

(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
28. Dezember 2017 (28.12.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/220079 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 11/77 (2006.01) **C08K 3/22** (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) **B07C 5/342** (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01) **B29B 17/02** (2006.01)
G09F 3/00 (2006.01) **G01N 21/64** (2006.01)
G07D 7/1205 (2016.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2017/100524

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Juni 2017 (21.06.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 111 347.6
21. Juni 2016 (21.06.2016) DE
10 2017 108 641.2
24. April 2017 (24.04.2017) DE

(71) Anmelder: POLYSECURE GMBH [DE/DE]; Engesser-
straße 4a, 79108 Freiburg (DE).

(72) Erfinder: MOESSLEIN, Jochen; Lise-Meitner-Straße 15,
79100 Freiburg (DE). KIRCHENBAUER, Daniel; Am
Kupferacker 10, 79283 Bollschweil (DE). KATUS, Philip;
Merzhauser Str. 8, 79100 Freiburg (DE). FAHR, Martin;
August-Bebel-Str. 53, 03130 Felixsee (DE).

(74) Anwalt: BOEHMERT & BOEHMERT ANWALTS-
PARTNERSCHAFT MBB; Hollerallee 32, 28209 Bremen
(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, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP,
KR, KW, 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, 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:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: METHOD FOR IDENTIFYING MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR IDENTIFIKATION VON MATERIALIEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for identifying and/or distinguishing materials by means of luminescence, wherein at least one new luminescent substance is introduced into the material and/or is applied to the material, and the luminescent response of the substance following excitation is analysed by means of radiation. The invention further relates to the use of the same for the identification and/or sorting and/or recycling and/or authentication and/or quality control and/or formulation control of materials.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Identifikation und/oder Unterscheidung von Materialien mittels Lumineszenz, wobei zumindest eine lumineszierende Substanz in das Material eingebracht, und/oder auf das Material aufgebracht wird und das Lumineszenzverhalten der Substanz nach Anregung mittels Strahlung analysiert wird sowie die Verwendung desselben zu Identifikation und/oder Sortierung und/oder Recycling und/oder Authentifizierung und/oder Qualitätskontrolle und/oder Rezepturkontrolle von Materialien.



WO 2017/220079 A1

Verfahren zur Identifikation von Materialien

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Identifikation und/oder Unterscheidung von Materialien mittels Lumineszenz.

Weltweit besteht der Bedarf, Kunststoffmaterialien wiederzuverwerten. Hierzu müssen die Kunststoffmaterialien identifiziert und sortenrein getrennt werden. Optische Verfahren zur Trennung von Kunststoffmaterialien sind bekannt. Ebenso sind Sortiervverfahren bekannt, welche auf der gezielten Markierung von Materialien mit lumineszierenden Substanzen beruhen. Hierbei besteht jedoch häufig das Problem, dass die Kunststoffmaterialien neben dem üblicherweise im wesentlichen organischen Kunststoffmaterial zumeist weitere Fremdstoffe enthalten, welche Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Kunststoffs wie Absorption und Fluoreszenz haben können. Solche Fremdstoffe können z.B. Pigmente, Farbstoffe oder andere Additive sein. Die Begriffe Pigment und Farbstoff sollen hierbei so verstanden werden, dass auch Substanzen umfasst sind, die jenseits des sichtbaren Spektrums mit elektromagnetischer Strahlung wechselwirken. Auch der Gebrauch der Materialien kann zu Änderungen der optischen Eigenschaften führen, z.B. durch Verschmutzung. Ferner können Materialien z.B. durch Licht, Wärme oder chemische Belastung Alterungsprozessen unterworfen sein, was zu Verfärbungen oder Trübungen führen kann. Dies führt dazu, dass sich Kunststoffmaterialien derselben chemischen Klasse (z.B. Polyethylenterephthalat (PET)) z.B. durch ihre Färbung unterscheiden können. Diese Unterschiede können dazu führen, dass Absolutmessungen von z.B. Absorption, Reflexion oder Fluoreszenz bei definierten Wellenlängen oder Wellenlängenbändern zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Eine einheitliche optische Identifikation dieser Materialien unabhängig von den enthaltenen Fremdstoffen, dem Verschmutzungsgrad, Gebrauch oder Alter wird dadurch erheblich erschwert.

Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Identifikation und/oder Unterscheidung von Materialien, vorzugsweise Kunststoffmaterialien, bereitzustellen, welches durch Eigenschaften wie Färbung, Trübung oder Verschmutzung des zu identifizierenden Materials nicht beeinträchtigt wird.

Sollen Sortiervverfahren genutzt werden, welche auf der gezielten Markierung von Materialien mit lumineszierenden Substanzen beruhen, dann erfordert die Vielfalt der zu sortierenden

Kunststoffmaterialien eine große Anzahl unterscheidbarer Marker. Viele Marker zeigen nur unter speziellen Anregungsbedingungen unverwechselbare Emissionseigenschaften. Zur Generierung einer großen Marker-Vielfalt ist daher die Möglichkeit zur Anwendung vielfältiger Anregungsregimes wichtig.

Beispielsweise existieren Lumineszenzmarker deren Lumineszenzemission eine nichtlineare Funktion der Anregungsleistung ist, wohingegen andere die Lumineszenzemission anderer Lumineszenzmarker proportional zur Anregungsleistung ist. Die Identifikation diese nicht-linearen oder linearen Zusammenhänge erfordert daher die Anwendung mehrerer unterschiedlicher Anregungsleistungen.

Ferner können Kunststoffmaterialien mit unterschiedlichen Konzentrationen eines oder mehrerer Marker versetzt werden. Durch Einsatz von Fluoreszenzmarkern in unterschiedlichen Konzentrationen können dem markierten Material unterschiedliche Emissionseigenschaften verliehen werden. Auch die Identifikation dieser unterschiedlichen Emissionseigenschaften erfordert jeweils spezielle Anregungsbedingungen und damit vielfältige unterschiedliche Anregungsregimes.

Vorteilhaft ist daher auch ein Verfahren zur Identifikation und/oder Unterscheidung von Materialien, vorzugsweise Kunststoffmaterialien, welches eine breite Modulation der Anregungsbedingungen ermöglicht.

Zur Identifikation der unterschiedlichen Marker muss die Möglichkeit bestehen, das Lumineszenzverhalten im Hinblick auf verschiedenste Eigenschaften zu analysieren. Zu diesen Eigenschaften zählen z.B. das Emissionsverhalten über die Zeit und das spektrale Emissionsverhalten.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Identifikation und/oder Unterscheidung von Materialien mittels Lumineszenz, wobei zumindest eine lumineszierende Substanz in das Material eingebracht und/oder auf das Material aufgebracht wird und das Lumineszenzverhalten der Substanz nach und/oder während Anregung mittels Strahlung analysiert wird.

Hierbei ist bevorzugt, dass das Lumineszenzverhalten das Lumineszenzemissionsverhalten über die Zeit ist.

Ebenfalls ist bevorzugt, dass die Lumineszenzemission zeitlich aufgelöst wird.

Ferner ist vorgesehen, dass nach einem oder mehreren Zeitintervallen die Intensität für eine oder mehrere Emissionswellenlänge(n) bestimmt wird und aus den Emissionsintensitäten für identische Emissionswellenlängen oder verschiedene Emissionswellenlängen Intensitätsverhältnisse gebildet werden.

Vorzugsweise vorgesehen ist, dass eine Abklingkonstante für eine oder mehrere Emissions-Wellenlängen bestimmt wird.

Bevorzugt ist, dass ein Intensitätsprofil des gesamten Emissionsspektrums über die Zeit bestimmt wird.

Ebenso bevorzugt ist, dass die Lumineszenzemission über einen festgelegten Zeitraum integriert wird.

Weiterhin ist vorgesehen, dass das Lumineszenzverhalten ein spektrales Emissionsverhalten ist.

Vorgesehen ist, dass das Emissionsverhalten spektral aufgelöst wird.

Bevorzugt ist, dass eine An- und/oder Abwesenheit spezifischer Emissions-Wellenlängen bestimmt wird.

Weiter bevorzugt ist, dass eine absolute Intensität spezifischer Emissions-Wellenlängen bestimmt wird.

Ferner ist bevorzugt, dass ein Intensitätsverhältnis zwischen spezifischen Emissions-Wellenlängen und/oder Wellenlängenbereichen bestimmt wird.

Vorgesehen ist, dass ein Emissionsspektrum bestimmt wird.

Ebenfalls ist vorgesehen, dass das Emissionsverhalten spektral integriert wird.

Besonders bevorzugt ist vorgesehen, dass die Anregung der Lumineszenz zeitlich und/oder spektral und/oder durch Bestrahlungsintensität moduliert wird.

Bevorzugt ist, dass die Anregung zeitlich moduliert wird über eine Dauer einer Einzelanregung und/oder Dauer der Pulse bei mehrfach gepulster Anregung und/oder Dauer der Intervallpausen zwischen Pulsen und/oder Anzahl der Pulse.

Vorgesehen ist, dass die Anregung spektral moduliert wird über die Lage des Anregungswellenlängenmaximums und/oder die Breite der Anregungswellenlängen und/oder die Anzahl der Anregungswellenlängen.

Ebenfalls ist vorgesehen, dass die Bestrahlungsintensität moduliert wird über die Leistung der Bestrahlungsquelle und/oder den Einsatz optischer Filter.

Ferner ist bevorzugt, dass das gemessene Lumineszenzverhalten mit den Anregungseigenschaften verknüpft wird und einem Material zugeordnet wird.

Es ist bevorzugt, dass das gemessene Lumineszenzverhalten mit den Anregungseigenschaften zu einem mathematischen Bewertungskriterium verknüpft wird.

Ebenfalls ist bevorzugt, dass das ermittelte mathematischen Bewertungskriterium mit in einer Datenbank hinterlegten mathematischen Bewertungskriterien abgeglichen wird.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist eine Verwendung zur Identifikation und/oder Sortierung und/oder Recycling und/oder Authentifizierung und/oder Qualitätskontrolle und/oder Rezepturkontrolle von Materialien

Weiter bevorzugt ist ein Verfahren, wobei die lumineszierende Substanz ausgewählt ist aus der Gruppe der fluoreszierenden Materialien und/oder phosphoreszierenden Materialien und/oder Upconvertern und/oder Downconvertern und/oder Materialien, welche nach Anregung eine Anregungswellenlänge reemittieren.

Auch ist ein Verfahren bevorzugt, wobei die Bestimmung der Lumineszenzeigenschaften im UV und/oder VIS und/oder IR durchgeführt wird.

In einer weiteren Ausführungsform kann vorgesehen sein, dass das Verfahren zur Identifikation und/oder Unterscheidung von Materialien durchgeführt wird, wenn die Materialien in Bewegung sind. Beispielsweise ist denkbar, zu identifizierende und/oder zu unterscheidende Materialien in ein Führungsrohr, das in im Wesentlichen aufrechter Position gehalten ist, einzubringen und die Materialien während des Fallens durch im Führungsrohr angeordnete Detektoren zu analysieren. Eine Bewegung der zu untersuchenden Materialien kann auch durch Auflegen der Materialien auf ein Förderband oder dergleichen erreicht werden. Wird das erfindungsgemäße Verfahren unter Einsatz bewegter Materialien durchgeführt, kann sowohl eine Strahlungsanregung der lumineszierenden Substanz als auch eine Analyse des Lumineszenzverhaltens dieser Substanz unter Bewegung der Materialien erfolgen.

In einer weiteren Ausführungsform ist es bevorzugt vorgesehen, die Bewegung der zu untersuchenden Materialien für die Analyse, d.h. zur Anregung und/oder Detektion, zu stoppen. Diese kurze Unterbrechung der Bewegung der zu untersuchenden Materialien kann beispielsweise durch einen, vorzugsweise kurzen, Halt des Förderbandes erreicht werden. Im Gegensatz zu Absolutmessungen wurde überraschend festgestellt, dass Relativmessungen optischer Eigenschaften, z.B. die Analyse des zeitlichen Verhaltens einer Lumineszenzemission, unempfindlich gegenüber Störgrößen wie z.B. Additiven oder aufgelagerten Verschmutzungen, sind. Eine Identifikation von Materialien unter Ausnutzung relativer Lumineszenzeigenschaften wird daher durch die inhärenten im Wesentlichen optischen Eigenschaften des zu identifizierenden Materials nicht beeinflusst.

Die Lumineszenzeigenschaften können bzw. das Lumineszenzverhalten kann auf lumineszierenden Substanzen aus der Gruppe der fluoreszierenden Materialien und/oder

phosphoreszierenden Materialien und/oder Upconvertern und/oder Downconvertern und/oder Materialien, welche nach Anregung eine Anregungswellenlänge reemittieren, beruhen. Unter Lumineszenz wird die Emission elektromagnetischer Strahlung nach Eintrag von Energie verstanden. Dabei ist bevorzugt, dass der Energieeintrag über Photonen erfolgt, die beobachtete Lumineszenz somit Photolumineszenz ist. Die Photolumineszenz kann im UV und/oder VIS und/oder IR auftreten. Upconverter sind lumineszierende Substanzen, die nach Anregung Photonen emittieren, deren Wellenlänge kürzer ist als die Wellenlänge der Anregungsphotonen. Downconverter sind lumineszierende Substanzen, die nach Anregung Photonen emittieren, deren Wellenlänge länger ist als die Wellenlänge der Anregungsphotonen.

Bei lumineszierende Substanzen die aus einem anorganischen Wirtsgitter dotiert mit zwei verschiedenen Ionentypen bestehen, kann die Intensität der Lumineszenzemission eine nichtlineare Funktion der Anregungsleistung sein. Dahingegen kann die Intensität der Lumineszenzemission von lumineszierende Substanzen, die aus einem anorganischen Wirtsgitter, welches lediglich mit einer Ionenart dotiert ist, proportional zur Anregungsleistung sein.

Als Up- oder Downconverter können beispielsweise Materialien gemäß der Patentanmeldung DE102014105846A1 eingesetzt werden.

Eine Ausführungsform zeichnet sich dadurch aus, dass zur Identifikation des Materials ein Lumineszenzemissionsverhalten über die Zeit bestimmt wird.

Hierunter ist zu verstehen, dass nach dem Ende oder während der Anregung die Emission der Lumineszenz in einem festgelegten Zeitraum messtechnisch erfasst wird. Die messtechnische Erfassung kann in dem Zeitintervall nach erfolgter Anregung der Lumineszenz einmal oder mehrfach hintereinander durchgeführt werden. Hierbei kann zwischen dem Ende der Anregung und dem Beginn der ersten Messung eine festgelegte Totzeit vorgesehen sein. Die Dauer der Einzelmessungen und damit die Zeit, in der die absolute Lumineszenzintensität integriert wird, kann identisch oder verschieden sein. Die Dauer einer Einzelmessung beträgt $1\mu\text{s}$ - 10ms , bevorzugt $10\mu\text{s}$ - 1ms , noch bevorzugter $50\mu\text{s}$ - $500\mu\text{s}$. Dieses Verfahren eröffnet mehrere Optionen:

Nach der Anregung kann die Lumineszenzintensität für eine Emissionswellenlänge oder einen Wellenlängenbereich nach in festgelegten Zeitintervallen mehrfach bestimmt werden. Aus den erhaltenen absoluten Intensitäten können Intensitätsverhältnisse gebildet werden. Dies kann auch für mehrere Emissionswellenlängen oder Wellenlängenbereiche durchgeführt werden, wodurch diese Intensitätsverhältnisse für mehrere Emissionswellenlängen oder Wellenlängenbereiche gebildet werden können. Ebenso können Intensitätsverhältnisse basierend auf den Emissionsintensitäten verschiedener Wellenlängen oder Wellenlängenbereiche gebildet werden.

Auch ist bevorzugt, dass die Abklingkonstante für eine oder mehrere Emissions-Wellenlängen oder Wellenlängenbereiche bestimmt wird. Unter der Abklingkonstante wird die Zeitspanne verstanden, in der die Ausgangsintensität der Emission auf das $1/e$ -fache abfällt.

Auch ist bevorzugt, dass das Intensitätsprofil des gesamten Emissionsspektrums über die Zeit bestimmt wird. Die nach verschiedenen Zeiten erhaltenen Emissionsspektren können relativ miteinander verrechnet werden.

Auch wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, mehrere Anregungen gefolgt von Messungen mit verschieden langen Integrationszeiten zur Bestimmung der Fluoreszenzintensität zu verwenden. Aus den erhaltenen Emissionsintensitäten können Intensitätsverhältnisse bestimmt werden. Dies kann für eine oder mehrere Emissionswellenlängen oder Wellenlängenbereiche, in spektraler Auflösung oder spektral integriert erfolgen.

Die absolute Lumineszenzintensität kann nach oder während der erfolgten Anregung auch nur einmal erfasst werden. Dies kann bei einer oder mehreren definierten Wellenlängen oder Wellenlängenbereichen in spektraler Auflösung erfolgen.

Hierbei wird vorgeschlagen, Intensitätsverhältnisse basierend auf den absoluten Emissionsintensitäten verschiedener Wellenlängen oder Wellenlängenbereiche zu bestimmen.

Gegebenenfalls kann zur Identifikation von Materialien auf eine Bestimmung relativer Lumineszenzeigenschaften verzichtet werden. Dies kommt in Frage, wenn die optischen Eigenschaften des Materials definiert und homogen sind, die optischen Eigenschaften des

Materials nicht mit den Anregungs- und Emissionswellenlängen der lumineszierenden Materialmarker interferieren, oder eine Beeinträchtigung der Lumineszenzeigenschaften durch Alterung, Gebrauch oder Verschmutzung ausgeschlossen werden kann.

Auch ist bevorzugt, dass die An- und/oder Abwesenheit spezifischer Emissions-Wellenlängen oder Wellenlängenbereiche bestimmt wird.

Ferner ist bevorzugt, dass die absolute Intensität spezifischer Emissions-Wellenlängen oder Wellenlängenbereiche bestimmt wird.

Eine weitere Ausführungsform zeichnet sich dadurch aus, dass die Intensität der Lumineszenzemission über das gesamte Spektrum integriert wird. Dies ist vorteilhaft, wenn eine Unterscheidung verschiedener Marker basierend auf deren verschiedenen Emissionseigenschaften nicht notwendig ist und/oder extrem schwache Emissionssignale ausgewertet werden müssen.

Zur Detektion der Lumineszenzeigenschaften können verschiedene Detektoren wie Schwarzweiß-Kameras, Farb-Kameras, Photomultiplier, Spektrometer, Fotozellen, Fotodioden, Fototransistoren alleine oder in Kombination zum Einsatz kommen. In den Detektionseinrichtungen können optische Filter wie z.B. Langpass/Kurzpass/Bandpass-Filter zum Einsatz kommen.

Besonders vorteilhaft ist ein Verfahren, wobei die Anregung der Lumineszenz zeitlich und/oder spektral und/oder durch Bestrahlungsintensität moduliert wird.

Eine bevorzugte Ausführungsform zeichnet sich dadurch aus, dass die Modulation der Anregung zeitlich durch Variation der Dauer einer Einzelanregung und/oder Variation der Dauer von Anregungspulsen bei mehrfacher Anregung und/oder durch Variation der Dauer der Pausen zwischen Anregungspulsen bei mehrfacher Anregung und/oder durch Variation der Anzahl der Pulse bei mehrfacher Anregung erfolgt.

Bei mehrfacher Anregung beträgt die Anzahl der Pulse vorteilhaft 2-10, bevorzugt 2-5. Die Dauer der Anregung beträgt 1 μ s-100ms, 1 μ s-5ms, 10 μ s-1ms, noch bevorzugter 20 μ s-500 μ s.

Die Anregungsdauer kann bei Einsatz von Femtosekundenlasern auch im Femtosekunden-Bereich liegen.

Eine gepulste Anregung kann auch durch die Bewegung des zu identifizierenden Materials unter einer oder mehreren kontinuierlichen Lichtquellen dargestellt werden, z.B. durch Transport mittels eines Förderbandes. Durch Variation der Transportgeschwindigkeit kann eine Variation der Bestrahlungsdauer erreicht werden.

Ferner kann vorgesehen sein, die Größe einer Anregungszone zu modulieren. Wird das zu identifizierende Material kontinuierlich mit einer festgelegten Geschwindigkeit durch eine Anregungszone transportiert, z.B. eine Laserlinie, dann kann durch Variation der Breite der Laserlinie eine Variation der Aufenthaltsdauer des Materials in der Anregungszone und damit eine Variation der Bestrahlungsdauer erreicht werden.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform zeichnet sich dadurch aus, dass die Modulation der Anregung spektral durch Variation der Lage des Anregungswellenlängenmaximums bzw. der Anregungswellenlängenmaxima und/oder durch Variation der Breite der Anregungswellenlänge bzw. der Anregungswellenlängen und/oder durch Variation der Anzahl der Anregungswellenlängen erfolgt.

Bei Anregung mit definierten Anregungswellenlängen beträgt die Halbwertsbreite bevorzugt 20nm, bevorzugt 10nm, noch bevorzugter 5nm. Bei Anregung mit Wellenlängenbereichen kann die Halbwertsbreite 200nm, bevorzugt 100nm, noch bevorzugter 50nm betragen. Die Anzahl der Anregungswellenlängen und Wellenlängenbereiche kann 10, bevorzugt 5, noch bevorzugter 2 sein.

Eine weitere Ausführungsform zeichnet sich dadurch aus, dass die Modulation der Anregungsintensität durch Variation der Leistung der Bestrahlungsquelle und/oder durch die Variation optischer Filter zwischen Anregungsquelle und Material erfolgt. Die Anregungsintensität kann 0,01-1W/mm² betragen, bevorzugt 0,1W/mm²-0,5W/mm², ebenso bevorzugt 0,0001-1 W/mm².

Zur Anregung der Lumineszenz können breit- und/oder schmalbandige Quellen wie z.B. Laser, Laserdioden, lichtemittierende Dioden (LEDs), Xenonlampen, Halogenlampen einzeln oder in Kombination zur Anwendung kommen. Die Anregungsquellen können einzeln aktiviert oder gleichzeitig oder sequentiell in unterschiedlichen Kombinationen aktiviert werden. In den Anregungseinrichtungen können optische Filter wie Langpass/Kurzpass/Bandpass-Filter zum Einsatz kommen. Ferner kann eine Variation der Öffnungsweite der Anregungsquellen vorgesehen sein, um die Größe einer Anregungszone, durch welche zu identifizierendes Material transportiert wird, zu modulieren. Die Anregungszone kann auch dadurch moduliert werden, dass mehrere Anregungsquellen sequentiell hintereinander angeordnet werden und die Anzahl der aktivierten Anregungsquellen in dieser Anordnung variiert wird.

Zur Identifikation der Materialien gemäß den vorgestellten Verfahren muss eine Zuordnung zwischen den angewandten Anregungsregimes bzw. gemessenen Emissionseigenschaften einerseits und den markierten Materialien andererseits hergestellt werden.

Dabei ist bevorzugt, dass Anregungsregimes und/oder Emissionseigenschaften zu einem mathematischen Bewertungskriterium verknüpft werden. Durch experimentelle Bestimmung kann für jedes, einen bestimmten Marker enthaltendes Material, ein mathematisches Soll-Bewertungskriterium bestimmt und in einer Datenbank hinterlegt werden. Bei Durchführung der Identifikation werden die erhaltenen Bewertungskriterien mit den in der Datenbank zuvor hinterlegten Bewertungskriterien abgeglichen und auf diese Weise eine Identifikation ermöglicht.

Die erfindungsgemäßen Verfahren können zur Identifikation und/oder Sortierung und/oder Recycling und/oder Authentifizierung und/oder Qualitätskontrolle und/oder Rezepturkontrolle von Materialien genutzt werden.

Im Folgenden soll die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf konkrete Ausführungsbeispiele weiter erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

Zwei Sorten PVC-Material, die mit zwei unterschiedlichen lumineszierenden Substanzen markiert waren, wurden in einer Testanlage, die einen Recyclingvorgang simuliert, verwendet. Bei den Lumineszenzmarkern handelte es sich um $\text{Gd}_{1,798}\text{Yb}_{0,2}\text{Ho}_{0,002}\text{O}_3$ und $\text{Y}_{1,8992}\text{Yb}_{0,1}\text{Ho}_{0,0008}\text{O}_3$. Die Lumineszenzmarker unterscheiden sich in der Abklingkonstante der Lumineszenz. Das gesamte Material wurde zunächst mittels einer Hammermühle grob zerkleinert, um Teilchengrößen von etwa 0,2 bis 2,0 cm zu erhalten.

Nach der Zerkleinerung wurde das Mahlgut in einer Sortiermaschine durch eine Laserlinie transportiert, wodurch die eingebrachten Lumineszenzmarker angeregt wurden. Die Anregung erfolgte bei 980nm. Die Bestrahlungszeit betrug 1ms. Ein optisches Detektionssystem analysierte und identifizierte die Abklingkonstanten der Lumineszenz jedes Materialteilchens. Basierend auf der Abklingkonstante als Sortierkriterium wurden Ausblasdüsen angesteuert und die Materialteilchen entsprechend der ihnen zugewiesenen Abklingkonstante in verschiedene Behälter sortiert. Die Sortierung der Materialteilchen erfolgte durch Ausblasdüsen, die bereits in üblichen Sortieranlagen vorhanden sind.

Ausführungsbeispiel 2

Zwei Objekt-Sorten, im vorliegenden Fall zwei verschiedene Sorten Kunststoffbehälter, die mit zwei unterschiedlichen lumineszierenden Substanzen markiert waren, wurden in einer Testanlage, die einen Recyclingvorgang simuliert, verwendet. Bei den Lumineszenz Markern handelte es sich um $\text{Gd}_{1,82}\text{Yb}_{0,18}\text{O}_3$ (M1) und $\text{Gd}_{1,51}\text{Yb}_{0,49}\text{O}_3$ (M2). Die Lumineszenz Marker unterschieden sich in der Abklingkonstante der Lumineszenz.

Die Objekte wurden in einer Sortiermaschine durch eine Laserlinie transportiert, wodurch die eingebrachten Lumineszenz Marker angeregt wurden. Die Anregung erfolgte bei 980nm. Die Bestrahlungszeit betrug 500 μs . Ein optisches Detektionssystem analysierte und identifizierte die Abklingkonstanten der Lumineszenz jedes Objekts. Basierend auf der Abklingkonstante als Sortierkriterium wurden die Objekte entsprechend der ihnen zugewiesenen Abklingkonstante in verschiedene Behälter sortiert. Die Sortierung der Objekte erfolgte durch Vorrichtungen, die bereits in üblichen Sortieranlagen vorhanden sind.

Ausführungsbeispiel 3

Zwei Sorten PVC-Material, die mit zwei unterschiedlichen lumineszierenden Substanzen markiert waren, wurden in einer Testanlage, die einen Recyclingvorgang simuliert, verwendet. Bei den Lumineszenz Markern handelte es sich um $\text{Gd}_{1,82} \text{Yb}_{0,18} \text{O}_3$ (M1) und $\text{Gd}_{1,51} \text{Yb}_{0,49} \text{O}_3$ (M2). Die Lumineszenz von Marker M2 klingt schneller ab als die Lumineszenz von Marker M1.

Nach Zerkleinerung der Materialien wurde das Mahlgut in einer Sortiermaschine durch eine Laserlinie transportiert, wodurch die eingebrachten Lumineszenz Marker angeregt wurden. Die Anregung erfolgte bei 980nm. Die Bestrahlungszeit betrug 500µs. Ein optisches Detektionssystem detektierte die Intensität der Lumineszenz Emission I jedes Materialteilchens bei derselben Emissionswellenlänge zu zwei aufeinanderfolgenden Zeitpunkten t_1 und t_2 und bestimmte Intensitätsverhältnisse I_{t1}/I_{t2} . Da M2 schneller abklingt als M1 war das Intensitätsverhältnis für M2 größer als das Intensitätsverhältnis für M1. Basierend auf dem Intensitätsverhältnis als Sortierkriterium wurden Ausblasdüsen angesteuert und die Materialteilchen entsprechend des ihnen zugewiesenen Intensitätsverhältnisses in verschiedene Behälter sortiert. Die Sortierung der Materialteilchen erfolgte durch Ausblasdüsen, die bereits in üblichen Sortieranlagen vorhanden sind.

Ausführungsbeispiel 4

Ein Leuchtstoff basierend auf Gadoliniumoxysulfid, dotiert mit Erbium und Ytterbium (M3) wurden thermisch für etwa 60 Minuten bei etwa 1650°C behandelt. Hierdurch wurde der modifizierte Leuchtstoff M4 erhalten. Durch die thermische Behandlung änderte sich das Verhältnis zwischen der Lumineszenzintensität im roten Spektralbereich und der Lumineszenzintensität im grünen Spektralbereich ($I_{\lambda_{\text{ROT}}}/I_{\lambda_{\text{GRÜN}}}$). $I_{\lambda_{\text{ROT}}}/I_{\lambda_{\text{GRÜN}}}$ von M4 ist größer als $I_{\lambda_{\text{ROT}}}/I_{\lambda_{\text{GRÜN}}}$ von M3.

Zwei Sorten PVC-Material, wobei eine Sorte mit M3 und die andere Sorte mit M4 markiert war, wurden in einer Testanlage, die einen Recyclingvorgang simuliert, verwendet. Nach Zerkleinerung der Materialien wurde das Mahlgut in einer Sortiermaschine durch eine Laserlinie transportiert, wodurch die eingebrachten Lumineszenzmarker angeregt wurden. Ein

optisches Detektionssystem detektierte die Intensität der Lumineszenzemission I jedes Materialteilchens im roten und grünen Spektralbereich und bestimmte das Intensitätsverhältnis $I_{\lambda_{\text{ROT}}}/I_{\lambda_{\text{GRÜN}}}$. Basierend auf dem Intensitätsverhältnis als Sortierkriterium wurden Ausblasdüsen angesteuert und die Materialteilchen entsprechend des ihnen zugewiesenen Intensitätsverhältnisses in verschiedene Behälter sortiert. Die Sortierung der Materialteilchen erfolgte durch Ausblasdüsen, die bereits in üblichen Sortieranlagen vorhanden sind.

Ausführungsbeispiel 5

Drei Sorten PVC-Material, von denen zwei Sorten mit unterschiedlichen lumineszierenden Substanzen markiert waren und eine Sorte nicht markiert war, wurden in einer Testanlage, die einen Recyclingvorgang simuliert, verwendet. Bei den Lumineszenz Markern handelte es sich um $\text{Gd}_{1,82}\text{Yb}_{0,18}\text{O}_3$ (M1) und $\text{Gd}_{1,51}\text{Yb}_{0,49}\text{O}_3$ (M2).

Nach Zerkleinerung der Materialien wurde das Mahlgut in einer Sortiermaschine durch eine Laserlinie transportiert, wodurch die eingebrachten Lumineszenz Marker angeregt wurden. Die Anregung erfolgte bei 980nm. Ein optisches Detektionssystem detektierte die Intensität der Lumineszenz Emission jedes Materialteilchens. Basierend auf der Intensität der Lumineszenz Emission als Sortierkriterium wurden Ausblasdüsen angesteuert und die Materialteilchen entsprechend der ihnen zugewiesenen Schwellenwert Intensität in verschiedene Behälter sortiert. Die Sortierung der Materialteilchen erfolgte durch Ausblasdüsen, die bereits in üblichen Sortieranlagen vorhanden sind. Bei einer Bestrahlungszeit von 350µs lag nur die Lumineszenz Intensität von M1 über der als Sortierkriterium festgelegten Schwellenwert Intensität. Aussortiert wurde daher nur die mit M1 markierte Sorte. Bei einer Bestrahlungszeit von 500µs lag die Lumineszenz Intensität von M1 und M2 über der als Sortierkriterium festgelegten Schwellenwert Intensität. Aussortiert wurden daher sowohl die mit M1 markierte, als auch die mit M2 markierte Sorte. Werden die Bestrahlungszeiten von 350 und 500µs in einem mehrstufigen Sortierprozess sequentiell eingesetzt, kann im ersten Schritt die mit M1 markierte Sorte und im zweiten Schritt die mit M2 markierte Sorte aussortiert werden.

Ausführungsbeispiel 6

Drei Sorten PVC-Material, von denen zwei Sorten mit unterschiedlichen lumineszierenden Substanzen markiert waren und eine Sorte nicht markiert war, wurden in einer Testanlage, die einen Recyclingvorgang simuliert, verwendet. Bei den Lumineszenz Markern handelte es sich um $Gd_{1,82} Yb_{0,18} O_3$ (M1) und 2,5-Bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophene (M5). M1 wurde durch Bestrahlung mit IR-Licht zur Lumineszenz angeregt, während M5 durch UV-Licht zur Lumineszenz angeregt wurde.

Nach Zerkleinerung der Materialien wurde das Mahlgut in einer Sortiermaschine durch eine Laserlinie transportiert, wodurch die eingebrachten Lumineszenz Marker angeregt wurden. Die Anregung von M1 erfolgte bei 980nm, die Anregung von M5 bei 365nm. Ein optisches Detektionssystem detektierte die Intensität der Lumineszenz Emission jedes Materialteilchens. Basierend auf der Intensität der Lumineszenz Emission als Sortierkriterium wurden Ausblasdüsen angesteuert und die Materialteilchen entsprechend der ihnen zugewiesenen Schwellenwert Intensität in verschiedene Behälter sortiert. Die Sortierung der Materialteilchen erfolgte durch Ausblasdüsen, die bereits in üblichen Sortieranlagen vorhanden sind. Erfolgte die Anregung bei 980nm, dann lag nur die Lumineszenz Intensität von M1 über der als Sortierkriterium festgelegten Schwellenwert Intensität. Aussortiert wurde daher nur die mit M1 markierte Sorte. Erfolgte die Anregung bei 365nm, dann lag nur die Lumineszenz Intensität von M5 über der als Sortierkriterium festgelegten Schwellenwert Intensität. Aussortiert wurde daher nur die mit M5 markierte Sorte. Werden beide Anregungswellenlängen gleichzeitig verwendet, dann können die mit M1 und M5 markierten Sorten gleichzeitig aussortiert werden. Werden die verschiedenen Anregungswellenlängen in einem mehrstufigen Sortierprozess sequentiell eingesetzt, kann in einer Sortierstufe die mit M1 markierte Sorte und in der anderen Sortierstufe die mit M2 markierte Sorte aussortiert werden.

Ausführungsbeispiel 7

Drei Sorten PVC-Material, von denen zwei Sorten mit unterschiedlichen Konzentrationen einer lumineszierenden Substanz markiert waren und eine Sorte nicht markiert war, wurden in einer Testanlage, die einen Recyclingvorgang simuliert, verwendet. Bei dem Lumineszenz

Markern handelt es sich um $\text{Gd}_{1,82} \text{Yb}_{0,18} \text{O}_3$ (M1). Die Anregung von M1 erfolgte bei 980nm. Bei gleicher Anregungswellenlänge erfordert die Lumineszenz Anregung des Materials mit der höheren M1-Konzentration eine geringere Anregungsenergie als die Lumineszenz Anregung des Materials mit der geringeren M1-Konzentration.

Nach Zerkleinerung der Materialien wurde das Mahlgut in einer Sortiermaschine durch eine Laserlinie transportiert, wodurch die eingebrachten Lumineszenz Marker angeregt wurden. Ein optisches Detektionssystem detektierte die Intensität der Lumineszenz Emission jedes Materialteilchens. Basierend auf der Intensität der Lumineszenz Emission als Sortierkriterium wurden Ausblasdüsen angesteuert und die Materialteilchen entsprechend der ihnen zugewiesenen Schwellenwert Intensität in verschiedene Behälter sortiert. Die Sortierung der Materialteilchen erfolgte durch Ausblasdüsen, die bereits in üblichen Sortieranlagen vorhanden sind. Betrug die Leistung der Bestrahlungsquelle $0,1 \text{ W/mm}^2$, dann lag nur die Lumineszenz Intensität des Materials mit der höheren Konzentration von M1 über der als Sortierkriterium festgelegten Schwellenwert Intensität. Aussortiert wurde daher nur die mit der höheren M1-Konzentration markierte Sorte. Bei einer Leistung von $0,5 \text{ W/mm}^2$ lag die Lumineszenz Intensität beider markierter Material-Sorten über der als Sortierkriterium festgelegten Schwellenwert Intensität. Aussortiert wurden daher sowohl die mit einer hohen M1-Konzentration markierte, als auch die mit einer geringeren M1-Konzentration markierte Sorte. Werden die Leistungen von $0,1 \text{ W/mm}^2$ und $0,5 \text{ W/mm}^2$ in einem mehrstufigen Sortierprozess sequentiell eingesetzt, kann im ersten Schritt die mit einer hohen M1-Konzentration markierte Sorte und im zweiten Schritt die mit einer geringeren M1-Konzentration markierte Sorte aussortiert werden.

Ausführungsbeispiel 8

Drei Sorten PVC-Material, die mit unterschiedlichen lumineszierenden Substanzen markiert waren, wurden identifiziert und sortiert. Bei den Lumineszenz Markern handelte es sich um $\text{Gd}_{1,82} \text{Yb}_{0,18} \text{O}_3$ (M1), $\text{Gd}_{1,51} \text{Yb}_{0,49} \text{O}_3$ (M2) und 2,5-Bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophene (M5). Die Anregung von M1 und M2 erfolgte bei 980nm, die Anregung von M5 durch UV-Licht. Die Lumineszenz Anregung von M1 erforderte eine geringere Anregungsenergie als die Anregung von M2.

Die Sorten wurden verschiedenen Anregungsregimes unterzogen, welche sich in der Intensität und der Anregungswellenlänge unterschieden. Für jedes Anregungsregime wurde das Lumineszenz Verhalten der Sorten gemessen. Analysiert wurde, ob die Lumineszenz-Intensität und die Abklingkonstante vorbestimmte Sollwerte erreichte. Die Identifikation der Sorten war durch Abgleich der auf diese Weise erhaltenen Anregungs-Lumineszenz-Wertepaare mit experimentell bestimmten und in einer Datenbank hinterlegten Anregungs-Lumineszenz-Wertepaare möglich. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Anregungs-Lumineszenz-Wertepaare. Für jeden Marker ergibt sich ein charakteristisches Muster aus Anregungsregimes und Sollwerterfüllung. Dieses Muster ermöglicht die eindeutige Identifikation des enthaltenen Markers und damit die eindeutige Identifikation und Sortierung der Material Sorte.

Tabelle 1:

Anregungsregime	Lumineszenzanregung			Erfüllung der Sollwerte (Intensität, Abklingkonstante)		
	980nm 0,1 W/mm ²	980nm 0,5 W/mm ²	UV	M1	M2	M3
1	x			ja	nein	nein
2		x		ja	ja	nein
3			x	nein	nein	ja
4	x	x		ja	ja	nein
5	x		x	ja	nein	ja
6		x	x	ja	ja	ja
7	x	x	x	ja	ja	ja

Ausführungsbeispiel 9

Drei Sorten PVC-Material, von denen zwei Sorten mit unterschiedlichen lumineszierenden Substanzen markiert waren (M1, M3) und eine Sorte nicht markiert war, wurden in einer Testanlage, die einen Recyclingvorgang simuliert, verwendet. Bei den Lumineszenzmarkern handelt es sich um Gadoliniumoxysulfid, dotiert mit Erbium und Ytterbium (M3) und $\text{Gd}_{1,82}\text{Yb}_{0,18}\text{O}_3$ (M1). Die Lumineszenzemission von M3 ist eine nichtlineare Funktion der Anregungsleistung, wohingegen die Lumineszenzemission von M1 proportional zur Anregungsleistung ist. Die Anregung von M1 und M3 erfolgte bei 940nm.

Nach Zerkleinerung der Materialien wurde das Mahlgut in einer Sortiermaschine mit einem Laser zweimal bestrahlt, sodass die eingebrachten Lumineszenzmarker angeregt wurden. Ein optisches Detektionssystem detektiert die Intensität der Lumineszenzemission jedes Materialteilchens bei den Anregungsintensitäten von $P1=0.001\text{W/mm}^2$ und $P2=0.005\text{W/mm}^2$. Nicht markierte Partikel werden aufgrund der fehlenden Lumineszenzemission erkannt und aussortiert. Die markierten Partikel (M1, M3) wurden auf Basis der Lumineszenzemission I1 bei Anregungsintensität P1 und der Lumineszenzemission I2 bei Anregungsintensität P2 sortiert. Die Sortierung erfolgte sequentiell durch die Ansteuerung von Ausblasdüsen bei dem ihnen zugewiesenen Sollwert.

Die in der vorstehenden Beschreibung und in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in jeder beliebigen Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Ansprüche

1. Verfahren zur Identifikation und/oder Unterscheidung von Materialien mittels Lumineszenz, wobei zumindest eine lumineszierende Substanz in das Material eingebracht und/oder auf das Material aufgebracht wird und das Lumineszenzverhalten der Substanz nach Anregung mittels Strahlung analysiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Lumineszenzverhalten das Lumineszenzemissionsverhalten über die Zeit ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Lumineszenzemission zeitlich aufgelöst wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei nach einem oder mehreren Zeitintervallen die Intensität für eine oder mehrere Emissionswellenlänge(n) bestimmt wird und aus den Emissionsintensitäten für identische Emissionswellenlängen oder verschiedene Emissionswellenlängen Intensitätsverhältnisse gebildet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 2, wobei eine Abklingkonstante für eine oder mehrere Emissions-Wellenlängen bestimmt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 2, wobei ein Intensitätsprofil des gesamten Emissionsspektrums über die Zeit bestimmt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Lumineszenzemission über einen festgelegten Zeitraum integriert wird.
8. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei das Lumineszenzverhalten ein spektrales Emissionsverhalten ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8 wobei das Emissionsverhalten spektral aufgelöst wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei eine An- und/oder Abwesenheit spezifischer Emissions-Wellenlängen bestimmt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei eine absolute Intensität spezifischer Emissions-Wellenlängen bestimmt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 9, wobei ein Intensitätsverhältnis zwischen spezifischen Emissions-Wellenlängen und/oder Wellenlängenbereichen bestimmt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 9, wobei ein Emissionsspektrum bestimmt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Emissionsverhalten spektral integriert wird.
15. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Anregung der Lumineszenz zeitlich und/oder spektral und/oder durch Bestrahlungsintensität moduliert wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Anregung zeitlich moduliert wird über eine Dauer einer Einzelanregung und/oder Dauer der Pulse bei mehrfach gepulster Anregung und/oder Dauer der Intervallpausen zwischen Pulsen und/oder Anzahl der Pulse.
17. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Anregung spektral moduliert wird über die Lage des Anregungswellenlängenmaximums und/oder die Breite der Anregungswellenlängen und/oder die Anzahl der Anregungswellenlängen.
18. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Bestrahlungsintensität moduliert wird über die Leistung der Bestrahlungsquelle und/oder den Einsatz optischer Filter.
19. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das gemessene Lumineszenzverhalten mit den Anregungseigenschaften verknüpft wird und einem Material zugeordnet wird.

20. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das gemessene Lumineszenzverhalten mit den Anregungseigenschaften zu einem mathematischen Bewertungskriterium verknüpft wird.
21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei das ermittelte mathematische Bewertungskriterium mit in einer Datenbank hinterlegten mathematischen Bewertungskriterien abgeglichen wird.
22. Verwendung des Verfahrens nach einem der vorangehenden Ansprüche zur Identifikation und/oder Sortierung und/oder Recycling und/oder Authentifizierung und/oder Qualitätskontrolle und/oder Rezepturkontrolle von Materialien
23. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 21, wobei die lumineszierende Substanz ausgewählt ist aus der Gruppe der fluoreszierenden Materialien und/oder phosphoreszierenden Materialien und/oder Upconvertern und/oder Downconvertern und/oder Materialien, welche nach Anregung eine Anregungswellenlänge reemittieren.
24. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche 1-21 und 23, wobei die Bestimmung der Lumineszenzeigenschaften im UV und/oder VIS und/oder IR durchgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/DE2017/100524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K11/77 C09K11/06 C08L27/06 G09F3/00 G07D7/1205
 C08K3/22 B07C5/342 B29B17/02 G01N21/64

ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K C08L G09F G07D C08K B07C B29B G01N

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2012 005542 A1 (POLYSECURE GMBH [DE]) 26 September 2013 (2013-09-26) paragraph [0028] - paragraph [0032] claims 1, 5, 8 the whole document	1-23
A	WO 2011/082794 A1 (GIESECKE & DEVRIENT GMBH [DE]; GIERING THOMAS [DE]; KERSTEN PETER [DE]) 14 July 2011 (2011-07-14) page 16, line 20 - line 23	4
A	WO 2005/019821 A1 (ZEPTOSENS AG [CH]; LASER LAB GOETTINGEN [DE]; HAIML MARKUS [CH]; BALET) 3 March 2005 (2005-03-03) claim 1	15-19
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 October 2017

Date of mailing of the international search report

24/10/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ziegler, Jan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2017/100524

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2005 045375 A1 (LANGHALS HEINZ [DE]) 29 March 2007 (2007-03-29) claims 16,23 the whole document -----	1-23
A	WO 03/072682 A1 (HONEYWELL SPECIALITY CHEMICALS [DE]; BLEY BIANCA [DE]; FISCHBECK UWE [DE]) 4 September 2003 (2003-09-04) claims 7,9,14,15 the whole document -----	1-24
A	WO 2004/102490 A1 (BUNDESDRUCKEREI GMBH [DE]; PAESCHKE MANFRED [DE]; MUTH OLIVER [DE]; KL) 25 November 2004 (2004-11-25) claims 1,2 the whole document -----	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2017/100524

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102012005542 A1	26-09-2013	CN 104254433 A	31-12-2014
		DE 102012005542 A1	26-09-2013
		EP 2828053 A1	28-01-2015
		US 2015068955 A1	12-03-2015
		WO 2013139320 A1	26-09-2013

WO 2011082794 A1	14-07-2011	CN 102741059 A	17-10-2012
		DE 102009058669 A1	22-06-2011
		EP 2512821 A1	24-10-2012
		ES 2607953 T3	04-04-2017
		RU 2012129829 A	27-01-2014
		US 2012256409 A1	11-10-2012
		US 2015191038 A1	09-07-2015
		WO 2011082794 A1	14-07-2011

WO 2005019821 A1	03-03-2005	CA 2534582 A1	03-03-2005
		EP 1769246 A1	04-04-2007
		US 2006291772 A1	28-12-2006
		WO 2005019821 A1	03-03-2005

DE 102005045375 A1	29-03-2007	NONE	

WO 03072682 A1	04-09-2003	AT 502096 T	15-04-2011
		AU 2002361414 A1	09-09-2003
		CA 2443847 A1	04-09-2003
		CN 1524117 A	25-08-2004
		DE 10208397 A1	11-09-2003
		EP 1478715 A1	24-11-2004
		JP 2005518475 A	23-06-2005
		KR 20040088458 A	16-10-2004
		KR 20080032013 A	11-04-2008
		TW 200303341 A	01-09-2003
		US 2005205846 A1	22-09-2005
		WO 03072682 A1	04-09-2003

WO 2004102490 A1	25-11-2004	DE 10322794 A1	23-12-2004
		EP 1625552 A1	15-02-2006
		WO 2004102490 A1	25-11-2004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C09K11/77 C08K3/22	C09K11/06 B07C5/342
	C08L27/06 B29B17/02	G09F3/00 G01N21/64
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C09K C08L G09F G07D C08K B07C B29B G01N		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2012 005542 A1 (POLYSECURE GMBH [DE]) 26. September 2013 (2013-09-26) Absatz [0028] - Absatz [0032] Ansprüche 1, 5, 8 das ganze Dokument	1-23
A	WO 2011/082794 A1 (GIESECKE & DEVRIENT GMBH [DE]; GIERING THOMAS [DE]; KERSTEN PETER [DE]) 14. Juli 2011 (2011-07-14) Seite 16, Zeile 20 - Zeile 23	4
A	WO 2005/019821 A1 (ZEPTOSENS AG [CH]; LASER LAB GOETTINGEN [DE]; HAIML MARKUS [CH]; BALET) 3. März 2005 (2005-03-03) Anspruch 1	15-19
	-/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
12. Oktober 2017		24/10/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Ziegler, Jan

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2005 045375 A1 (LANGHALS HEINZ [DE]) 29. März 2007 (2007-03-29) Ansprüche 16,23 das ganze Dokument -----	1-23
A	WO 03/072682 A1 (HONEYWELL SPECIALITY CHEMICALS [DE]; BLEY BIANCA [DE]; FISCHBECK UWE [DE]) 4. September 2003 (2003-09-04) Ansprüche 7,9,14,15 das ganze Dokument -----	1-24
A	WO 2004/102490 A1 (BUNDESDRUCKEREI GMBH [DE]; PAESCHKE MANFRED [DE]; MUTH OLIVER [DE]; KL) 25. November 2004 (2004-11-25) Ansprüche 1,2 das ganze Dokument -----	5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2017/100524

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102012005542 A1	26-09-2013	CN 104254433 A	31-12-2014
		DE 102012005542 A1	26-09-2013
		EP 2828053 A1	28-01-2015
		US 2015068955 A1	12-03-2015
		WO 2013139320 A1	26-09-2013

WO 2011082794 A1	14-07-2011	CN 102741059 A	17-10-2012
		DE 102009058669 A1	22-06-2011
		EP 2512821 A1	24-10-2012
		ES 2607953 T3	04-04-2017
		RU 2012129829 A	27-01-2014
		US 2012256409 A1	11-10-2012
		US 2015191038 A1	09-07-2015
		WO 2011082794 A1	14-07-2011

WO 2005019821 A1	03-03-2005	CA 2534582 A1	03-03-2005
		EP 1769246 A1	04-04-2007
		US 2006291772 A1	28-12-2006
		WO 2005019821 A1	03-03-2005

DE 102005045375 A1	29-03-2007	KEINE	

WO 03072682 A1	04-09-2003	AT 502096 T	15-04-2011
		AU 2002361414 A1	09-09-2003
		CA 2443847 A1	04-09-2003
		CN 1524117 A	25-08-2004
		DE 10208397 A1	11-09-2003
		EP 1478715 A1	24-11-2004
		JP 2005518475 A	23-06-2005
		KR 20040088458 A	16-10-2004
		KR 20080032013 A	11-04-2008
		TW 200303341 A	01-09-2003
		US 2005205846 A1	22-09-2005
		WO 03072682 A1	04-09-2003

WO 2004102490 A1	25-11-2004	DE 10322794 A1	23-12-2004
		EP 1625552 A1	15-02-2006
		WO 2004102490 A1	25-11-2004
