorzugsweise ein gepulster Laser, ist.

25

24. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 22-23, dadurch gekennzeichnet, dass der Detektor phasenempfindlich ausgebildet ist.

30 25. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 22-24, dadurch gekennzeichnet, dass ein optisches Gitter in einem Detektionsstrahlengang des reemittierten Lichts angeordnet ist, wobei der Detektor derart angeordnet ist, sodass mittels des Detektors die nullte Ordnung des vom optischen Gitter gebeugten Lichts detektierbar ist und insbesondere wobei ein Spektrometer angeordnet ist, mit

welchem die höheren Ordnungen des vom optischen Gitter gebeugten Lichts für eine spektroskopische Auswertung detektierbar ist.

5 26. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 22-25, dadurch gekennzeichnet, dass eine Sortiereinrichtung angeordnet ist, die ausgebildet ist, um identifizierte Kunststoffe von anderen Kunststoffen zu trennen.

10 27. Verwendung der Bestimmung der einfach- und/oder mehrfach exponentiellen Fluoreszenzabklingzeitkonstante zur Identifizierung von Kunststoff und/oder zumindest eines Additivs des Kunststoffs.

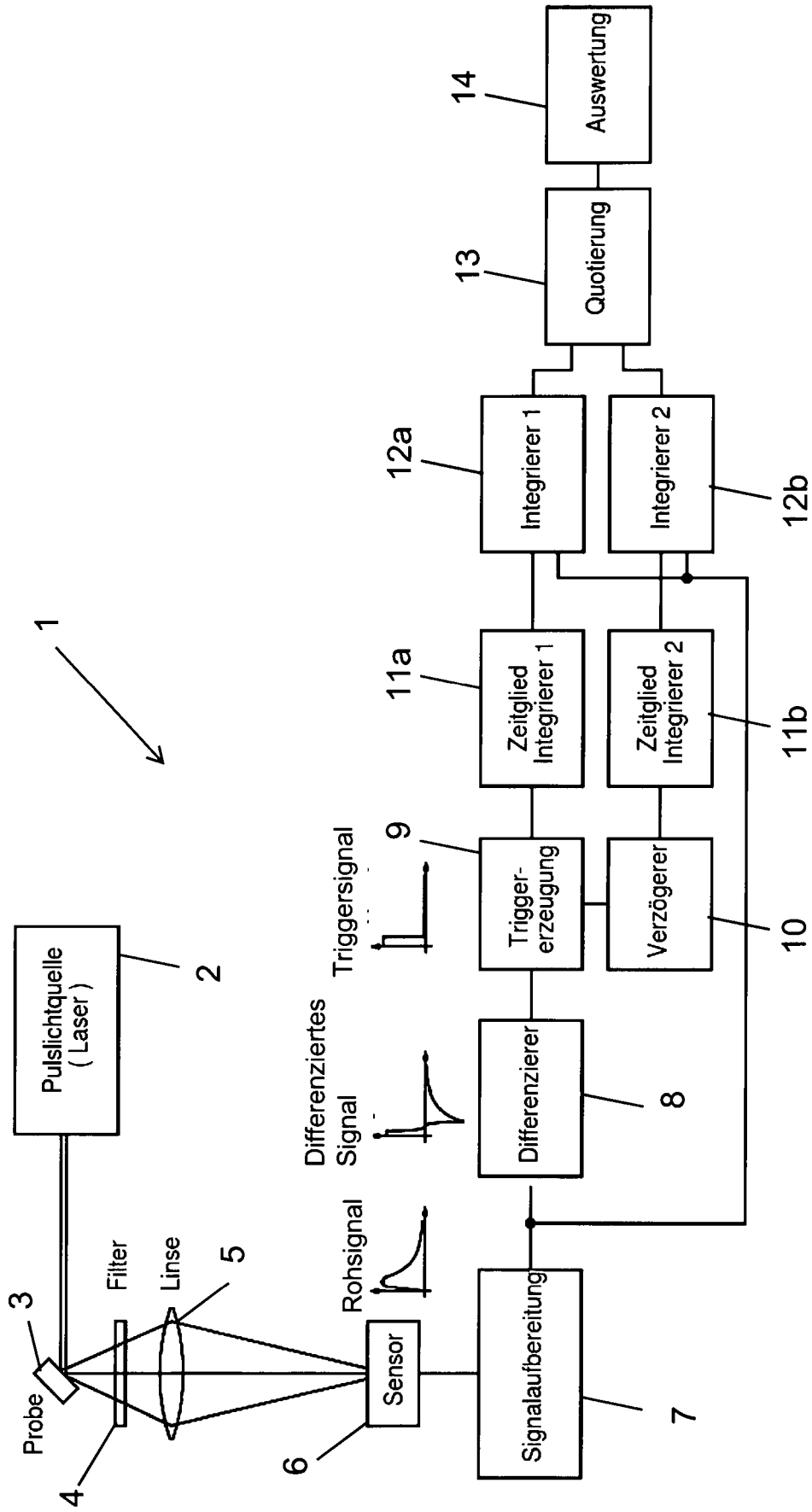


Fig. 1

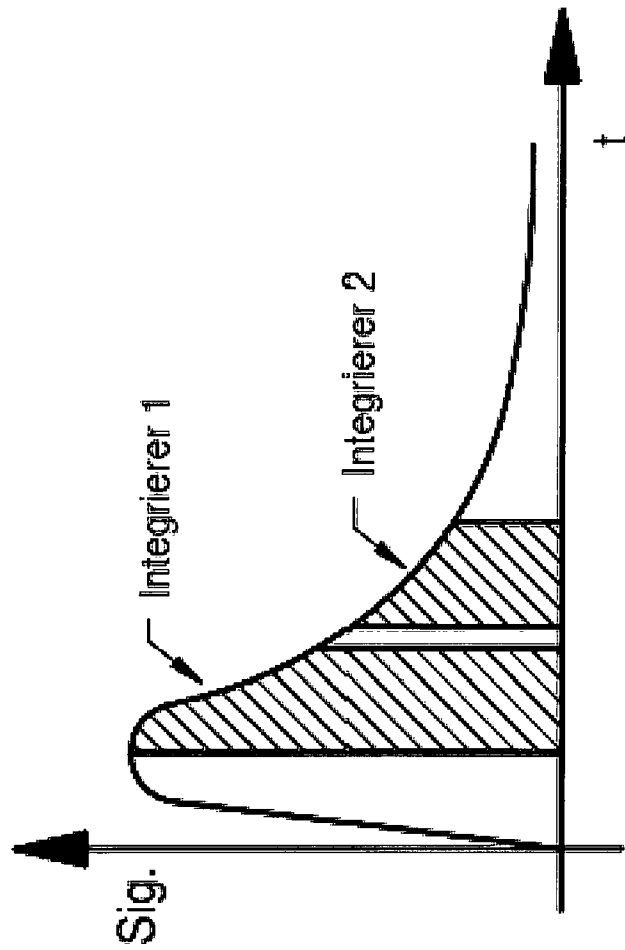


Fig. 2

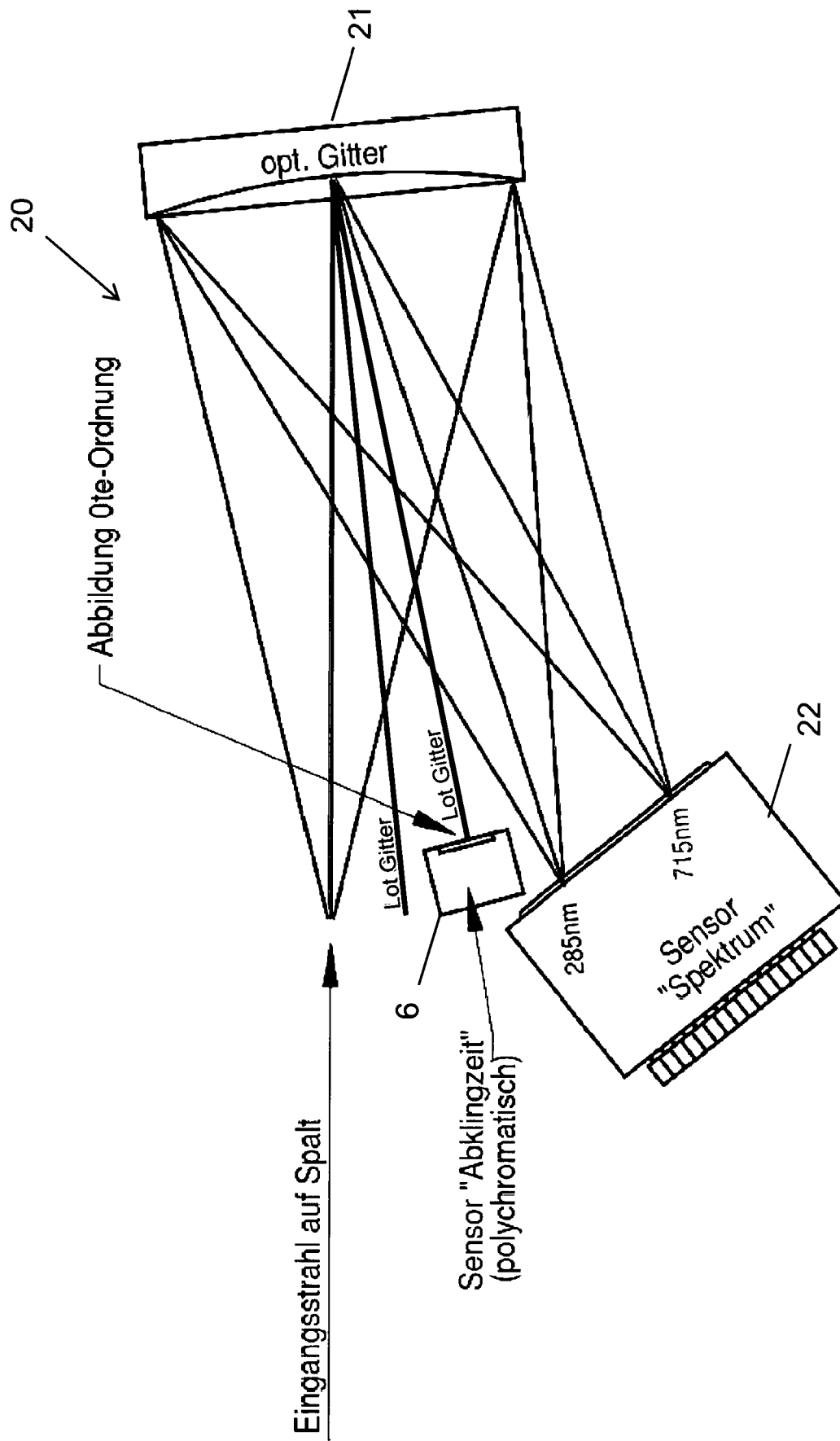


Fig. 3

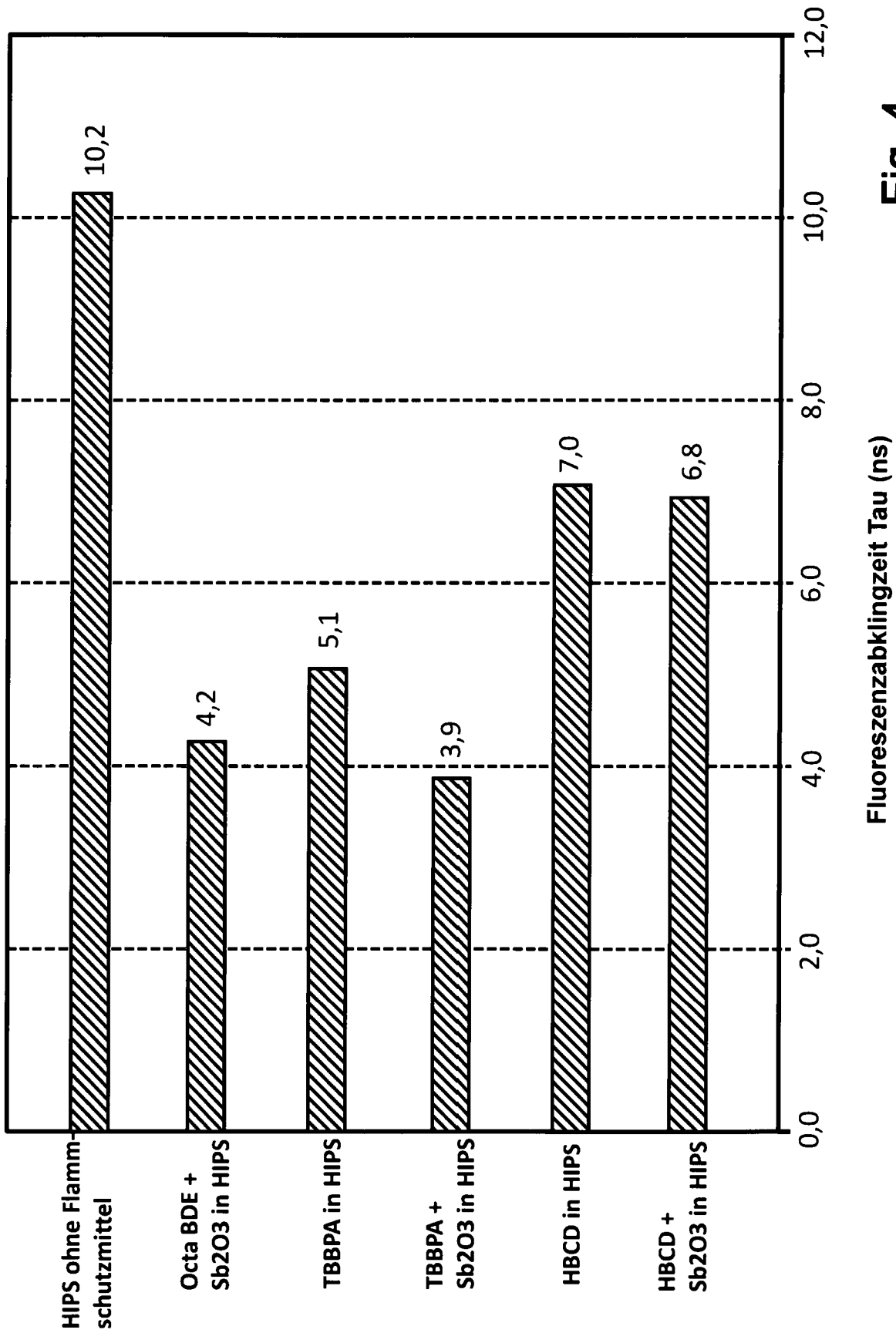


Fig. 4

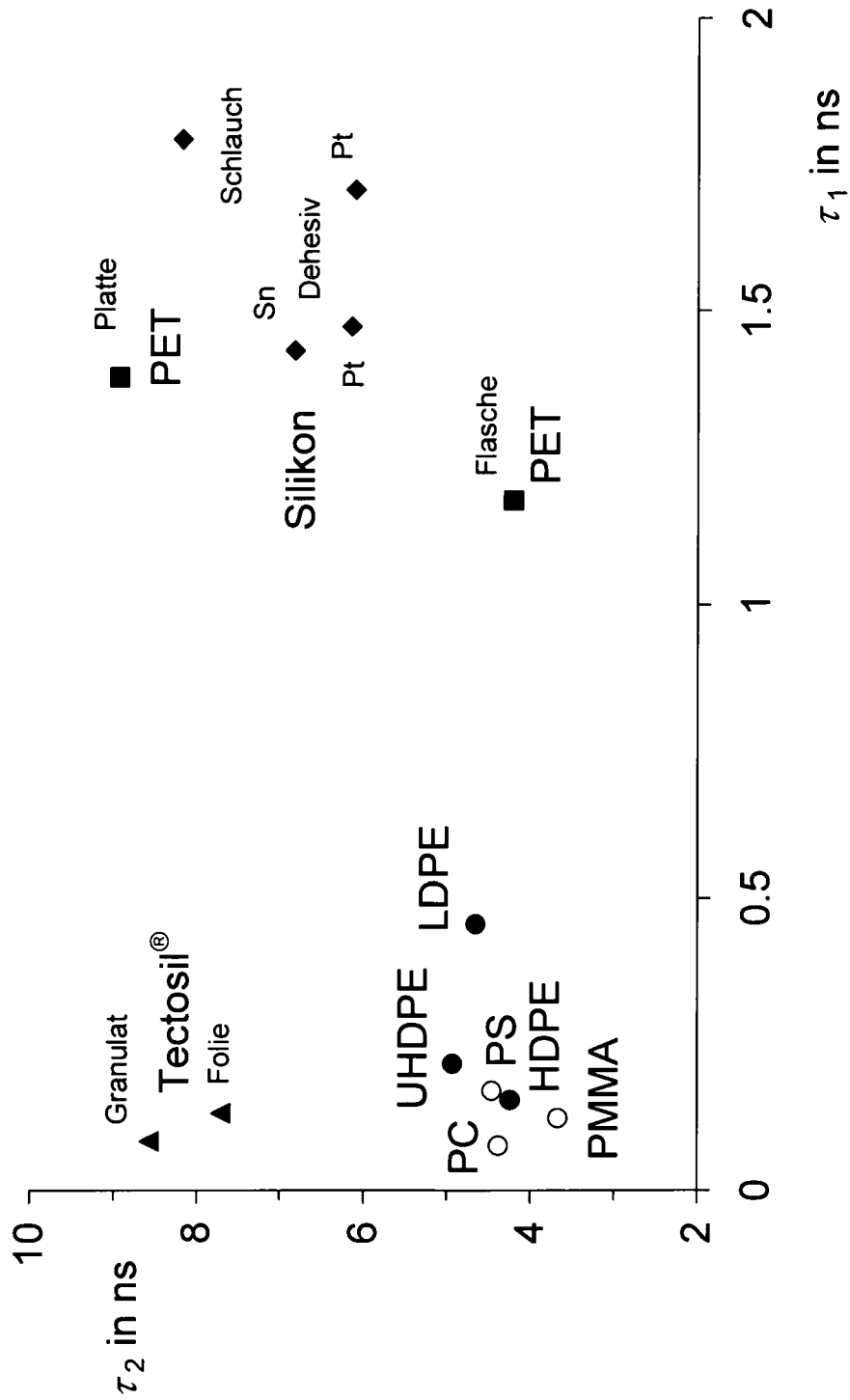


Fig. 5