

(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
08. Februar 2018 (08.02.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/024300 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

G01N 21/64 (2006.01) G01N 21/31 (2006.01)
G01N 33/44 (2006.01) G01N 21/65 (2006.01)
G01N 21/85 (2006.01) B29B 17/02 (2006.01)
B07C 5/34 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2017/200077

(22) Internationales Anmeldedatum:
01. August 2017 (01.08.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 214 496.0
04. August 2016 (04.08.2016) DE

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder: KRIEG, Gunther [DE/DE]; Im Rennich 12, 76227 Karlsruhe (DE).

(72) Erfinder: FEY, Dirk; 23 rue des anemones, 67630 Neewiller (FR). BOHLEBER, Juergen; Schwarzwaldstraße 92, 77815 Bühl (DE). BOHE, Thomas; Kochersbergweg 12, 76532 Baden-Baden (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, 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,

(54) Title: APPARATUS FOR IDENTIFYING SUBSTANCES

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG ZUR IDENTIFIKATION VON STOFFEN

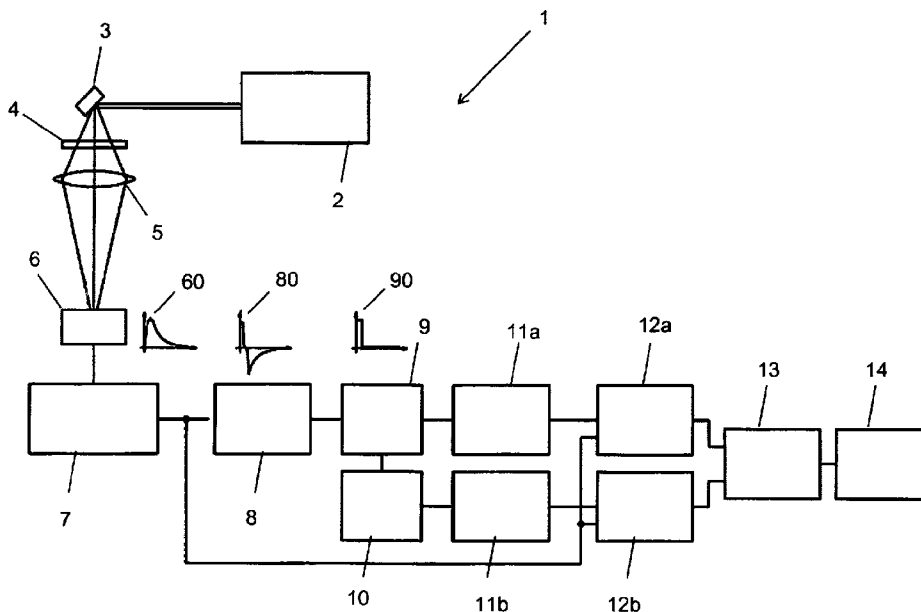


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to an apparatus for identifying one or more substances in a material, in particular wherein the material is present in granulate form, comprising at least one light source (2), preferably in the form of a laser, for irradiating a sample (3) of the material with light of at least one wavelength, a detector (6) for detecting the light re-emitted and/or transmitted by the sample, and an analysis device for the spectroscopic analysis of the detected light, wherein the analysis device interacts with the detector and these are embodied in such a way for analysing the detected light by means of • a) UV/VIS spectroscopy and/or • b) fluorescence spectroscopy and/or • c) Raman spectroscopy and/or • d) absorption spectroscopy, and for creating a first identification result for at least one substance of the sample and, in the case of an ambiguous first identification result, creating a second identification result for the at least one



WO 2018/024300 A1

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)

substance on the basis of a • e) fluorescence light decay time analysis, "FLZA", wherein the at least one substance is at least partly identified on the basis of the first identification result or on the basis of the first identification result and second identification result.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Identifikation von einem oder mehreren Stoffen in einem Material, insbesondere wobei das Material in Granulatform vorliegt, umfassend mindestens eine Lichtquelle (2), vorzugsweise in Form eines Lasers, zur Bestrahlung einer Probe (3) des Materials mit Licht zumindest einer Wellenlänge, einen Detektor (6) zur Detektion des von der Probe reemittierten und/oder transmittierten Lichts und eine Analyseeinrichtung zur spektroskopischen Analyse des detektierten Lichts, wobei die Analyseeinrichtung mit dem Detektor zusammenwirkt und diese so ausgebildet sind, um mittels • a) UV/VIS-Spektroskopie und/oder • b) Fluoreszenz-Spektroskopie und/oder • c) Raman-Spektroskopie und/oder • d) Absorptions-Spektroskopie das detektierte Licht zu analysieren, und ein erstes Identifikationsergebnis für zumindest einen Stoff der Probe zu erstellen und im Fall eines nicht eindeutigen ersten Identifikationsergebnisses, ein zweites Identifikationsergebnis für den zumindest einen Stoff auf Basis einer • e) Fluoreszenzlicht-Abklingzeitanalyse, „FLZA“, zu erstellen, wobei dann anhand des ersten Identifikationsergebnisses oder anhand des ersten und zweiten Identifikationsergebnisses der zumindest eine Stoff zumindest teilweise identifiziert wird.

VORRICHTUNG ZUR IDENTIFIKATION VON STOFFEN

5 Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Identifikation von einem oder mehreren Stoffen in einem Material, insbesondere wobei das Material in Granulatform vorliegt, umfassend mindestens eine Lichtquelle, vorzugsweise in Form eines Lasers, zur Bestrahlung einer Probe des Materials mit Licht zumindest einer Wellenlänge, einen Detektor zur Detektion des von der Probe reemittierten Lichts und eine Analyseeinrichtung zur spektroskopischen Analyse des detektierten Lichts.

10 Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Identifikation von einem oder mehreren Stoffen in einem Material, insbesondere wobei das Material in Granulatform vorliegt, wobei mit mindestens einer Lichtquelle, vorzugsweise in Form eines Lasers, eine Probe des Materials mit Licht zumindest einer Wellenlänge bestrahlt wird und mittels eines Detektors das von der Probe des Materials reemittierte Licht detektiert wird und das detektierte Licht von einer Analyseeinrichtung spektroskopisch analysiert wird.

20 Obwohl die vorliegende Erfindung auf beliebigen Gebieten anwendbar ist, wird die vorliegende Erfindung in Bezug auf das Recycling erläutert.

25 Obwohl die vorliegende Erfindung für bzw. auf beliebiges Material und beliebige Stoffe anwendbar ist, wird die vorliegende Erfindung in Bezug auf Kunststoffe erläutert.

Obwohl die vorliegende Erfindung auf jegliche Form des Materials oder von Stoffen anwendbar ist, wird die vorliegende Erfindung in Bezug auf granulät-ähnliches Material bzw. Stoffe erläutert.

30 Das Recycling von Kunststoffen erfährt in letzter Zeit eine wachsende Bedeutung. Kunststoffmüll hat bereits erhebliche Auswirkungen auf die Umwelt selbst durch Verschmutzung von Gewässern oder die immer weiter ansteigenden Menge an Kunststoffmüll. Darüber hinaus benötigt die Herstellung von Kunststoff eine exponentiell zunehmende Menge an Rohöl, derzeit in Höhe von mehr als 500 Mio

5 Tonnen pro Jahr. Eine Lösung des Problems bietet das Kunststoffrecycling in dem es Altstoffe, also Stoffe 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 der jeweiligen Stoffe erforderlichen Ressourcen geschont werden.

10 Darüber hinaus ist in zahlreichen technischen Prozessen die Kontrolle der Produktqualität bzw. der Farbe ein wesentliches Qualitätskriterium. So ist beispielsweise bei der Herstellung von Kunststoffbehältern, insbesondere von Kunststoffbehältern für die Getränkeindustrie unter Verwendung von granuliertem Recyclingmaterial die Trennung und Sortierung verschiedener Farbfraktionen, verschiedener Kunststofftypen, z.B. Polyethylen, Polyamid, Polyvinylchlorid, Nylon, Silikon, etc., die Erkennung und Aussortierung von beispielsweise mit Benzin, Diesel, Benzol, Toluol, Xylol, etc., kontaminierten Bruchstücken erforderlich, um
15 einen Wiedereinsatz in der Lebensmittelindustrie zu ermöglichen. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen die wiederverwertbaren reinen Grundmaterialien von kontaminierten Materialien bzw. Stoffen unterschieden und separiert werden können. Darüber hinaus ist es wünschenswert, wenn verschieden gefärbte Bruchstücke auch in farbreine Fraktionen sortiert werden können.

20 Ein weiteres Problem stellen auch Additive dar, die Kunststoffen willentlich beige-mischt werden. So werden beispielsweise Kunststoffen bestimmte Flammschutzmittel beigemischt, um ein Entzünden zu verhindern. Diese werden unter anderem im Bereich von Elektronikgeräten oder in Automobilen eingesetzt, um ein Entzünden zu verhindern bzw. zumindest zu verlangsamen oder zu hemmen. Aufgrund
25 deren teilweisen Persistenz und Tendenz zur Bioakkumulation werden diese mehr und mehr durch andere unproblematischere Flammschutzmittel verdrängt. Letztlich finden sich diese aber immer noch in Altgeräten und sind daher zumindest beim Recycling zu beachten.

30 Zur Detektion und Identifizierung von Kunststoffen sind verschiedene optische Verfahren bekannt geworden. So zeigt die DE 43 12 915 A1 eine Vorrichtung zur sortenreinen Trennung von Kunststoffen mit Hilfe der IR Spektroskopie. Dies hat

jedoch den Nachteil, dass bei schwarz eingefärbten Kunststoffen diese mit dieser Technik nicht selektiv erkannt und daher nicht sortenrein getrennt werden können.

5 Aus der WO 98/19800 ist ein System zur Sortierung ein Vielzahl von Polymeren aus Sekundärrohstoffen bekannt geworden durch Einsatz von Raman-Spektroskopie. Da Raman-Spektroskopie jedoch im Vergleich zu anderen spektroskopischen Verfahren durch sehr niedrige Intensitäten der Spektren gekennzeichnet ist, ist diese für die großtechnische Anwendung, d.h. die Identifizierung von mehreren Tonnen an Stoffen pro Stunde, nicht geeignet.

10 Aus der DE 198 16 881 sind ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Trennung von Kunststoffen bekannt geworden, bei dem ein Materialstrom der zu Bruchstücken zerkleinerten Kunststoffe auf einem Transportband befördert wird. Der Materialstrom wird hierbei senkrecht zur Transportrichtung mit einem Laserstrahl wellenförmig abgetastet und die von den Bruchstücken remittierte optische Strahlung spektroskopisch analysiert. Aufgrund der Erkennungsergebnisse werden die einzelnen Bruchstücke in verschiedene Gruppen klassifiziert und durch ein Separationssystem, beispielsweise über getaktete Düsen in getrennte Fraktionen separiert.

20 Weitere Verfahren zur Detektion und Identifizierung von Kunststoffen sind beispielsweise aus der DE 10 2012 012 772.3 oder US 2005/0095715 bekannt geworden.

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

30 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren und eine Vorrichtung anzugeben, die schnell und sicher Stoffe in, von und/oder auf einem Material identifiziert. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, insbesondere chemisch ähnliches Material versetzt mit Additiven, zuverlässig zu

unterscheiden. Darüber hinaus ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren und eine Vorrichtung anzugeben, die einfach zu implementieren bzw. ausgeführt werden kann und die darüber hinaus Massenströme von Material, die beim Recycling anfallen, zu analysieren und zu identifizieren. Eine weitere
5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein alternatives Verfahren und eine alternative Vorrichtung zur Identifizierung von Stoffen in und/oder auf einem Material anzugeben.

Die vorliegende Erfindung löst die vorstehenden Aufgaben bei einer Vorrichtung
10 zur Identifikation von einem oder mehreren Stoffen in einem Material, insbesondere wobei das Material in Granulatform vorliegt, umfassend mindestens eine Lichtquelle, vorzugsweise in Form eines Lasers, zur Bestrahlung einer Probe des Materials mit Licht zumindest einer Wellenlänge, einen Detektor zur Detektion des von der Probe reemittierten und/oder durch die Probe transmittierten Lichts und eine Analyseeinrichtung zur spektroskopischen Analyse des detektierten
15 Lichts, dadurch, dass die Analyseeinrichtung mit dem Detektor zusammenwirkt und diese so ausgebildet sind, um mittels

- a) UV/VIS-Spektroskopie und/oder
- b) Fluoreszenz-Spektroskopie und/oder
- 20 c) Raman-Spektroskopie und/oder
- d) Absorptions-Spektroskopie

das detektierte Licht zu analysieren, und ein erstes Identifikationsergebnis für zu-
mindest einen Stoff der Probe zu erstellen und im Fall eines nicht eindeutigen ers-
ten Identifikationsergebnisses, ein zweites Identifikationsergebnis für den zumin-
25 dest einen Stoff auf Basis einer

- e) Fluoreszenzlicht-Abklingzeitanalyse, ‚FLZA‘,
zu erstellen, wobei dann anhand des ersten Identifikationsergebnisses oder an-
hand des ersten und zweiten Identifikationsergebnisses der zumindest eine Stoff
30 zumindest teilweise identifiziert wird.

Die vorliegende Erfindung löst die vorstehenden Aufgaben bei einem Verfahren
zur Identifikation von einem oder mehreren Stoffen in einem Material, insbesondere wobei das Material in Granulatform vorliegt, wobei mit mindestens
einer Lichtquelle, vorzugsweise in Form eines Lasers, eine Probe des Materials

mit Licht zumindest einer Wellenlänge bestrahlt wird und mittels eines Detektors das von der Probe des Materials reemittierte und/oder durch die Probe transmittierte Licht detektiert wird und das detektierte Licht von einer Analyseeinrichtung spektroskopisch analysiert wird, dadurch, dass mittels

- 5 a) UV/VIS-Spektroskopie und/oder
b) Fluoreszenz-Spektroskopie und/oder
c) Raman-Spektroskopie und/oder
d) Absorptions-Spektroskopie

10 das detektierte Licht analysiert wird und ein erstes Identifikationsergebnis für zumindest einen Stoff der Probe erstellt wird und wobei im Fall eines nicht eindeutigen ersten Identifikationsergebnis, ein zweites Identifikationsergebnis für den zumindest einen Stoff auf Basis einer

- 15 e) Fluoreszenzlicht-Abklingzeitanalyse, ‚FLZA‘,
erstellt wird und wobei dann anhand des ersten Identifikationsergebnisses oder anhand des ersten und zweiten Identifikationsergebnisses der zumindest eine Stoff zumindest teilweise identifiziert wird.

20 Darüber hinaus werden die vorstehend genannten Aufgaben durch Verwendung der Fluoreszenzlicht-Abklingzeit zur Überprüfung, insbesondere lediglich hinsichtlich Plausibilität, eines mittels UV/VIS-Spektroskopie und/oder Fluoreszenz-Spektroskopie und/oder Raman-Spektroskopie zumindest teilweise identifizierten Stoffs eines Materials gelöst. Mit anderen Worten können hier durch quantitative Verwendung der Fluoreszenzlicht-Abklingzeit die identifizierten Stoffe überprüft werden, insbesondere auch lediglich hinsichtlich Plausibilität.

25 Einer der damit erzielten Vorteile ist, dass damit eine sehr hohe Identifikationssicherheit ermöglicht wird. Ein weiterer Vorteil ist, dass eine einfache, insbesondere modulare Implementierung bei gleichzeitig zuverlässiger Auswertung und damit auch eine zuverlässige Identifizierung ermöglicht wird. Ein weiterer Vorteil ist, dass
30 chemisch ähnliche Stoffe und/oder deren Additive zuverlässig unterschieden und identifiziert werden können. Ein weiterer Vorteil ist, dass auch Nicht-Kunststoffe wie Gummi, Holz oder Ähnliches identifiziert werden und dann gegebenenfalls auch separiert werden können. Darüber hinaus ist ein Vorteil, dass insbesondere

Flammschutzmittel, die als Additive, z.B. Kunststoffen beigemischt werden, zuverlässig identifiziert werden können.

5 Mit anderen Worten wird durch die Vorrichtung und dem Verfahren eine Identifikation von Stoffen, deren Additiven und/oder deren Eigenschaften, wie beispielsweise Farbe, etc. ermöglicht. Es ist damit ebenfalls auch möglich, nur das Additiv oder die Additive oder nur den Typ des Stoffs oder nur die Farbe des Stoffs zu ermitteln. Es ist damit ebenfalls insbesondere möglich, sowohl die Stoffe als auch in den Stoffen vorhandene teilweise gelöste Additive als auch die jeweilige
10 Farbe zu bestimmen.

Unter dem Begriff „Stoff“ ist insbesondere in den Ansprüchen, vorzugsweise in der Beschreibung jegliche Art von festem, flüssigem oder gasförmigem Stoff zu verstehen. Insbesondere sind unter dem Begriff „Stoff“ jegliche Art von Polymer
15 oder Polymeren zu verstehen, beispielsweise

- 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
20 UHDPE;
- Polymethylmetacrylat PMMA,
- Polystyrol PS,
- Polyvinylchlorid und dessen Derivaten,
- Polycarbonat PC,
- 25 - Polyethylenenterephthalat PET.

Unter dem Begriff „Additiv“ sind insbesondere in den Ansprüchen, vorzugsweise in der Beschreibung, jegliche gewollten oder ungewollten Zusätze zu einem Stoff oder Stoffen zu verstehen, insbesondere Flammschutzmittel, vorzugsweise
30 halogenierte, insbesondere bromierte und/oder chlorierte Flammschutzmittel, beispielsweise umfassend

- polybromierter Diphenylether PDBE,
- polybromiertes Biphenyl PBB,
- decabromierter Diphenylether,

- pentabromierter Diphenylether,
- octabromierte Diphenylether,
- Hexabromcyclododecan,
- Tetrabrombisphenol A TBBP-A,
- 5 - Tetrabromphthalsäureanhydrid,
- bromierte Polystyrole,
- bromierte Phenole,
- reaktive Flammenschutzmittel,
- Antimontrioxid,
- 10 - Antimonpentoxid,
- Ammoniumsulfat,
- etc.

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

20 verändertes, weiterarbeitetes und/oder aufbereitetes Signal zu verstehen.

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

30 Unter dem Begriff „Fluoreszenzabklingzeit“ wird insbesondere in den Ansprüchen, vorzugsweise in der Beschreibung auch der Begriff „Fluoreszenzlebenszeit“, „Fluoreszenzlebenszeitkonstante“, „Fluoreszenzabklingzeitkonstante“, o.ä. verstanden.

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 oder zeitliche Hintereinanderreihung verschiedener Exponentialfunktionen mit unterschiedlichen Parametern verstanden, wobei die

Begriffe „mono“, „bi“, „tri“ usw. die jeweilige Anzahl der zu addierenden, unterschiedlichen Exponentialfunktionen bezeichnet.

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

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

10 verstanden.

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

20
$$f = a_0 + a_1 \exp(t_1 \cdot x + b_1) + a_2 \exp(t_2 \cdot x + b_2)$$

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

30
$$f = a_0 + a_1 \exp(t_1 \cdot x + b_1) + a_2 \exp(t_2 \cdot x + b_2) + a_3 \exp(t_3 \cdot x + b_3)$$

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.

Unter dem Begriff „teilweise“ in Bezug auf die Identifizierung eines Stoffs ist insbesondere zu verstehen, dass beispielsweise lediglich die Art des Stoffs, nicht aber dessen genaue chemische Formel ermittelt wird. Beispielsweise ist eine teilweise Identifizierung eines Stoffs „Kunststoff“, nicht jedoch „PE“ oder „PVC“.

5

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

10

Zweckmäßigerweise ist die mindestens eine Lichtquelle zur Aussendung mindestens zweier Wellenlängen ausgebildet. Damit kann die Probe mit unterschiedlichen Wellenlängen bestrahlt werden, was nicht nur die Anzahl möglicher zu identifizierender Stoffe erhöht, sondern auch eine genauere Identifizierung anhand des ersten und des zweiten Identifikationsergebnisses ermöglicht.

15

Vorteilhafterweise sind die zumindest zwei Wellenlängen basierend auf einer Grundfrequenz und deren Frequenzverdopplung und/oder deren Frequenzverdrei- und/oder -vervierfachung erzeugbar. Mittels dieser Wellenlängen kann beispielsweise eine Materialprobe mit UV-Licht und mit visuellem Licht bestrahlt werden, so dass anhand dieser beiden Wellenlängen dann ein genaueres erstes Identifikationsergebnis erhalten werden kann und/oder eine genauere Identifizierung des/der Stoffs/-e und gegebenenfalls dessen Additiv oder Additiven anhand des ersten und zweiten Identifikationsergebnisses ermöglicht wird. Darüber hinaus kann auch eine Frequenzvervielfachung, also jede Multiplikation einer Frequenz mit einer ganzen Zahl, zur Erzeugung der zumindest zwei Wellenlängen genutzt werden.

20

Zweckmäßigerweise liegt zumindest eine der zumindest zwei Wellenlängen im Bereich zwischen 233nm und 300nm, insbesondere zwischen 250nm und 280nm, vorzugsweise 266nm wobei die zumindest eine andere Wellenlänge die entsprechende Wellenlängenverdopplung der einen Wellenlänge ist. Auf diese Weise können in effizienter Weise äußerst zuverlässige Identifikationsergebnisse erhalten werden. Bei einem YAG-Laser können diese zumindest zwei Wellenlängen beispielsweise die Wellenlängen von 1064nm, 532nm, 354 nm und/oder 266nm sein.

30

Vorteilhafterweise ist die Probe in einer ersten Richtung bestrahlbar und das reemittierte Licht in einer zweiten Richtung detektierbar, wobei die erste Richtung und die zweite Richtung im Wesentlichen entgegengesetzt sind. Auf diese Weise wird eine besonders kompakte Ausgestaltung der Vorrichtung insgesamt ermöglicht. Falls die Probe für die betreffende(n) Wellenlänge(n) durchsichtig ist, kann alternativ oder zusätzlich auch in Absorption bzw. in Transmission gemessen werden.

Zweckmäßigerweise ist das erste Identifikationsergebnis anhand des mittels der FLZA ermittelten zweiten Identifikationsergebnisses auf Plausibilität durch Analyseeinrichtung überprüfbar. Dies ermöglicht eine besonders zuverlässige Identifikation des Stoffs oder der Stoffe und gegebenenfalls und gegebenenfalls der Additive.

Vorteilhafterweise ist die mindestens eine Lichtquelle eine gepulste Lichtquelle mit Pulsdauern von mehr als 1 ns und weniger als 1ms, vorzugsweise von mehr als 1 ns und weniger als 100ns, insbesondere mehr als 1 ns und weniger als 10ns, vorzugsweise zwischen 5ns und 10ns. Damit kann beispielsweise zum Einen auch eine wiederholte Messung des Stoffs für dessen Identifizierung erfolgen, so dass mehrere Anregungen, sprich Bestrahlungen und mehrere Detektionen hintereinander ermöglicht werden. Besonders bei einer äußerst kurzen Bestrahlungszeit wird die Messung der Fluoreszenzlebensdauer nicht bzw. nur in äußerst geringem Maße beeinflusst.

Zweckmäßigerweise ist die Pulsdauer der zumindest einen Lichtquelle an die zeitliche Erfassung des reemittierten und/oder transmittierten Lichts derart angepasst, dass der Abstand der Lichtpulse im Wesentlichen der Erfassungszeit des reemittierten und/oder transmittierten Lichts durch den Detektor entspricht. Damit lassen sich auf äußerst effiziente Weise mehrere Messungen nacheinander vornehmen, so dass insgesamt die Identifikation des Stoffs auf besonders zuverlässige Weise erfolgt.

Vorteilhafterweise ist mittels des Detektors das reemittierte und/oder transmittierte Licht im Nanosekunden-Bereich detektierbar. Damit ist mittels des Detektors eine

zeitlich hochaufgelöste Erfassung des Lichts möglich.

Zweckmäßigerweise ist eine Transporteinrichtung zur Zu- und Abführung der Probe angeordnet. Damit kann die Probe auf einfache Weise einer Identifikation
5 zugeführt werden.

Vorteilhafterweise ist der Detektor ausgebildet, ein aufgenommenes Spektrum in für die spätere Analyse relevante und nicht-relevante Bereiche zu unterteilen, die nicht-relevanten Bereiche zu verwerfen und anstelle der nicht-relevanten Bereiche
10 FLZA-relevante Daten in das Spektrum einzufügen. Auf diese Weise kann der Speicherplatz und die Rechenzeit bei der Analyse herabgesetzt werden. Beispielsweise kann das Spektrum durch 32 oder 64 Einzelwerte in einem Speicher einer Speichereinrichtung repräsentiert bzw. gespeichert sein. Spielen die Anfangs-
15 bzw. Endwerte keine Rolle, also beispielsweise der 64. Wert, wird anstelle dieses Werts die ermittelte Fluoreszenzabklingzeit gespeichert. Auf diese Weise wird Speicherplatz gespart.

Vorteilhafterweise sind mittels der FLZA die mehrfach-exponentiellen Fluoreszenzabklingzeit-Konstanten bestimmbar und analysierbar, insbesondere multi-
20 exponentiell analysierbar. Unter Berücksichtigung beispielsweise bi-exponentieller oder tri-exponentieller Fluoreszenzabklingzeit-Konstanten ist es möglich, beispielsweise den Kunststoff und/oder dessen Additiv oder Additive einfacher und sicherer zu detektieren. Darüber hinaus können beispielsweise sogar spezielle
25 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 Fluoreszenzabklingzeit-Konstanten 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
30 zuverlässig identifiziert werden. Das gleiche gilt auch für Silikone und deren Additiv(e).

Zweckmäßigerweise wird ein mittels des Detektors ausgegebenes Messsignal des detektierten Lichts über zumindest eine bestimmte Zeitspanne zur Bestimmung der Fluoreszenzabklingzeit-Konstante durch die Analyseeinrichtung integriert und

insbesondere gemittelt. Durch die Verwendung von integralen Messungen kann der elektronische Aufwand für die Detektions- und Analyseeinrichtung weiter günstig gestaltet werden. Darüber hinaus wird eine zuverlässige Bestimmung der Fluoreszenzabklingzeitkonstante ermöglicht.

5

Vorteilhafterweise wird das Messsignal über mehrere, insbesondere nicht überlappende Zeitspannen mittels der Analyseeinrichtung integriert. Dies erhöht wesentlich die Zuverlässigkeit der Bestimmung der Fluoreszenzabklingzeitkonstanten.

10

Zweckmäßigerweise sind die beiden Zeitspannen hinsichtlich ihrer Dauer gleich, hinsichtlich ihrer Grenzen unterschiedlich. Damit können auf einfache und zuverlässige Weise die Zeitintervalle für die FLZA bereitgestellt werden.

15

Vorteilhafterweise ist die Analyseeinrichtung mit einer Speichereinrichtung verbindbar oder verbunden und wobei die Analyseeinrichtung zumindest einen Integrierer umfasst, wobei das Messsignal über zwei nicht überlappende Zeitspannen mittels des zumindest einen Integrierers getrennt integriert wird und wobei die Werte für die integrierten Signale miteinander in Relation gebracht werden und anhand dieser Relation der zumindest eine Stoff anhand von in der Speichereinrichtung hinterlegten Referenz-Relations-Werten identifizierbar ist. Relation ist hier 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 in der Speichereinrichtung hinterlegten Referenzquotienten verglichen werden und so ein Stoff und/oder dessen Additive bestimmt werden.

20

25

30

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

- 5 Vorteilhafterweise ist bei der FLZA die Lage von zumindest einer Zeitspanne vor und/oder nach einer üblichen Halbwertzeit einer Fluoreszenzlebenszeit wählbar. Dadurch kann das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in erheblichem Maße verbessert werden, da das reemittierte Licht der gemessenen Probe effektiver bzw. effizienter genutzt werden kann.
- 10 Vorteilhafterweise ist die Fluoreszenzabklingzeitkonstante des zu detektierenden zumindest einen Stoffs grob bekannt oder ermittelbar und die Dauer der Lichtpulse ist kleiner als die grob bekannte Fluoreszenzabklingzeitkonstante wählbar, insbesondere mindestens um den Faktor 5, vorzugsweise mindestens um den Faktor 10. Damit lässt sich auf besonders zuverlässige Weise anhand des reemittierten Lichts die Fluoreszenzabklingzeitkonstante bestimmen, da der anregende Lichtpuls im Wesentlichen nicht die Messung des reemittierten Lichts stört. Die Dauer der Lichtimpulse kann dabei weniger als 1ms, vorzugsweise weniger als 5 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.
- 20 Vorteilhafterweise ist eine Sortiereinrichtung angeordnet zur Trennung von identifizierten Stoffen aus einem Materialstrom von Stoffen. Damit wird auf einfache und zuverlässige Weise eine Separierung ermöglicht von beispielsweise verunreinigten Kunststoffen.
- 25 Vorteilhafterweise ist in einem Detektionsstrahlengang des reemittierten und/oder transmittierten Lichts ein optisches Gitter angeordnet und das vom optischen Gitter gebeugte Licht in nullter oder erster Ordnung wird zur FLZA, insbesondere zur Bestimmung der Fluoreszenzabklingzeitkonstanten, verwendet. Damit lassen sich auf einfache Weise neben der Bestimmung der Fluoreszenzabklingzeit- 30 konstante auch beispielsweise mittels Licht in höherer Ordnung weitere Identifikationsverfahren durchführen. Wird das Licht bspw. in nullter Ordnung zur FLZA verwendet, kann bspw. das Licht in erster Ordnung um den Strahlengang zur optischen Spektroskopie, bspw. zu einem Array aus 32 Photomultipliern zur

Detektion geleitet werden, da damit dessen Lichtweg bzw. Strahlengang dann nicht durch einen entsprechenden Detektor für die FLZA versperrt wird.

5 Zweckmäßigerweise ist die Probe mehrfach hintereinander mit Licht der zumindest einen Wellenlänge bestrahlbar und das entsprechend reemittierte und/oder transmittierte Licht ist mehrfach messbar und analysierbar. Damit wird die Zuverlässigkeit insbesondere bei der Bestimmung der Fluoreszenzlebenszeitkonstante weiter erhöht, da verschiedene Messungen als Grundlage sowohl für die spektroskopische Analyse als auch für die FLZA dienen können.

10 Vorteilhafterweise sind die zumindest zwei Zeitspannen zu zeitlich verschiedenen, insbesondere aufeinander folgenden, Bestrahlungen der Probe mit Licht zuordenbar. Einer der damit erzielten Vorteile ist, dass damit die Anforderungen an die elektronischen Bauelemente für die Auswertung noch weiter gesenkt werden, da
15 in unterschiedlichen Zyklen von Anregung und Messung angeregt und gemessen wird. Es wird also zu verschiedenen Zeiten bestrahlt und gemessen.

Zweckmäßigerweise ist die Detektion des reemittierten und/oder transmittierten Lichts mittels des Detektors durch die Bestrahlung der Probe mit Licht triggerbar.
20 Damit kann eine zeitverschobene und durch den Anregungslichtpuls getriggerte Messung vorgenommen werden, sodass eine Messung innerhalb eines Fluoreszenzabklingvorgangs ermöglicht wird, insbesondere bei periodischer Anregung.

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. Dabei zeigt

- 5 Fig. 1 in schematischer Form eine Vorrichtung gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;
- Fig. 2 in schematischer Form Teile eines Verfahrens gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;
- 10 Fig. 3 in schematischer Form Teile einer Vorrichtung gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;
- Fig. 4 Fluoreszenzabklingzeiten bei summierter Fluoreszenz von Polystyrol ohne und mit verschiedenen Flammschutzmitteln;
- 15 Fig. 5 Fluoreszenzabklingzeitkonstanten verschiedener Stoffe bei summierter Fluoreszenz;
- Fig. 6 eine Übersicht über eine bi-exponentielle Auswertung von Fluoreszenzabklingzeiten verschiedener Materialien;
- 20 Fig. 7 zeigt eine Messung einer Fluoreszenzabklingzeitkonstante von Polystyrol; und
- 25 Fig. 8 zeigt eine Messung einer Probe von High Impact Polystyrol.

30 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.

Die Bezugszeichen in Fig. 1 sind im Folgenden erklärt: Vorrichtung 1, Pulslichtquelle 2, Probe 3, Filter 4, Linse 5, Sensor 6, Signalaufbereitung 7, Differenzierer 8, Triggererzeugung 9, Verzögerer 10, Zeitglied Integrierer 11a,

11b, Integrierer 12a, 12b, Quotierung 13, Auswertung 14, Rohsignal 60, Differenziertes Signal 80 und Triggersignal 90.

5 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
10 aufbereitet und mittels eines Differenzierers 8 wird ebenfalls ein differenziertes 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.

15 Mittels der beiden Integrierer 12a und 12b wird das Signal (siehe Fig. 2) zu unterschiedlichen, nicht überlappenden Zeitspannen von gleicher Dauer 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
20 Quotientenbildung und die so 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 Vergleichs
25 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 einer entsprechenden Abweichung im Speicher abgelegt werden. Im Falle einer nicht
30 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. Unter Einsatz moderner,

ultraschneller Analog-Digital-Wandler kann in einer weiteren Ausführungsform der Fig. 1 eine Digitalisierung der Messwerte des Sensors 6 direkt hinter bzw. nach dem Sensor erfolgen, so dass die nachfolgende Auswertung flexibel, d.h. digital mit derjenigen Anwendung problemspezifisch per Software erfolgen kann.

5

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 gezeigt. Dabei ist zusätzlich im Detektionsstrahlengang, insbesondere zwischen Linse 5, Sensor 6 und Sensorsystem 22 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 das Sensorsystem 22, beispielsweise in Form eines Photomultiplierarrays angeordnet, welches 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 und/oder transmittierte Licht auch in diesem spektralen Bereich analysiert werden.

10
5
20

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

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 Frequenzvervielfachung 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

25
30

Flammschutzmittel TBBPA und Sb_2O_3 um mehr als die Hälfte, hier nämlich 3,9ns kleiner ist.

5 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.

10 Fig. 5 zeigt Fluoreszenzabklingzeitkonstanten verschiedener Stoffe bei summierter Fluoreszenz.

15 In Fig. 5 sind die mono-exponentiellen Fluoreszenzabklingzeiten τ bei summierter Fluoreszenz für verschiedene Materialien, insbesondere Kunststoffe bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm gezeigt. Dabei werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

- PTFE (Polytetrafluorethylen)
- PFA (Perfluoralkoxy-Polymer)
- PLA (Polymilchsäure/Polyactid)
- Polyamid
- 20 - POM (Polyoxymethylen)
- PE-HD (Polyethylen hohe Dichte (High Density))
- PE-LD (Polyethylen niedrige Dichte (Low Density))
- PP (Polypropylen, Polypropylen Copo)
- PVC (Polyvenylchlorid (,W: Weich; ,H: Hart))
- 25 - PC (Polycarbonat (ABS: Acrylnitril-Butadien-Styrol))
- PS (Polystyrol)
- HIPS (Hochschlagfestes Polystyrol (High Impact Polystyrene))
- FR (verschiedene Flammschutzmittel).

30 Wie die Fig. 5 zeigt, weisen Gummi und Polyurethan stets sehr kurze Abklingzeiten auf. Diese eignen sich daher besonders gut, um diese gegenüber anderen Kunststoffen – auch aufgrund von möglicherweise schwachen spektralen Informationen dieser Stoffe – insgesamt zu erkennen bzw. zu unterscheiden. HIPS und PS haben eine sehr lange Abklingzeit, wobei diese durch die Anwesenheit

von Flammenschutzmitteln FR – wahrscheinlich aufgrund von Quench-Effekten – herabgesetzt wird: Ohne Flammenschutzmittel weist HIPS eine Abklingzeit von ca. 11 ns auf. Diese wird aufgrund von Flammenschutzmitteln auf 4-7,5 ns reduziert.

- 5 PVC zeigt eine im Vergleich zu anderen Kunststoffen sehr kurze Abklingzeit. Inso-
- weit kann die Fluoreszenzabklingkonstante als zusätzliche Information zur Identifi-
- zierung von PVC genutzt werden. Fig. 5 zeigt ebenfalls, dass reines ABS stets
- eine längere Fluoreszenzabklingzeitkonstante aufweist, als PC oder ABS gemischt
- 10 mit PC. PC alleine weist eine kurze Abklingzeit auf. Insoweit kann das Ab-
- klingverhalten genutzt werden, um ABS aus PC oder PC-ABS zu trennen. Dem
- gegenüber hat POM die längste Abklingzeit aller in Fig. 5 aufgeführten Stoffe. Die
- Fluoreszenzabklingzeitkonstante von POM kann dazu genutzt werden, POM ein-
- deutig zu identifizieren.
- 15 Fig. 6 zeigt eine Übersicht über eine bi-exponentielle Auswertung von Fluor-
- eszenzabklingzeiten verschiedener Materialien.

Fig. 6 gibt die bi-exponentiellen Abklingzeiten von verschiedenen Kunststoff-

materialien wieder. Grundsätzlich kann dabei aber auch eine monoexponentielle

20 Abklingzeitbestimmung bei bestimmten Kunststoffen bereits ausreichend sein:

Tabelle 1:

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.				

In obiger Tabelle 1 sind die Fluoreszenzabklingkonstanten τ in ns von diversen technischen Polymeren gemittelt über 10 s Mess-Dauer gezeigt. Die Fluoreszenzanregung fand bei einer Wellenlänge von 403 nm statt, Mono-exponentielle Auswertung: τ , bi-exponentielle Auswertung: τ_1 und τ_2 .

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 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 ist diese bei der zweidimensionalen Auftragung von τ_2 gegen τ_1 , wie in Figur 6 gezeigt; man findet dann Cluster, wie z.B. für die diversen Dehesiv-Folien. 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 reproduzierbare Werte. Die Messzeit konnte problemlos auch auf 1ms verkürzt werden und ergab nur unwesentlich stärker streuende Messwerte.

Zur Fluoreszenzanregung können die üblichen Lichtquellen für kurze Lichtblitze verwendet werden, wie z.B. Gasentladungslampen (Blitzlampen), 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, aber vorteilhaft, wenn die Dauer des Anregungspulses erheblich kleiner als die Fluoreszenzlebensdauer ist; dies kann auf effiziente Weise mit Halbleiter-Lasern erreicht werden.

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.

Tabelle 2. Bestimmung der Detektionswellenlänge.

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 bi-exponentielles Fitting.

Probe	$t_{\max}-t_{\text{xns}}$	$t_{\text{y ns}}-t_{\text{z ns}}$
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 Schredder-material um dieses von PET-Material unterscheiden zu können, das mit Ölen und

anderen lipophilen Stoffen wie z.B. Otto-Kraftstoff, Dieselmkraftstoff 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:

5

Tabelle 4: Fluoreszenzabklingkonstanten τ , τ_1 , τ_2 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 .

10

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 Dieselmkraftstoff 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)

15

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 lebensdauerabhängiges Fluoreszenzspektrum von einem PET-Derivat aufgenommen wurde. Dabei wurden bei den entsprechenden spektralen Wellenlängen die jeweiligen Fluoreszenzintensitäten der Fluoreszenzkomponenten mit vorwiegend kurzer ($t_{\text{Fluo1}} = 2\text{--}5$ ns), sowie mit vorwiegend langer Fluoreszenzlebensdauer ($t_{\text{Fluo2}} = 8\text{--}100$ 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 (450 nm).

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 3,0 ns nach der detektierten Maximalintensität ($t_{3\text{ns}}$), resultierend in der Fluoreszenzlebensdauer

5 τ_1 . Der zweite Abszissenabschnitt umfasst beginnend bei einem Abszissenabschnitt 5 ns hinter dem Maximum liegend (t_{5ns}) einen Bereich von 40 ns (bis t_{45ns}), aus welchem sich die Fluoreszenzlebensdauer τ_2 ergibt. Die Fluoreszenzlebensdauern werden durch exponentielles Fitting (exponential tail fit) der jeweiligen Kurvenabschnitte gemäß der Formel $I_{rel} = A * e^{-t/\tau}$ erhalten.

10 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 adaptieren.

15 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.

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

25 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
30 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 unten. Unter Verwendung der bi-exponentiellen Anteile ist die Zuordnung der Polyethylene ganz wesentlich vereinfacht und erheblich sicherer.

5 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
10 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
15 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.

20 Die Detektionswellenlänge für PE wurde hier bestimmt, indem ein lebensdauer-abhängiges Fluoreszenzspektrum eines PE-Derivates (HDPE) aufgenommen wurde. Dabei wurden bei den entsprechenden spektralen Wellenlängen die jeweiligen Fluoreszenzintensitäten der Fluoreszenzkomponenten mit vorwiegend kurzer ($t_{\text{Fluo1}} = 2\text{--}3$ ns), sowie mit vorwiegend langer Fluoreszenzlebensdauer ($t_{\text{Fluo2}} = 4\text{--}$
25 100 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 $I_{\text{rel}} = A \cdot e^{-t/\tau}$ 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.

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

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
-----------------	-------	-------	-------	---

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

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.

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.

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 ($t_{\text{Fluo1}} = 2\text{--}3$ ns), sowie mit vorwiegend langer Fluoreszenzlebensdauer ($t_{\text{Fluo2}} = 4\text{--}100$ 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 (480 nm).

5

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

10

15

20

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 Thermodule, 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.

25

30

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- (τ) und bi- (τ_1 , τ_2), 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 durch eine FLZA, also insbesondere mit Hilfe der Fluoreszenzabklingzeit-Konstante Stoffe und/oder deren Additive in oder auf Materialien einfach und höchst zuverlässig unterscheiden. Insbesondere 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 bei deren Bestimmung. Ein weiterer Vorteil ist, dass eine FLZA, insbesondere die Messung der Fluoreszenzlebenszeit einfach implementiert werden kann und so insbesondere beim Recycling großer Mengen von Kunststoffen eingesetzt werden kann. Die FLZA und deren Auswertung benötigt nur wenige Nanosekunden, so dass beispielsweise Kunststoffflakes zuverlässig, beispielsweise auf einem För-

derband, mit dem Licht bestrahlt werden und das reemittierte Licht dann zur FLZA verwendet werden kann.

5 Fig. 7 und Fig. 8 zeigen Intensitätsverteilungen sowie Fluoreszenzlebenszeitmessungen von Polystyrol (Fig. 7) und High Impact Polystyrol HIPS (Fig. 8). In der jeweils linken oberen Hälfte ist eine zweidimensionale Intensitätsverteilung („continuous plot“) zu sehen. Links unten ist jeweils die entsprechend eindimensionale Intensitätsverteilung entlang einer Linie im Spektrum von links nach rechts
10 gezeigt. Rechts oben ist jeweils die Intensität der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Hieraus ergibt sich für Polystyrol eine Abklingzeitkonstante von 7,7 ns (Fig. 7) und in Fig. 8 eine Abklingzeit für High Impact Polystyrol von 10,2 ns.

15 Zusammenfassend weist die Erfindung unter anderem die Vorteile auf, dass eine besonders zuverlässige Identifizierung von Stoffen und/oder deren Additiven ermöglicht wird. Darüber hinaus bietet die Erfindung den Vorteil, dass damit insbesondere Kunststoffe und insbesondere im Bereich Recycling schnell und in großen Mengen auf äußerst zuverlässige Weise identifiziert und gegebenenfalls dann aus
20 einem Materialstrom herausgetrennt werden können, um weiterverarbeitet zu werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass Stoffe, insbesondere Kunststoffe oder chemisch ähnliche Stoffe zuverlässig unterschieden werden können.

Hinsichtlich weiterer vorteilhafter Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird zur Vermeidung von Wiederholungen auf den allgemeinen Teil der
25 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.
30

Ansprüche

1. Vorrichtung zur Identifikation von einem oder mehreren Stoffen in einem Material, insbesondere wobei das Material in Granulatform vorliegt, umfassend
5 mindestens eine Lichtquelle, vorzugsweise in Form eines Lasers, zur Bestrahlung einer Probe des Materials mit Licht zumindest einer Wellenlänge, einen Detektor zur Detektion des von der Probe reemittierten und/oder transmittierten Lichts und
10 eine Analyseeinrichtung zur spektroskopischen Analyse des detektierten Lichts, dadurch gekennzeichnet, dass die Analyseeinrichtung mit dem Detektor zusammenwirkt und diese so ausgebildet sind, um mittels
- a) UV/VIS-Spektroskopie und/oder
 - 15 b) Fluoreszenz-Spektroskopie und/oder
 - c) Raman-Spektroskopie und/oder
 - d) Absorptions-Spektroskopie
- das detektierte Licht zu analysieren, und ein erstes Identifikationsergebnis für
20 zumindest einen Stoff der Probe zu erstellen und im Fall eines nicht eindeutigen ersten Identifikationsergebnisses, ein zweites Identifikationsergebnis für den zumindest einen Stoff auf Basis einer
- e) Fluoreszenzlicht-Abklingzeitanalyse, ‚FLZA‘,
- zu erstellen, wobei dann anhand des ersten Identifikationsergebnisses oder anhand des ersten und zweiten Identifikationsergebnisses der zumindest eine Stoff
25 zumindest teilweise identifiziert wird.
2. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, wobei die mindestens eine Lichtquelle zur Aussendung mindestens zweier Wellenlängen ausgebildet ist.
- 30 3. Vorrichtung gemäß Anspruch 2, wobei die zumindest zwei Wellenlängen basierend auf einer Grundfrequenz und deren Frequenzverdoppelung und/oder deren Frequenzverdrei- und/oder vervielfachung erzeugbar sind.

4. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 2-3, wobei zumindest eine der zumindest zwei Wellenlängen im Bereich zwischen 233nm und 300nm, insbesondere zwischen 250nm und 280nm, vorzugsweise 266nm liegt und wobei die zumindest eine andere Wellenlänge die entsprechende Wellenlängenverdoppelung der einen Wellenlänge ist.
- 5
5. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1-4, wobei die Probe in einer ersten Richtung mit der Lichtquelle bestrahlbar und das reemittierte Licht in einer zweiten Richtung detektierbar ist, wobei die erste Richtung und die zweite Richtung im Wesentlichen entgegengesetzt sind.
- 10
6. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1-5, wobei das erste Identifikationsergebnis anhand des mittels der FLZA ermittelten zweiten Identifikationsergebnisses auf Plausibilität durch die Analyseeinrichtung überprüfbar ist.
- 15
7. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1-6, wobei die mindestens eine Lichtquelle eine gepulste Lichtquelle mit Pulsdauern von mehr als 1 ns und weniger als 1ms, vorzugsweise mehr als 1 ns und weniger als 100ns, insbesondere mehr als 1 ns und weniger als 10ns, vorzugsweise zwischen 5ns und 10ns ist.
- 20
8. Vorrichtung gemäß Anspruch 7, wobei die Pulsdauer der zumindest einen Lichtquelle an die zeitliche Erfassung des reemittierten und/oder transmittierten Lichts angepasst ist, derart, dass der Abstand der Lichtpulse im Wesentlichen der Erfassungszeit des reemittierten und/oder transmittierten Lichts durch den Detektor entspricht.
- 25
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1-8, wobei mittels des Detektors das reemittierte und/oder transmittierte Licht im Nanosekunden-Bereich detektierbar ist.
- 30
10. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1-9, wobei eine Transporteinrichtung zur Zu- und Abführung der Probe angeordnet ist.

- 5 11. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1-10, wobei der Detektor ausgebildet ist, ein aufgenommenes Spektrum in für die spätere Analyse relevante und nicht-relevante Bereiche zu unterteilen, die nicht-relevanten Bereiche zu verwerfen und anstelle der nicht-relevanten Bereiche FLZA-relevante Daten in das Spektrum einzufügen.
- 10 12. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1-11, wobei mittels der FLZA die mehrfach exponentiellen Fluoreszenzabklingzeitkonstanten bestimmbar und analysierbar, insbesondere multi-exponentiell analysierbar, sind.
- 15 13. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1-12, wobei ein mittels des Detektors ausgegebenes Messsignal des detektierten Lichts über zumindest eine bestimmte Zeitspanne zur Bestimmung der Fluoreszenzabklingzeitkonstante durch die Analyseeinrichtung integriert wird, und insbesondere gemittelt wird.
- 20 14. Vorrichtung gemäß Anspruch 13, wobei das Messsignal über mehrere, insbesondere nicht überlappende Zeitspannen mittels der Analyseeinrichtung integriert wird.
- 25 15. Vorrichtung gemäß Anspruch 14, wobei die beiden Zeitspannen hinsichtlich ihrer Dauer gleich, hinsichtlich ihrer Grenzen unterschiedlich sind.
- 30 16. Vorrichtung gemäß einem Ansprüche 13-15, wobei die Analyseeinrichtung mit einer Speichereinrichtung verbindbar oder verbunden ist, wobei die Analyseeinrichtung zumindest einen Integrierer umfasst, wobei das Messsignal über zwei nicht überlappende Zeitspannen mittels des zumindest einen Integrierers getrennt integriert wird, wobei die Werte der integrierten Signale miteinander in Relation gebracht werden und anhand dieser Relation der zumindest eine Stoff anhand von in der Speichereinrichtung hinterlegten Referenz-Relations-Werten identifizierbar ist.
17. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 13-16, wobei die zumindest eine Zeitspanne zu einer abfallenden Flanke des Messsignals korrespondiert.

18. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 13-17, wobei bei der FLZA die Lage von zumindest einer Zeitspanne vor und/oder nach einer üblichen Halbwertszeit einer Fluoreszenzlebenszeit wählbar ist.
- 5 19. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1-18, wobei die Fluoreszenzabklingzeitkonstante des zu detektierenden zumindest einen Stoffs grob bekannt oder ermittelbar ist und die Dauer der Lichtpulse kleiner als die grob bekannte Fluoreszenzabklingzeitkonstante, insbesondere mindestens um den Faktor 5, vorzugsweise mindestens um den Faktor 10, wählbar ist.
- 10 20. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1-19, wobei eine Sortiereinrichtung angeordnet zur Trennung des identifizierten zumindest einen Stoffs aus einem Materialstrom von Stoffen die identifizierten Kunststoffe zum Recyclen trennbar ist.
- 15 21. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 12-20, wobei in einem Detektionsstrahlengang des reemittierten und/oder transmittierten Lichts ein optisches Gitter angeordnet ist und wobei das Licht in nullter Ordnung des vom optischen Gitter gebeugten Lichts zur FLZA, insbesondere zur Bestimmung der Fluoreszenzabklingzeitkonstanten, verwendet wird.
- 20 22. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1-21, wobei die Probe mehrfach hintereinander mit Licht der zumindest einen Wellenlänge mittels der Lichtquelle bestrahlbar ist und das entsprechende reemittierte und/oder transmittierte Licht mehrfach messbar und analysierbar ist.
- 25 23. Vorrichtung gemäß Anspruch 16, wobei die zumindest zwei Zeitspannen zu zeitlich verschiedenen, insbesondere aufeinanderfolgenden, Bestrahlungen der Probe mit Licht zuordenbar sind.
- 30 24. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1-23, dadurch gekennzeichnet, dass die Detektion des reemittierten und/oder transmittierten Lichts mittels des Detektors durch die Bestrahlung der Probe mit Licht mittels der Lichtquelle triggerbar ist.

25. Verfahren zur Identifikation von einem oder mehreren Stoffen in einem Material, insbesondere wobei das Material in Granulatform vorliegt, wobei mit mindestens einer Lichtquelle, vorzugsweise in Form eines Lasers, eine Probe des Materials mit Licht zumindest einer Wellenlänge bestrahlt wird und mittels eines Detektors das von der Probe des Materials reemittierte und/oder transmittierte Licht detektiert wird und das detektierte Licht von einer Analyseinrichtung spektroskopisch analysiert wird, dadurch gekennzeichnet, dass
- 5
- mittels
- 10 a) UV/VIS-Spektroskopie und/oder
b) Fluoreszenz-Spektroskopie und/oder
c) Raman-Spektroskopie und/oder
d) Absorptions-Spektroskopie
- das detektierte Licht analysiert wird und ein erstes Identifikationsergebnis für
- 15 zumindest einen Stoff in der Probe erstellt wird und wobei im Fall eines nicht eindeutigen ersten Identifikationsergebnisses, ein zweites Identifikationsergebnis für den zumindest einen Stoff auf Basis einer
- e) Fluoreszenzlicht-Abklingzeitanalyse, ‚FLZA‘,
- 20 erstellt wird und wobei dann anhand des ersten Identifikationsergebnisses oder anhand des ersten und zweiten Identifikationsergebnisses der zumindest eine Stoff zumindest teilweise identifiziert wird.
26. Verwendung der Fluoreszenzlicht-Abklingzeit zur Überprüfung, insbesondere lediglich hinsichtlich Plausibilität, eines mittels UV/VIS-Spektroskopie und/oder Fluoreszenz-Spektroskopie und/oder Raman-Spektroskopie zumindest
- 25 teilweise identifizierten Stoffs eines Materials.

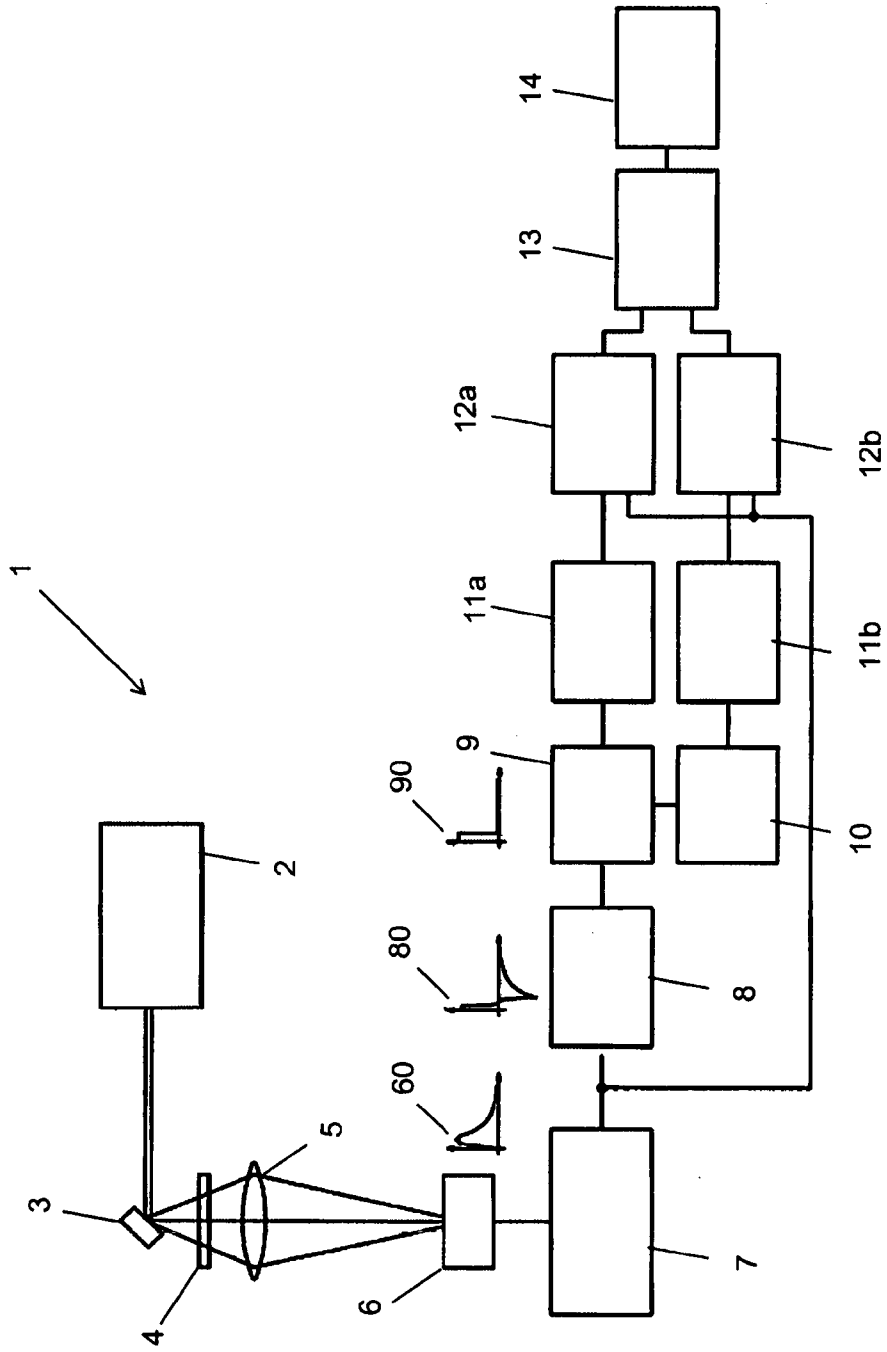


Fig. 1

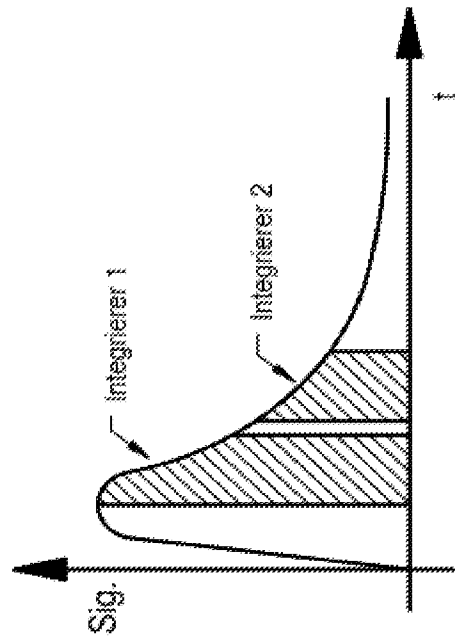


Fig. 2

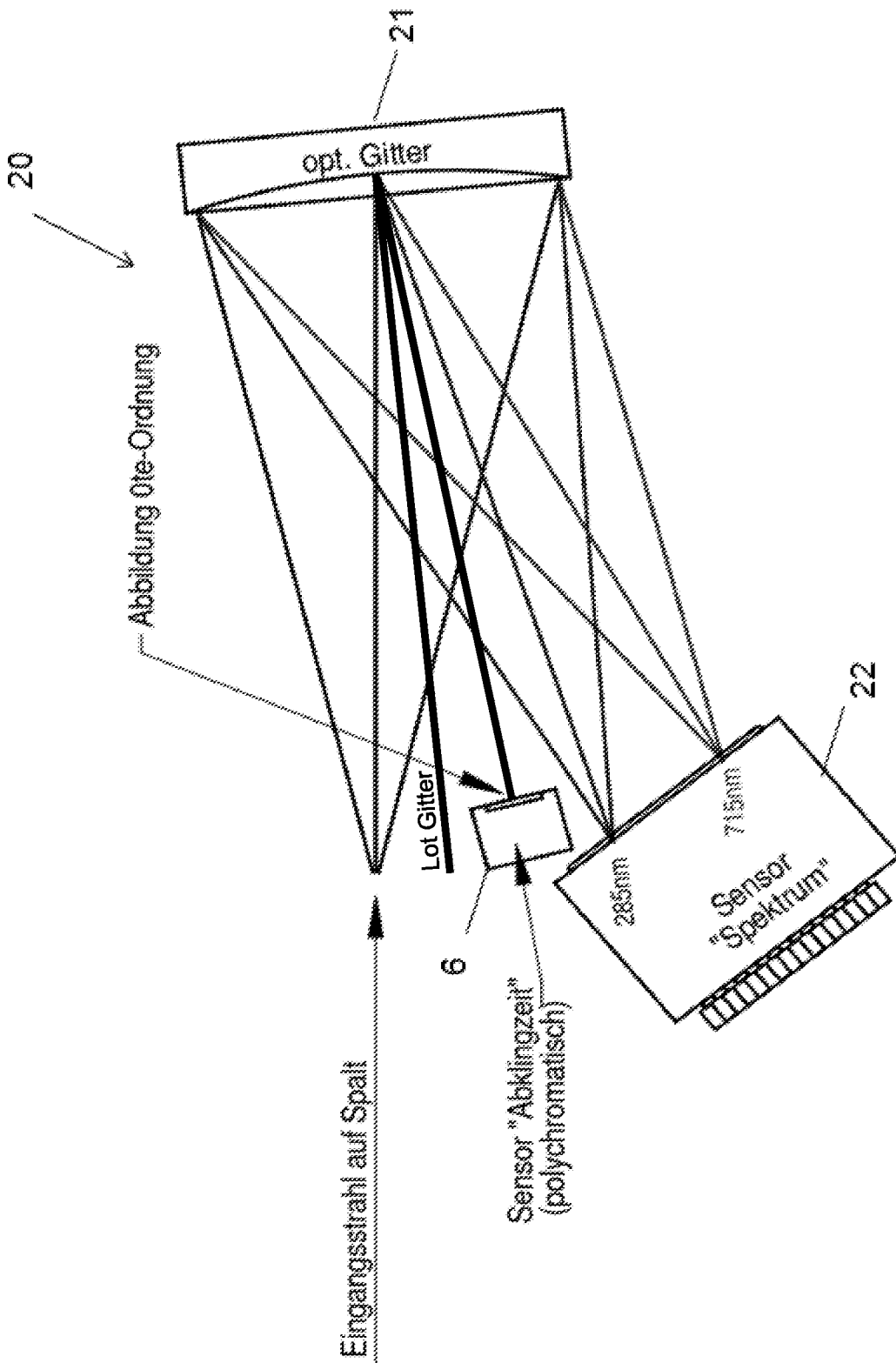


Fig. 3

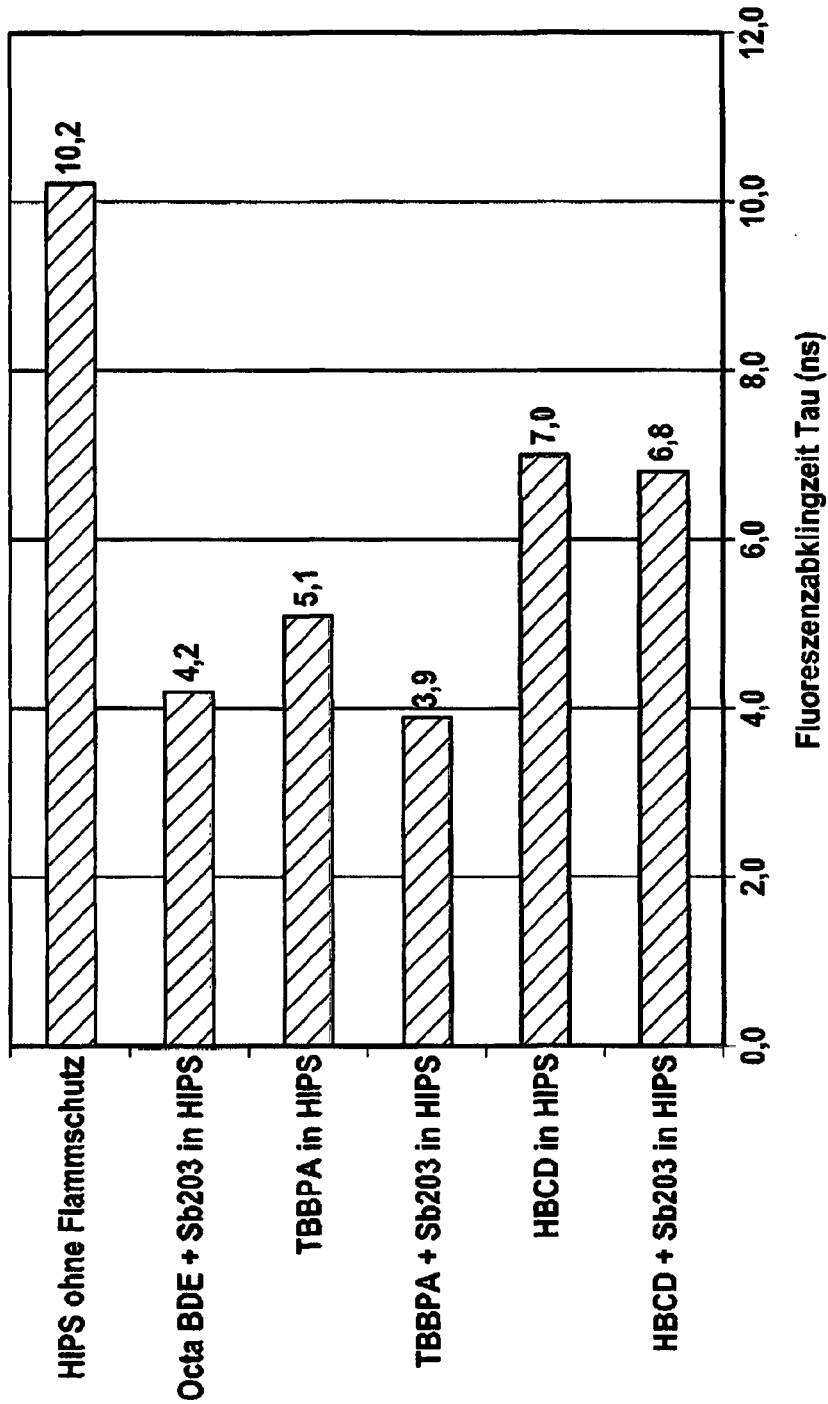


Fig. 4

Zeitkonstante Tau für Abklingverhalten bei summierter Fluoreszenz mit Anregung 266 nm

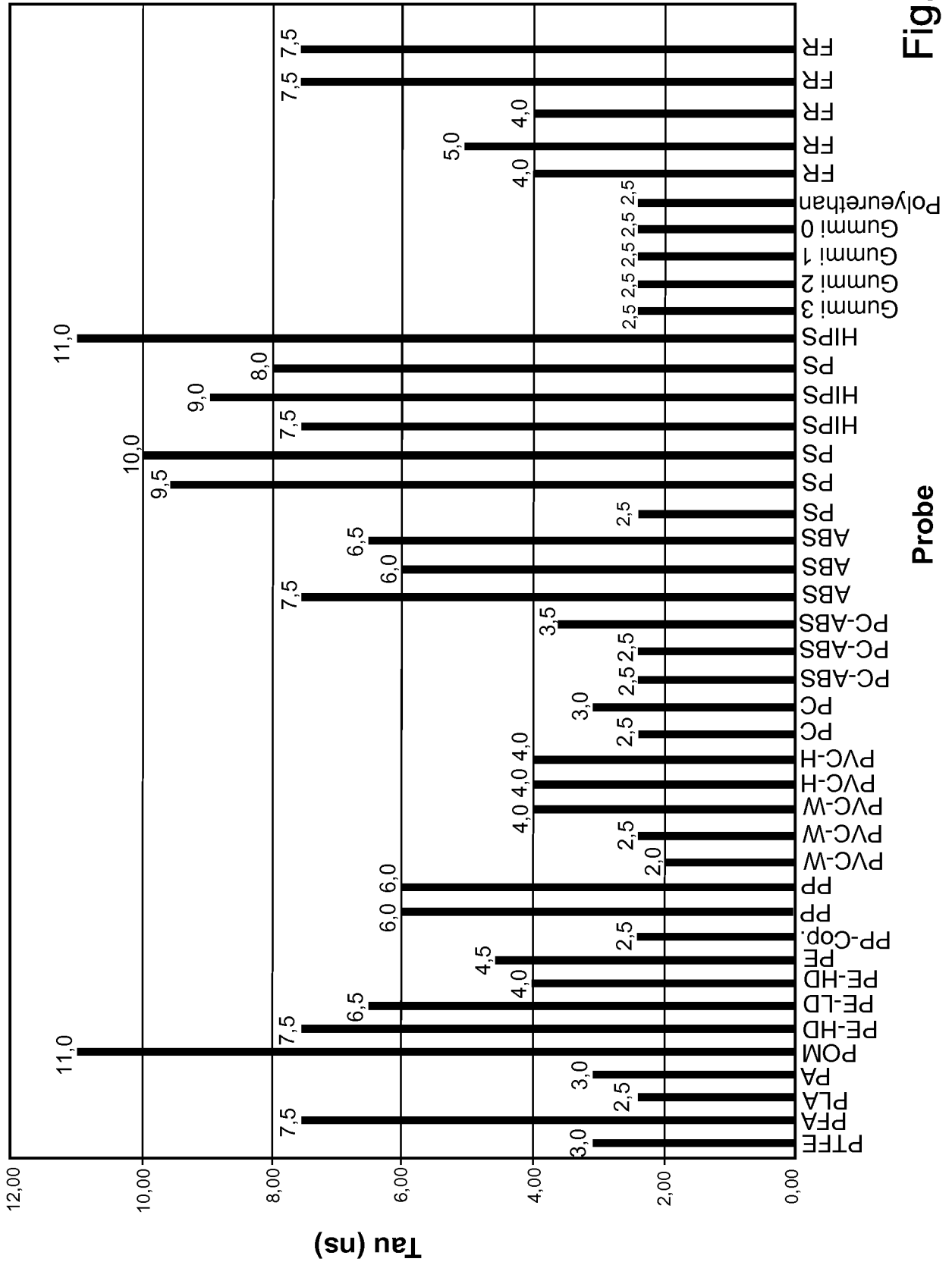


Fig. 5

Probe

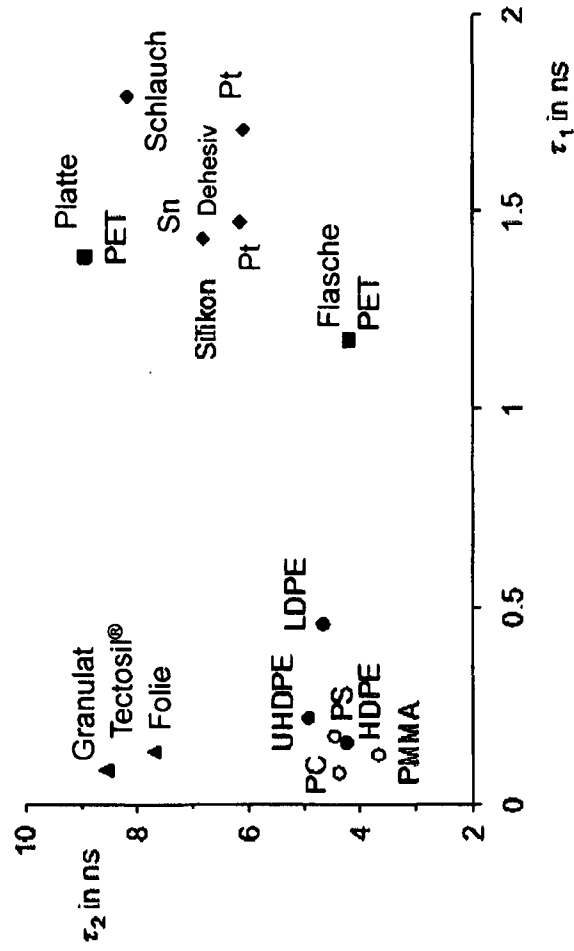


Fig. 6

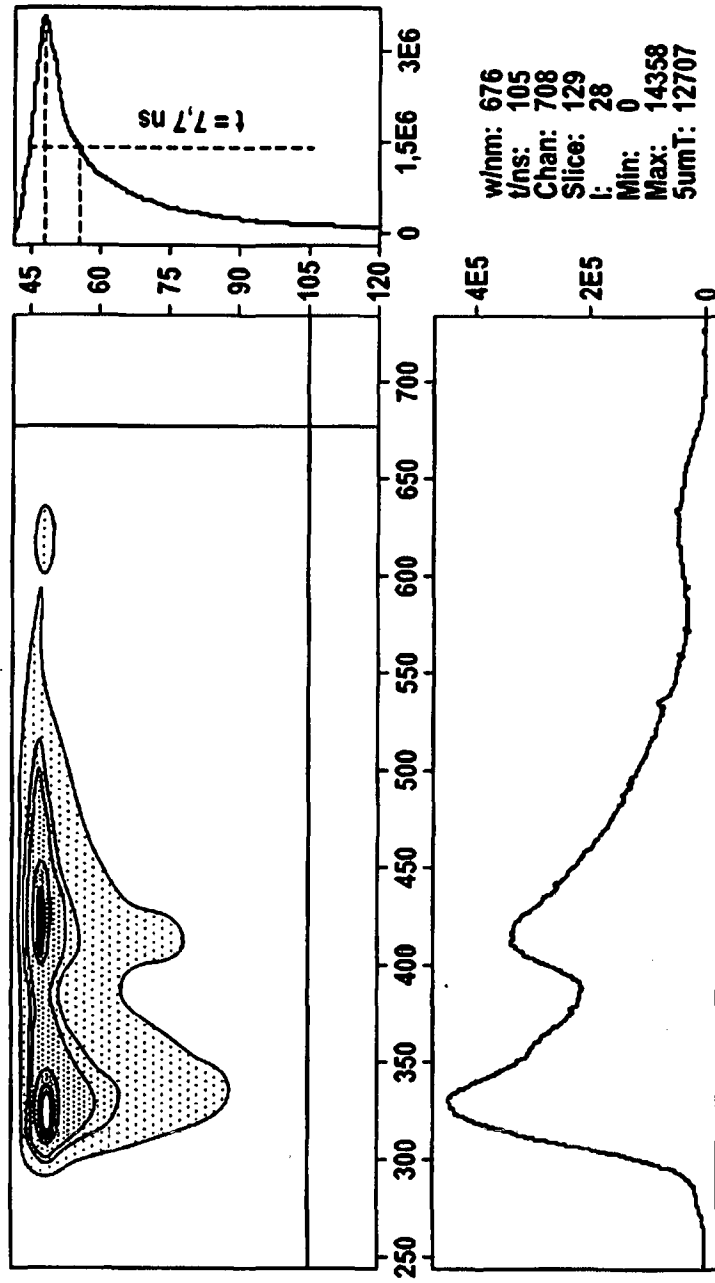


Fig. 7

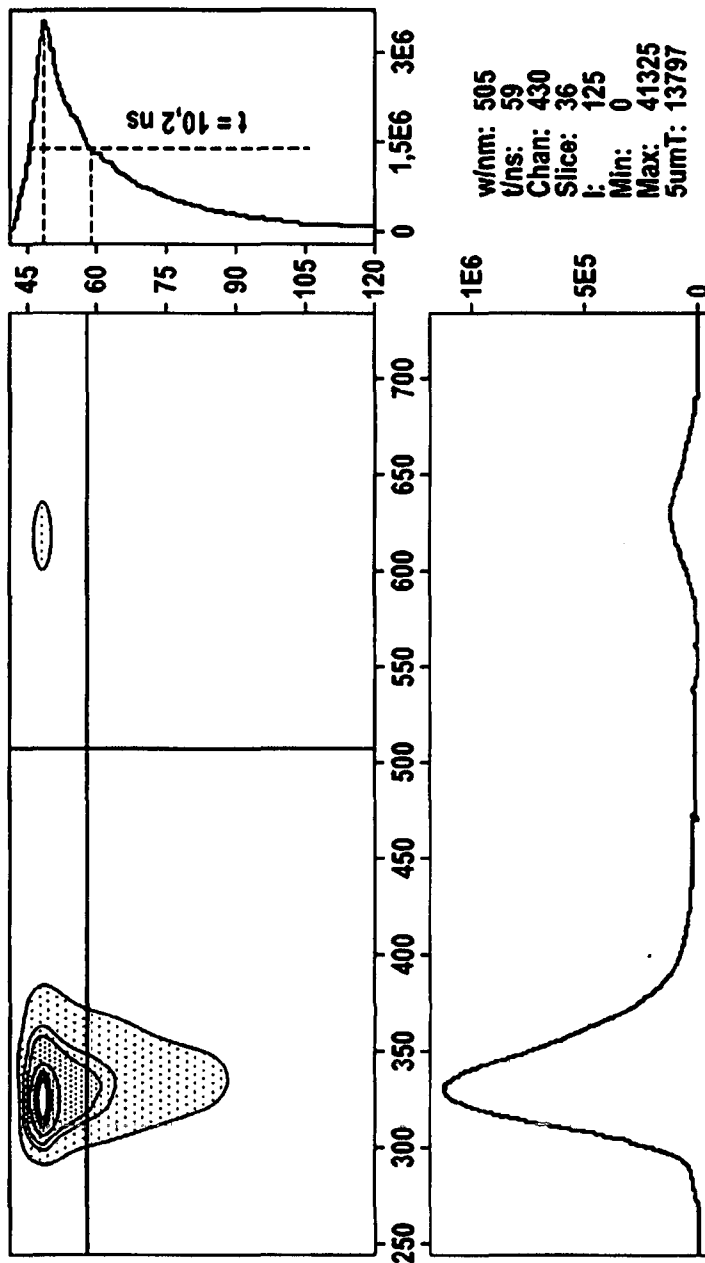


Fig. 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2017/200077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. G01N21/64 G01N33/44 G01N21/85 B07C5/34
 ADD. G01N21/31 G01N21/65 B29B17/02

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)
 G01N B07C B29B

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	US 7 359 040 B1 (PENDELL-JONES JAMES E [US] ET AL) 15 April 2008 (2008-04-15)	1,2,5-9, 11-19, 22-26
Y	column 2, line 18 - line 23 column 3, line 57 - line 61 claims 7-10 figure 1	3,4,10, 20,21
X	DE 44 33 937 A1 (HUONKER MARTIN DIPL ING [DE]; VOS ANDREAS DIPL PHYS [DE]) 28 March 1996 (1996-03-28)	1,2, 5-20, 22-26
Y	column 1, line 3 - line 7 column 2, line 31 - line 36 column 3, line 32 - line 33 column 3, line 65 - column 4, line 13 claims 1,4,16 figure 1	3,4,10, 20,21
	----- -/--	

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 13 November 2017	Date of mailing of the international search report 24/11/2017
---	--

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 Witte, Thomas
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2017/200077

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 410 154 A (BROICHER HERIBERT F [DE] ET AL) 25 April 1995 (1995-04-25) column 2, line 61 - column 3, line 2 column 3, line 25 - line 37 column 3, line 57 - column 4, line 2 figure 1	3,4
Y	----- TW I 468 653 B (OTO PHOTONICS INC [TW]) 11 January 2015 (2015-01-11) page 5, line 23 - page 8, line 6 figure 1	21
A	----- DE 43 40 914 A1 (BRUKER ANALYTISCHE MESSTECHNIK [DE]) 8 June 1995 (1995-06-08) column 7, line 67 - column 8, line 19 -----	1,25,26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2017/200077

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 7359040	B1	15-04-2008	NONE

DE 4433937	A1	28-03-1996	NONE

US 5410154	A	25-04-1995	AU 667202 B2 14-03-1996
			DE 4137008 A1 13-05-1993
			EP 0612406 A1 31-08-1994
			US 5410154 A 25-04-1995
			WO 9310436 A1 27-05-1993

TW I468653	B	11-01-2015	NONE

DE 4340914	A1	08-06-1995	DE 4340914 A1 08-06-1995
			GB 2284477 A 07-06-1995
			US 5510619 A 23-04-1996

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	G01N21/64	G01N33/44
ADD.	G01N21/31	G01N21/65
		G01N21/85
		B29B17/02
		B07C5/34
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
G01N B07C B29B		
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	US 7 359 040 B1 (PENDELL-JONES JAMES E [US] ET AL) 15. April 2008 (2008-04-15)	1,2,5-9, 11-19, 22-26
Y	Spalte 2, Zeile 18 - Zeile 23 Spalte 3, Zeile 57 - Zeile 61 Ansprüche 7-10 Abbildung 1	3,4,10, 20,21

X	DE 44 33 937 A1 (HUONKER MARTIN DIPL ING [DE]; VOS ANDREAS DIPL PHYS [DE]) 28. März 1996 (1996-03-28)	1,2, 5-20, 22-26
Y	Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 7 Spalte 2, Zeile 31 - Zeile 36 Spalte 3, Zeile 32 - Zeile 33 Spalte 3, Zeile 65 - Spalte 4, Zeile 13 Ansprüche 1,4,16 Abbildung 1	3,4,10, 20,21

	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
13. November 2017		24/11/2017
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 Witte, Thomas

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 410 154 A (BROICHER HERIBERT F [DE] ET AL) 25. April 1995 (1995-04-25) Spalte 2, Zeile 61 - Spalte 3, Zeile 2 Spalte 3, Zeile 25 - Zeile 37 Spalte 3, Zeile 57 - Spalte 4, Zeile 2 Abbildung 1 -----	3,4
Y	TW I 468 653 B (OTO PHOTONICS INC [TW]) 11. Januar 2015 (2015-01-11) Seite 5, Zeile 23 - Seite 8, Zeile 6 Abbildung 1 -----	21
A	DE 43 40 914 A1 (BRUKER ANALYTISCHE MESSTECHNIK [DE]) 8. Juni 1995 (1995-06-08) Spalte 7, Zeile 67 - Spalte 8, Zeile 19 -----	1,25,26

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2017/200077

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 7359040	B1	15-04-2008	KEINE

DE 4433937	A1	28-03-1996	KEINE

US 5410154	A	25-04-1995	AU 667202 B2 14-03-1996
			DE 4137008 A1 13-05-1993
			EP 0612406 A1 31-08-1994
			US 5410154 A 25-04-1995
			WO 9310436 A1 27-05-1993

TW I468653	B	11-01-2015	KEINE

DE 4340914	A1	08-06-1995	DE 4340914 A1 08-06-1995
			GB 2284477 A 07-06-1995
			US 5510619 A 23-04-1996
