

(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
1. Oktober 2015 (01.10.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/144114 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08K 5/3437 (2006.01) *G01N 31/22* (2006.01)
C09B 5/62 (2006.01) *B29B 17/02* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2015/000102

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. März 2015 (04.03.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2014 004 529.3 27. März 2014 (27.03.2014) DE

(71) Anmelder: LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
MÜNCHEN [DE/DE]; Geschwister-Scholl-Platz 1, 80539
München (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): LANGHALS, Heinz [DE/DE];
Eichendorffstr. 40, 85521 Ottobrunn (DE).
SCHLÜCKER, Thorben [DE/DE]; Rubensstr. 22, 85521
Ottobrunn (DE). ZGELA, Dominik [DE/DE]; Rolf-
Pinegger-Str. 29, 80689 München (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, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,

MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
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).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität
einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17
Ziffer iii)

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: AUTOMATIC SORTING OF POLYMER MATERIALS ON THE BASIS OF THE FLUORESCENCE DECAY TIME
OF THE INTRINSIC FLUORESCENCE OF THE POLYMER AND OF THE FLUORESCENCE OF MARKING AGENTS

(54) Bezeichnung : DIE AUTOMATISCHE SORTIERUNG VON POLYMERMATERIALIEN ANHAND DER
FLUORESCENZABKLINGZEIT DER EIGENFLUORESCENZ DES POLYMERS UND DER FLUORESCENZ VON
MARKIERUNGSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to the identification of polymer materials on the basis of the fluorescence decay time of the
intrinsic fluorescence of the polymer materials for definite sorting in a completely separated manner. The invention further relates to
marking with fluorescent dyes, which, because of the specific fluorescence decay times of the fluorescent dyes, can further increase
the sorting reliability by means of redundancy and can be used to identify particular batches.

(57) Zusammenfassung: Polymermaterialien werden anhand der Fluoreszenzabklingzeit ihrer Eigenfluoreszenz für das eindeutige,
sortenreine Sortieren identifiziert. Darüber hinaus wird eine Markierung mit Fluoreszenzfarbstoffen vorgestellt, die mit ihren
spezifischen Fluoreszenzabklingzeiten zum einen über Redundanz die Sortier-Sicherheit weiter erhöhen können und zum anderen
zur Identifizierung besonderer Chargen eingesetzt werden können.



WO 2015/144114 A1

DIE AUTOMATISCHE SORTIERUNG VON POLYMERMATERIALIEN ANHAND DER FLUORESZENZABKLINGZEIT DER EIGENFLUORESZENZ DES POLYMERS UND DER FLUORESZENZ VON MARKIERUNGSTOFFEN

Stand der Technik

Organische Polymermaterialien stellen technische Massenprodukte dar, deren Wiederverwertung zunehmend interessanter und wichtiger wird. Durch die unkontrollierte Entsorgung solcher Materialien sind in zunehmendem Maße Umweltprobleme entstanden („Plastic Planet“). Darüber hinaus bildet das Recycling von Polymermaterialien eine wertvolle Quelle für organische Rohstoffe. Der ganz überwiegende Anteil der technisch eingesetzten makromolekularen Materialien sind Thermoplaste, die sich grundsätzlich durch Aufschmelzen und neue Formgebung wiederverwenden lassen; dies erfordert aber wegen der Unverträglichkeit polymerer Stoffe untereinander in hohem Maße Sortenreinheit, denn bereits 5% Fremdmaterial kann die Eigenschaften in erheblichem Maße verschlechtern. Gebrauchte Materialien fallen allerdings in den wenigsten Fällen sortenrein an, allenfalls als Abfall bei Produktionsprozessen; gesammeltes Material ist üblicherweise mehr oder weniger vermischt und muss, insbesondere vor der Verarbeitung zu hochwertigen Produkten, sortiert werden. Ein Sortieren ist auch bei andersartiger Wiederverwertung interessant, weil dann die entsprechenden Prozesse genau auf die jeweiligen Materialien abgestimmt werden können. Das Sortieren zum Recycling erfordert eine schnelle, effiziente und wenig aufwendige Detektionsmethode. Es sind Detektionsverfahren bekannt, die auf der unterschiedlichen Dichte oder den elektrostatischen Eigenschaften [1] makromolekularer Stoffe beruhen; solche Verfahren sind grundsätzlich aufwendig und störanfällig.

Optische Methoden sind attraktiv, weil sie schnell und sicher sind und nur einen verhältnismäßig kleinen Aufwand erfordern. Die Markierung von Polymermaterialien mit Fluoreszenzfarbstoffen ist beschrieben worden [2], um anhand der Fluoreszenzspektren (Wellenlängenabhängigkeit der Fluoreszenzintensität) auf das jeweilige Material bzw. die jeweilige Charge zu schließen [3,4]. Dieses Verfahren erfordert die Registrierung und Zuordnung der Fluoreszenzspektren individuell für jedes Kunststoff-Teilchen und ist dadurch grundsätzlich verhältnismäßig aufwändig. Außerdem müssen die Polymermaterialien für ihre Sortierung bereits markiert sein; dies schränkt das Verfahren auf ein gezieltes Recycling ein. Es ist insbesondere allgemein für Altstoffe unbrauchbar. Es wäre wünschenswert, wenn ein Sortierverfahren auch für unmarkiertes Material zur Verfügung stünde und somit das aufwändige Registrieren von Fluoreszenzspektren vermeiden würde.

Aufgabenstellung

Es bestand die Aufgabe, ein optisches Detektionssystem zu entwickeln, um unmarkierte polymere Werkstoffe sortenrein zu identifizieren.

Beschreibung

Wir haben gefunden, dass technische polymere Werkstoffe (hier als Beispiele Luran, Delrin und Ultramid) überraschend starke Eigenfluoreszenzen zeigen wenn sie beispielsweise im UV-Bereich, insbesondere im UVA-Bereich, oder auch im kurzweilig sichtbaren Bereich optisch angeregt werden; siehe Figur 1. Man könnte nun eine Identifizierung über die Eigenfluoreszenzspektren versuchen und hätte dann unverändert die Problematik, die Wellenlängenabhängigkeit der Fluoreszenz zu registrieren und hierüber eine Identifizierung vorzunehmen. Wir haben demgegenüber gefunden, dass die Fluoreszenzabklingzeit überraschend stark von den eingesetzten Materialien abhängt; siehe die Figuren 2 bis 4 und Tabelle 1. Die Zeitkonstante der Fluoreszenzabklingzeit kann als „Fingerabdruck“ des jeweiligen Polymermaterials verwendet werden; die Zeitkonstante ist nur wenig von der Anregungswellenlänge abhängig; siehe Figur 5. Zweckmäßigerweise erfolgt die optische Anregung im UVA mit beliebigen Lichtquellen, bevorzugt im Bereich von 365 nm; hier sind die Quecksilberdampf-Linie bei 365 nm oder die Wasserstoff-Balmer-Linien bei 397, 389 und 384 nm, aber auch Obertöne von Neodym YAG-Lasern, wie z.B. bei 355 nm, von Interesse, oder aber auch die Lichtemissionen diverser Halbleiter-Laser (z.B. auf Galliumnitrid-Basis), die in Wellenlängenbereichen bis beispielsweise 405 nm zur Verfügung stehen und sich als gepulste Lichtquellen sehr gut eignen. Man erhält unter Fluoreszenzanregung bei 365 nm beispielsweise bei einer Detektion bei 573 nm (diese Wellenlänge wird bevorzugt, weil man damit eine Vielzahl von Kunststoffen und Markern abdeckt) für die technischen Kunststoffe Ultramid 1.96 ns, für Delrin 0.74 ns und für Luran 3.53 ns Abklingzeit (die kurzzeitige Komponente wird bevorzugt), die sich sehr gut unterscheiden lassen und damit eine hohe Detektionssicherheit ermöglichen; siehe Tabelle 1.

Da die Fluoreszenzabklingkurven üblicherweise genau mit Exponentialfunktionen beschrieben werden können, ist gleiches Vorgehen für die Detektion diverser Polymer-Materialien möglich. Es ist dabei nicht einmal erforderlich, den ganzen Exponentialverlauf zu erfassen, sondern es reichen zwei punktförmige oder auch integrierende Intensitätsmessungen [5] (Kumulation - Summation - der Einzelmessungen jeweils über eine definierte Dauer) zu unterschiedlichen Zeiten völlig aus. Bei biexponentiellem Verlauf benötigt man drei Intensitätsmessungen, bei den reinen Kunststoffen sind aber die monoexponentiellen Anteile relevant.

Tabelle 1. Fluoreszenzabklingzeiten reiner Polymerer, der Marker in Chloroform-Lösung und der dotierten Polymeren.

| Probe | τ in ns ^{a)} | τ_{bi} in ns ^{b)} | λ_{ex} ^{c)} | λ_{em} ^{d)} |
|--|----------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Delrin | 0.74 ^{e)} | 5.78 | 365 | 573 |
| Luran | 3.53 ^{e)} | 8.42 | 365 | 573 |
| Ultramid | 1.96 ^{e)} | 7.83 | 365 | 573 |
| Ester 1 in CHCl ₃ | 3.53 | | 442 | 485 |
| S-13 (2) in CHCl ₃ | 4.06 | | 490 | 573 |
| Terrylen 3 in CHCl ₃ | 3.66 | | 598 | 667 |
| Delrin-Ester (1) | 3.90 | | 442 | 485 |
| Delrin-Ester (1) | 3.92 | | 490 | 573 |
| Delrin-S-13 (2) | 3.74 | | 490 | 573 |
| Delrin-Terrylen (3) | 3.31 | | 598 | 667 |
| Delrin-Terrylen (3) | 3.34 | | 490 | 667 |
| Luran-Ester (1) | 4.08 | | 490 | 573 |
| Luran-S-13 (2) | 4.56 | | 490 | 573 |
| Luran-Terrylen (3) | 3.53 | | 598 | 667 |
| Luran-Terrylen (3) | 3.96 | | 490 | 667 |
| Ultramid-Ester (1) | 2.44 ^{e)} | 7.53 | 442 | 485 |
| Ultramid-Ester (1) | 2.26 ^{e)} | 5.75 | 490 | 573 |
| Ultramid-S-13 (2) | 1.83 ^{e)} | 5.37 | 490 | 573 |
| Ultramid-Terrylen (3) | 2.34 ^{e)} | 6.98 | 598 | 667 |

a) Fluoreszenz-Abklingkonstante;

b) zusätzlicher biexponentieller Anteil;

c) Anregungswellenlänge in nm;

d) Detektionswellenlänge in nm.

e) Bi-exponentiell ausgewertet.

Die Integration über jeweils eine definierte Zeitspanne, zweckmäßigerweise eine Messung vor der ersten Halbwertzeit und eine Messung nach der ersten Halbwertzeit, 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 erfordert das zwei Messvorgänge in Abständen von ein bis zwei Nanosekunden mit Integrationszeiten von ebenfalls etwa ein bis zwei Nanosekunden. Messungen mit einer solchen zeitlichen Auflösung stellen zwar elektronisch kein Problem dar, der Messvorgang lässt sich aber weiter vereinfachen, indem die Kunststoff-Probe nicht nur einmal, sondern periodisch optisch angeregt wird. Man kann davon ausgehen, 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 brauchen dann nicht einmal innerhalb einer Abklingzeit zu erfolgen, sondern können zeitverschoben bei zwei aufeinanderfolgenden Pulsen vorgenommen werden, und die Anforderungen an die elektronischen Bauelemente für die Auswertung werden dadurch noch weiter verkleinert.

Tabelle 2. Test auf Reproduzierbarkeit der Messung der Fluoreszenzabklingzeiten und der Methode durch Wiederholung der Einzelversuche bei jeweils unterschiedlich geschütteten und damit verschieden orientierten Granulat-Proben.

| Probe | τ in ns ^{a)} | τ_m, s ^{b)} | λ_{ex} ^{c)} | λ_{em} ^{d)} |
|---------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Delrin-Ester (1) | 3.92 | | 442 | 485 |
| Delrin-Ester (1) | 3.91 | | 442 | 485 |
| Delrin-Ester (1) | 3.95 | | 442 | 485 |
| Delrin-Ester (1) | 3.91 | | 442 | 485 |
| Delrin-Ester (1) | 3.90 | 3.92, 0.02 | 442 | 485 |
| Delrin-S-13 (2) | 3.78 | | 490 | 573 |
| Delrin-S-13 (2) | 3.77 | | 490 | 573 |
| Delrin-S-13 (2) | 3.79 | | 490 | 573 |
| Delrin-S-13 (2) | 3.79 | | 490 | 573 |
| Delrin-S-13 (2) | 3.73 | | 490 | 573 |
| Delrin-S-13 (2) | 3.74 | 3.77, 0.03 | 490 | 573 |
| Delrin-Terrylen (3) | 3.35 | | 598 | 667 |
| Delrin-Terrylen (3) | 3.45 | | 598 | 667 |
| Delrin-Terrylen (3) | 3.31 | 3.37, 0.07 | 598 | 667 |
| Luran-S-13 (2) | 4.55 | | 490 | 573 |
| Luran-S-13 (2) | 4.56 | | 490 | 573 |
| Luran-S-13 (2) | 4.43 | 4.51, 0.07 | 490 | 573 |
| Ultramid-Ester (1) | 2.43 | | 442 | 485 |
| Ultramid-Ester (1) | 2.44 | 2.44 | 442 | 485 |

a) Fluoreszenz-Abklingkonstante;

b) Mittelwert, Standardabweichung s ;

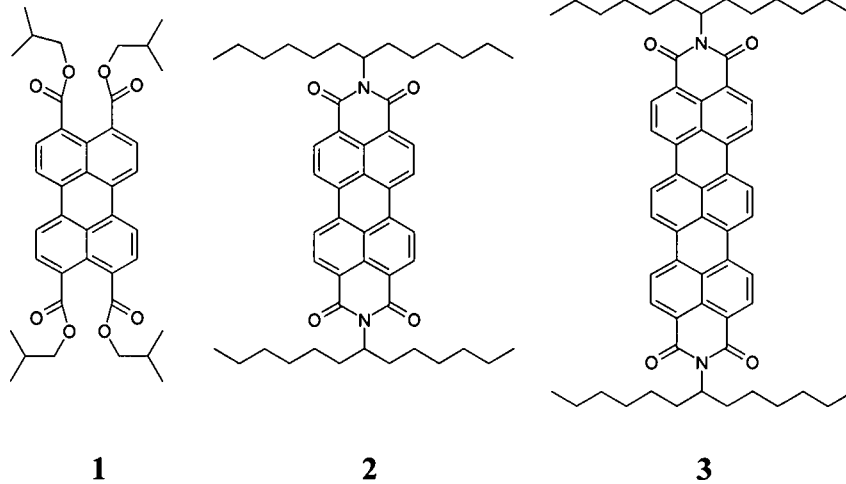
c) Anregungswellenlänge in nm;

d) Detektionswellenlänge in nm.

Leistungsfähiger ist die Messung innerhalb eines Fluoreszenzabklingvorgangs, indem die Detektion der beiden erforderlichen integrierten Signale bei periodischer Anregung zeitverschoben und durch den Anregungspuls getriggert vorgenommen wird; hier kann eine Auftrennung beispielsweise mit zwei parallel arbeitenden phasenempfindlichen Detektoren (PSD) erfolgen, über die, über zwei unterschiedliche Zeitbereiche der Abklingkurve integrierend, die Intensitäten gemessen werden. Schließlich ist es nicht einmal erforderlich, die absolute Abklingzeit zu bestimmen, denn hier können auch gerätespezifische Rohdaten verwendet werden, solange diese hinreichend reproduzierbar sind; bei allen verwendeten Geräten hat sich eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit der Messwerte auch als Rohdaten (z.B. nicht durch Dekonvolution korrigiert) ergeben. Es werden sehr kleine Standardabweichungen s von 0.02 bis 0.07 ns gefunden, die eine eindeutige Diskriminierung zwischen den diversen Proben belegen; siehe Tabelle 2. Durch die unproblematische Verwendung auch von Rohdaten wird das Verfahren noch erheblich weiter vereinfacht.

Wenn man berücksichtigt, 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 500 m/s (man sollte aus technologischen Gründen deutlich unter der Schallgeschwindigkeit bleiben) mehr als 200 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 bestimmt), kann man mit einer Sortierlinie dann 1.5 Tonnen Material pro Stunde sortieren. Dies ist als realistische technologische Dauer-Sortierleistung zu betrachten, die von der beschriebenen Detektionsmethode bewältigt werden kann. In vielen Fällen sind aber so hohe Sortierleistungen nicht erforderlich; bei kleineren Sortierleistungen sind die Anforderungen an Elektronik und Mechanik erheblich niedriger.

Das hier beschriebene Verfahren nutzt die Eigenfluoreszenz der Materialien aus. Man kann die Polymermaterialien zusätzlich mit Fluoreszenzmarkern dotieren; bei Dotierungskonzentrationen unter 0.02 ppm sind die Marker für das menschliche Auge unsichtbar. Für die Marker ist eine minimale Lichtechtheit erforderlich; werden Kunststoffe vor der Detektion geschreddert, ist dieses Problem wegen der Entstehung frischer Bruchflächen wenig gravierend. Als typische lichtechte Fluoreszenzfarbstoffe können Perylenderivate und andere *peri*-Arylene, wie z.B. **1 bis 3**, verwendet werden; für die UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren in Chloroform-Lösung siehe Figur 6.



Wir haben als kurzweiliges, sichtbar fluoreszierendes Perylenderivat den Perylentetracarbonsäuretetraisobutylester **1** [6], für mittlere Wellenlängen das Bisimid **2** [7] und für längere Wellenlängen das Terrylenderivat **3** [8] verwendet - siehe Figur 12 -, die sich in ihren Fluoreszenzspektren erheblich unterscheiden - siehe Figur 6 -, und haben dadurch eine erstaunlich eindeutige weitere Markierungsmöglichkeit erzielt. Strahlt man kurzweiliger in die markierten Materialien ein, also beispielsweise bei 365 nm, aber auch bis 405 nm ein, dann erhält man die Eigenfluoreszenz des Polymers. Bei 365 nm wird praktisch kein Farbstoff optisch angeregt, und wir haben experimentell nahezu ausschließlich die dominierende Eigenfluoreszenz der Polymermaterialien gefunden; die Fluoreszenz der Marker bleibt unbedeutend. Strahlt man aber längerwellig in die langwelligen Absorptionsspektren der Farbstoffe ein - hier kann man auch 490 nm für alle Marker-Farbstoffe verwenden -, dann findet man praktisch nur die Fluoreszenz der Marker. Dies ist technologisch interessant, denn man kann z.B. auf diese Weise das Polymer-Grundmaterial durch eine kurzweilige Anregung über seine Eigenfluoreszenz identifizieren und dann über die Fluoreszenz zugesetzter Marker (z.B. **1** bis **3**) nach speziellen Chargen weiter sortieren. Da die Marker in gut unterscheidbaren Spektralbereichen fluoreszieren, können mehrere Marker gleichzeitig anwesend sein und unabhängig voneinander detektiert werden. Die Kodierung der Chargen kann dadurch auch binär erfolgen, indem z.B. ein Marker vorhanden ist, oder ein anderer oder auch beide u.s.w.; man erhält dadurch bei n Markern $2^n - 1$ Codiermöglichkeiten (wenn undotiertes Material nicht berücksichtigt wird). Im konkreten Fall ergeben sich sieben Codiermöglichkeiten, die sieben unterschiedlichen Chargen der jeweiligen Polymere entsprechen können. Hier ist die Unterscheidung der Marker nach den Fluoreszenzwellenlängen vorgenommen worden. Darüber hinaus unterscheiden sich die Marker auch in ihren Fluoreszenzabklingzeiten, die für jede Marker-Polymer-Kombination

charakteristisch ist; siehe Figur 7 bis 15. Man kann also entweder nach Wellenlängen oder nach Fluoreszenzabklingzeiten sortieren. Wenn man beide Kriterien einsetzt erhält man eine Redundanz, durch die die Sortiersicherheit weiter erhöht wird; dies kann bei speziellen Chargen aus hochwertigen Materialien eine besondere Bedeutung erhalten. Schließlich kann man auch undotiertes Material im Nachhinein mit Fluoreszenzfarbstoffe dotieren, z.B. durch Eindiffundieren aus flüssiger Phase oder über die Gasphase, oder auch über Schmelzvorgänge; hierüber lässt sich, z.B. durch Redundanz, die Sortiersicherheit bei Alt-Materialien noch ganz wesentlich erhöhen.

Das hier beschriebene Verfahren ist primär für das Recyclen von Kunststoffen entwickelt worden, es kann aber auch allgemein zur z.B. für vielfältige Markierzwecke eingesetzt werden, indem es z.B. die Strichcode- oder QR-Code-Markierungen ersetzt; für die letzteren werden üblicherweise optisch lesbare Markierungen benötigt, während Fluoreszenzabklingzeiten auch bei beliebig lichtstreuenden Objekten bestimmt werden können. Die Markierung kann auch verdeckt oder partiell verdeckt angebracht werden und daher beispielsweise auch als Markierung gegen Produktpiraterie eingesetzt werden. Bei Kunststoff-Flaschen kann man durch das Einbringen der Marker in den Kunststoff eine besondere Sicherheit für deren Identifizierung erhalten, weil weder Etikett noch Aufschrift erforderlich sind, die verloren gehen können.

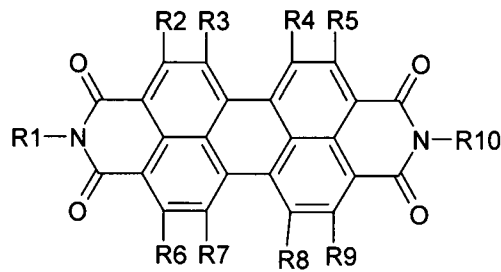
Schlussfolgerung

Unter Verwendung der Fluoreszenzabklingzeit der Eigenfluoreszenz lassen sich Polymermaterialien eindeutig identifizieren und auf diesem Weg sortenrein maschinell sortieren. 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. Weiterhin können Polymermaterialien für deren Detektion mit Fluoreszenzfarbstoffen, wie z.B. Perylenester, Perylenimide und Terrylenimide, markiert werden, die über ihre Fluoreszenz in unterschiedlichen Spektralbereichen erkannt werden, oder auch über die individuellen Fluoreszenzabklingzeiten in den diversen Polymermaterialien. Durch eine Binärkombination der Marker ist eine Vervielfachung der Detektionsmöglichkeiten gegeben. Die Identifikation kann hier sowohl über die Spektralbereiche als aber auch über die individuellen Abklingzeiten in den jeweiligen Polymeren realisiert werden kann.

-
- [1] (a) E. Nemeth, G. Schubert, V. Albrecht, F. Simon, *Aufbereitungs Tech.* **2005**, *46*, 35-46. (b) E. Nemeth, F. Simon, V. Albrecht, G. Schubert, *Ger. Patent (2006)*, DE 102004024754 B3 (12.5.2004); *Chem. Abstr.* **2006**, *144*, 392348. (d) U. Gohs, V. Albrecht, K. Husemann, E. Reinsch, R. Schuenemann, F. Simon, *Ger. Offen. (2009)*, DE 102007055765 A1 (11.12.2007); *Chem. Abstr.* **2009**, *151*:57663.
- [2] H. Langhals, T. Schmid, M. Herman, M. Zwiener, A. Hofer, *Int. J. Environm. Engin. Sci. Technol. Res.* **2013**, *7*, 124-132.
- [3] (a) H. Langhals, T. Schmid, M. Herman, M. Zwiener, A. Hofer, *Ger. Offen.* DE 102012012772.3 (22.6.2012). (b) General Electric (Erf. S. Hubbard, R. Potyrailo, P. Schottland, V. Thomas), US-Pat. 2005/0095715 (5.5.2005).
- [4] H. Langhals, T. Schmid, M. Herman, M. Zwiener, A. Hofer, *Ger. Offen.* DE 102012012772.3 (June 22, 2012); *Chem. Abstr.* **2013**, *160*, 63983.
- [5] (a) R. M. Ballew, J. N. Demas, *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 30-33. (b) R. J. Woods, S. Scypinski, L. J. Cline Love, H. A. Ashworth, *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 1395-1400. (c) R. J. Meier, L. H. Fischer, O. S. Wolfbeis, M. Schäferling, *Sensors and Actuators B* **2013**, *177*, 500-506.
- [6] S. Alibert-Fouet, I. Seguy, J.-F. Bobo, P. Destruel, H. Bock, *Chem. Europ. J.* **2007**, *13*, 1746-1753.
- [7] S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225-230.
- [8] (a) H. Langhals, S. Poxleitner, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 797-800. (b) H. Langhals, A. Walter, E. Rosenbaum, L. B.-Å. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 11055-11059.

Gegenstand der Erfindung

- a. Verwendung der individuellen Fluoreszenzabklingzeiten der Eigenfluoreszenz (Autofluoreszenz) von Polymeren zu deren Detektion, bevorzugt zu deren Detektion für das sortenreine Sortieren zum Recycling.
- b. Verwendung von Perylentetracarbonsäurebisimiden der allgemeinen Formel 4

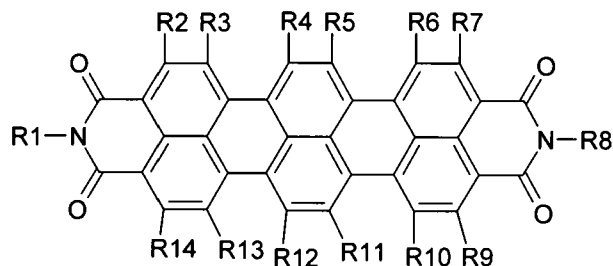


4

zur Fluoreszenzcodierung von makromolekularen Stoffen zu deren eindeutigen Identifizierung über die Fluoreszenzabklingzeit, wobei die Reste R^1 bis R^{18} gleich oder verschieden voneinander sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff oder lineare Alkylreste mit mindestens einem und höchstens 37 C-Atome bedeuten, bei denen eine bis 10 CH_2 -Einheiten unabhängig voneinander ersetzt sein können durch jeweils Carbonylgruppen, Sauerstoffatome, Schwefelatome, Selenatome, Telluratome, *cis*- oder *trans*- $\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppen, bei der eine CH-Einheit auch durch ein Stickstoffatom ersetzt sein kann, acetylenische $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppen 1,2-, 1,3- oder 1,4-substituierten Phenylreste, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-disubstituierte Pyridinreste, 2,3-, 2,4-, 2,5- oder 3,4-disubstituierte Thiophenreste, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,3-, 2,6- oder 2,7-disubstituierte Naphthalinreste, bei denen ein oder zwei CH-Gruppen durch Stickstoffatome ersetzt sein können, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 1,9-, 1,10-, 2,3-, 2,6-, 2,7-, 2,9-, 2,10- oder 9,10-disubstituierte Anthracenreste, bei denen ein oder zwei CH-Gruppen durch Stickstoffatome ersetzt sein können. Bis zu 12 einzelne Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppen können jeweils unabhängig voneinander auch an gleichen C-Atomen ersetzt sein durch die Halogene Fluor, Chlor, Brom oder Iod oder die Cyanogruppe oder eine lineare Alkylkette mit bis zu 18 C-Atomen, bei der eine bis 6 CH_2 -Einheiten unabhängig voneinander ersetzt sein können durch Carbonylgruppen, Sauerstoffatome, Schwefelatome, Selenatome, Telluratome, *cis*- oder *trans*- $\text{CH}=\text{CH}$ -

Gruppen, bei denen eine CH-Einheit auch durch ein Stickstoffatom ersetzt sein kann, acetylenische C≡C-Gruppen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-substituierte Phenylreste, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-disubstituierte Pyridinreste, 2,3-, 2,4-, 2,5- oder 3,4-disubstituierter Thiophenreste, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,3-, 2,6- oder 2,7-disubstituierte Naphthalinreste, bei denen ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome ersetzt sein können, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 1,9-, 1,10-, 2,3-, 2,6-, 2,7-, 2,9-, 2,10- oder 9,10-disubstituierte Anthracenreste, bei denen ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome ersetzt sein können. Bis zu 12 einzelne Wasserstoffatome der CH₂-Gruppen der Alkylreste können jeweils unabhängig voneinander auch an gleichen C-Atomen ersetzt sein durch die Halogene Fluor, Chlor, Brom oder Iod oder Cyanogruppen oder lineare Alkylketten mit bis zu 18 C-Atomen, bei denen eine bis 6 CH₂-Einheiten unabhängig voneinander ersetzt sein können durch Carbonylgruppen, Sauerstoffatome, Schwefelatome, Selenatome, Telluratome, *cis*- oder *trans*-CH=CH-Gruppen, bei der eine CH-Einheit auch durch ein Stickstoffatom ersetzt sein kann, acetylenische C≡C-Gruppen 1,2-, 1,3- oder 1,4-substituierte Phenylreste, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-disubstituierte Pyridinreste, 2,3-, 2,4-, 2,5- oder 3,4-disubstituierte Thiophenreste, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,3-, 2,6- oder 2,7-disubstituierte Naphthalinreste, bei denen ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome ersetzt sein können, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 1,9-, 1,10-, 2,3-, 2,6-, 2,7-, 2,9-, 2,10- oder 9,10-disubstituierte Anthracenreste, bei denen ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome ersetzt sein können. Statt Substituenten zu tragen können die freien Valenzen der Methingruppen bzw. der quartären C-Atome paarweise verknüpft werden, so dass Ringe entstehen, wie z.B. Cyclohexanringe. Die Reste R¹ bis R⁹ können außerdem unabhängig voneinander die Halogenatome F, Cl, Br oder I bedeuten.

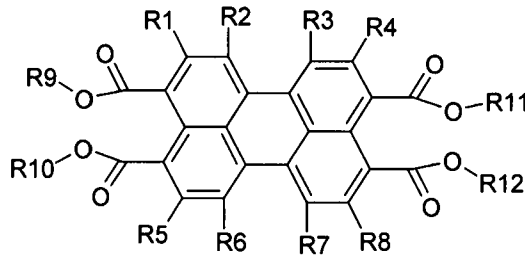
c. Verwendung von Terrylentetracarbonsäurebisimiden der allgemeinen Formel 5



5

zur Fluoreszenzcodierung über die Fluoreszenzabklingzeit, wobei die Reste R¹ bis R¹⁴ die unter b angegebene Bedeutung.

- d. Verwendung von Perylentetracarbonsäurederivaten der allgemeinen Formel 6



6

- zur Fluoreszenzcodierung über die Fluoreszenzabklingzeit, wobei die Reste R^1 bis R^{12} die unter b angegebene Bedeutung haben.
- e. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Perylenderivate nach b bis d in kleiner Konzentration in Polymermaterialien eingebracht und über ihre Fluoreszenzabklingzeit detektiert werden; bevorzugte Konzentrationen liegen zwischen 1 ppb und 100 ppm, am meisten bevorzugt sind Konzentrationen zwischen 1 und 100 ppb.
- f. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass zur Fluoreszenzanregung nach a bis d gepulste Lichtquellen verwendet werden; bevorzugte Lichtquellen sind Halbleiterlichtquellen, wie Laserdioden und Leuchtdioden, bevorzugt Galliumnitrid enthaltend, oder auch Gasentladungslampen.
- g. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Detektion nach a bis d unter Verwendung phasenempfindlicher Detektoren erfolgt.
- h. Verwendung der Fluoreszenzabklingzeit nach a zur Detektion von Polymermaterialien dadurch gekennzeichnet, dass zum Anregen zur Fluoreszenz periodisch gepulste Lichtquellen verwendet werden und dass das Fluoreszenzsignal akkumuliert und gemittelt wird.
- i. Verwendung der Fluoreszenzabklingzeit nach b bis d zur Codierung von Polymermaterialien dadurch gekennzeichnet, dass zum Anregen zur Fluoreszenz periodisch gepulste Lichtquellen verwendet werden und dass das Fluoreszenzsignal akkumuliert und gemittelt wird.
- j. Verwendung der Fluoreszenzabklingzeit nach a zur Detektion von Polymermaterialien zur sortenreinen Trennung zwecks Recycling; bevorzugte Polymermaterialien sind Thermoplaste, und unter diesen insbesondere bevorzugt Polyoxymethylen (POM), Polystyrol (PS), Polyamid (PA), Polyethylenterephthalat

(PET), Polycarbonat (PC), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polyetherketon (PEK), oder auch Aramide, Kapton, Polysulfon.

- k. V e r w e n d u n g der Fluoreszenzabklingzeit nach b bis d zur Codierung von Polymermaterialien zur sortenreinen Trennung zwecks Recycling; bevorzugte Polymermaterialien sind Thermoplaste, und unter diesen insbesondere bevorzugt Polyoxymethylen (POM), Polystyrol (PS), Polyamid (PA), Polyethylenterephthalat (PET), Polycarbonat (PC), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polyetherketon (PEK), oder auch Aramide, Kapton, Polysulfon.
- l. V e r w e n d u n g der Fluoreszenzabklingzeit nach b bis d zur Codierung von Polymermaterialien für deren Wiedererkennung von Gegenständen für deren eindeutige Identifizierung, auch im Sinne der Markierung gegen Produktpiraterie.

Bezugszeichenliste

Figur 1. Fluoreszenzspektren der Polymermaterialen unter optischer Anregung bei 356 nm. Delrin: gestichelte Kurve, Luran: gepunktete Kurve. Ultramid: durchgezogene Kurve.

Figur 2. Fluoreszenzabklingverhalten von Luran. Gepunktete Kurve: zeitlicher Intensitätsverlauf der Anregungslampe. Durchgezogene, verrauschte Kurve: Zeitverlauf der Eigenfluoreszenz mit dekonvolvierter Funktion als ausgleichende Kurve (überwiegend von der Meßkurve überdeckt). Rechts: Ausschnitt der Fluoreszenzabklingkurve und Ausgleichsfunktion bei logarithmischer Auftragung.

Figur 3. Fluoreszenzabklingverhalten von Delrin. Gepunktete Kurve: zeitlicher Intensitätsverlauf der Anregungslampe. Durchgezogene, verrauschte Kurve: Zeitverlauf der Eigenfluoreszenz mit dekonvolvierter Funktion als ausgleichende Kurve (überwiegend von der Meßkurve überdeckt). Rechts: Ausschnitt der Fluoreszenzabklingkurve und Ausgleichsfunktion bei logarithmischer Auftragung.

Figur 4. Fluoreszenzabklingverhalten von Ultramid. Gepunktete Kurve: zeitlicher Intensitätsverlauf der Anregungslampe. Durchgezogene, verrauschte Kurve: Zeitverlauf der Eigenfluoreszenz mit dekonvolvierter Funktion als ausgleichende Kurve (überwiegend von der Meßkurve überdeckt). Rechts: Ausschnitt der Fluoreszenzabklingkurve und Ausgleichsfunktion bei logarithmischer Auftragung.

Figur 5. Übersicht über den zeitlichen Intensitätsverlauf der Anregungslampe (gepunktete Linie, links), und von links nach rechts die dekonvolvierten Funktionen von Delrin (durchgezogene Kurve), Ultramis (gepunktete Kurve) und Luran (gestrichelte Kurve)

Figur 6. Von links nach rechts: UV/Vis-Absorptions- (jeweils links) und Fluoreszenzspektren (jeweils rechts) des Perylenesters **1** (gepunktet), des Perylenimids **2** (durchgezogen) und des Terrylenimids **3** (gestrichelt) in Chloroform.

Figur 7. Fluoreszenzabklingverhalten des Esters **1** in Luran; Fluoreszenzanregung bei 490 nm, Detektion bei 573 nm. Gepunktete Kurve: zeitlicher Intensitätsverlauf der Anregungslampe. Durchgezogene, verrauschte Kurve: Zeitverlauf der Eigenfluoreszenz mit dekonvolvierter Funktion als ausgleichende Kurve (überwiegend von der Meßkurve überdeckt). Rechts: Ausschnitt der Fluoreszenzabklingkurve und Ausgleichsfunktion bei logarithmischer Auftragung.

Figur 8. Fluoreszenzabklingverhalten des Esters **1** in Delrin; Fluoreszenzanregung bei 490 nm, Detektion bei 573 nm. Gepunktete Kurve: zeitlicher Intensitätsverlauf der Anregungslampe. Durchgezogene, verrauschte Kurve: Zeitverlauf der Eigenfluoreszenz mit dekonvolutierter Funktion als ausgleichende Kurve (überwiegend von der Meßkurve überdeckt). Rechts: Ausschnitt der Fluoreszenzabklingkurve und Ausgleichsfunktion bei logarithmischer Auftragung.

Figur 9. Fluoreszenzabklingverhalten des Esters **1** in Ultramid; Fluoreszenzanregung bei 490 nm, Detektion bei 573 nm. Gepunktete Kurve: zeitlicher Intensitätsverlauf der Anregungslampe. Durchgezogene, verrauschte Kurve: Zeitverlauf der Eigenfluoreszenz mit dekonvolutierter Funktion als ausgleichende Kurve (überwiegend von der Meßkurve überdeckt). Rechts: Ausschnitt der Fluoreszenzabklingkurve und Ausgleichsfunktion bei logarithmischer Auftragung.

Figur 10. Fluoreszenzabklingverhalten von S-13 (**2**) in Luran; Fluoreszenzanregung bei 490 nm, Detektion bei 573 nm. Gepunktete Kurve: zeitlicher Intensitätsverlauf der Anregungslampe. Durchgezogene, verrauschte Kurve: Zeitverlauf der Eigenfluoreszenz mit dekonvolutierter Funktion als ausgleichende Kurve (überwiegend von der Meßkurve überdeckt). Rechts: Ausschnitt der Fluoreszenzabklingkurve und Ausgleichsfunktion bei logarithmischer Auftragung.

Figur 11. Fluoreszenzabklingverhalten von S-13 (**2**) in Delrin; Fluoreszenzanregung bei 490 nm, Detektion bei 573 nm. Gepunktete Kurve: zeitlicher Intensitätsverlauf der Anregungslampe. Durchgezogene, verrauschte Kurve: Zeitverlauf der Eigenfluoreszenz mit dekonvolutierter Funktion als ausgleichende Kurve (überwiegend von der Meßkurve überdeckt). Rechts: Ausschnitt der Fluoreszenzabklingkurve und Ausgleichsfunktion bei logarithmischer Auftragung.

Figur 12. Fluoreszenzabklingverhalten von S-13 (**2**) in Ultramid; Fluoreszenzanregung bei 490 nm, Detektion bei 573 nm. Gepunktete Kurve: zeitlicher Intensitätsverlauf der Anregungslampe. Durchgezogene, verrauschte Kurve: Zeitverlauf der Eigenfluoreszenz mit dekonvolutierter Funktion als ausgleichende Kurve (überwiegend von der Meßkurve überdeckt). Rechts: Ausschnitt der Fluoreszenzabklingkurve und Ausgleichsfunktion bei logarithmischer Auftragung.

Figur 13. Fluoreszenzabklingverhalten des Terrylen **3** in Luran; Fluoreszenzanregung bei 490 nm, Detektion bei 667 nm. Gepunktete Kurve: zeitlicher Intensitätsverlauf der Anregungslampe.

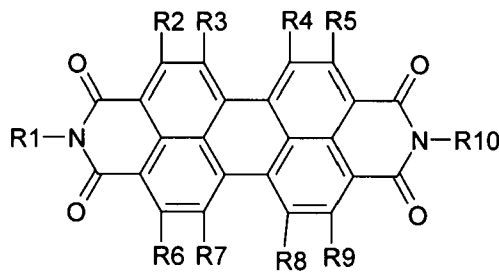
Durchgezogene, verrauschte Kurve: Zeitverlauf der Eigenfluoreszenz mit dekonvolutierter Funktion als ausgleichende Kurve (überwiegend von der Meßkurve überdeckt). Rechts: Ausschnitt der Fluoreszenzabklingkurve und Ausgleichsfunktion bei logarithmischer Auftragung.

Figur 14. Fluoreszenzabklingverhalten des Terry lens 3 in Delrin; Fluoreszenzanregung bei 490 nm, Detektion bei 667 nm. Gepunktete Kurve: zeitlicher Intensitätsverlauf der Anregungslampe. Durchgezogene, verrauschte Kurve: Zeitverlauf der Eigenfluoreszenz mit dekonvolutierter Funktion als ausgleichende Kurve (überwiegend von der Meßkurve überdeckt). Rechts: Ausschnitt der Fluoreszenzabklingkurve und Ausgleichsfunktion bei logarithmischer Auftragung.

Figur 15. Fluoreszenzabklingverhalten des Terry lens 3 in Ultramid; Fluoreszenzanregung bei 490 nm, Detektion bei 667 nm. Gepunktete Kurve: zeitlicher Intensitätsverlauf der Anregungslampe. Durchgezogene, verrauschte Kurve: Zeitverlauf der Eigenfluoreszenz mit dekonvolutierter Funktion als ausgleichende Kurve (überwiegend von der Meßkurve überdeckt). Rechts: Ausschnitt der Fluoreszenzabklingkurve und Ausgleichsfunktion bei logarithmischer Auftragung.

Patentansprüche

1. Verwendung der individuellen Fluoreszenzabklingzeiten der Eigenfluoreszenz (Autofluoreszenz) von Polymeren zu deren Detektion, bevorzugt zu deren Detektion für das sortenreine Sortieren zum Recycling.
2. Verwendung von Perylentetracarbonsäurebisimiden der allgemeinen Formel 4



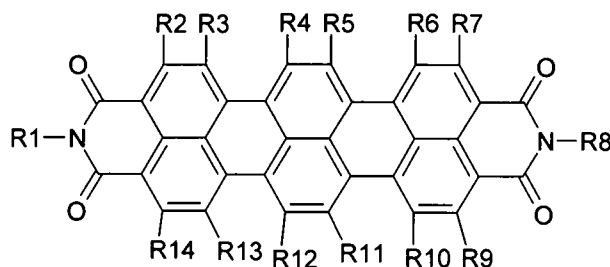
4

zur Fluoreszenzcodierung von makromolekularen Stoffen zu deren eindeutigen Identifizierung über die Fluoreszenzabklingzeit, wobei die Reste R¹ bis R¹⁸ gleich oder verschieden voneinander sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff oder lineare Alkylreste mit mindestens einem und höchstens 37 C-Atome bedeuten, bei denen eine bis 10 CH₂-Einheiten unabhängig voneinander ersetzt sein können durch jeweils Carbonylgruppen, Sauerstoffatome, Schwefelatome, Selenatome, Telluratome, *cis*- oder *trans*-CH=CH-Gruppen, bei der eine CH-Einheit auch durch ein Stickstoffatom ersetzt sein kann, acetylenische C≡C-Gruppen 1,2-, 1,3- oder 1,4-substituierten Phenylreste, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-disubstituierte Pyridinreste, 2,3-, 2,4-, 2,5- oder 3,4-disubstituierte Thiophenreste, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,3-, 2,6- oder 2,7-disubstituierte Naphthalinreste, bei denen ein oder zwei CH-Gruppen durch Stickstoffatome ersetzt sein können, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 1,9-, 1,10-, 2,3-, 2,6-, 2,7-, 2,9-, 2,10- oder 9,10-disubstituierte Anthracenreste, bei denen ein oder zwei CH-Gruppen durch Stickstoffatome ersetzt sein können. Bis zu 12 einzelne Wasserstoffatome der CH₂-Gruppen können jeweils unabhängig voneinander auch an gleichen C-Atomen ersetzt sein durch die Halogene Fluor, Chlor, Brom oder Iod oder die Cyanogruppe oder eine lineare Alkylkette mit bis zu 18 C-Atomen, bei der eine bis 6 CH₂-Einheiten unabhängig voneinander ersetzt sein können durch Carbonylgruppen, Sauerstoffatome, Schwefelatome,

[Geben Sie Text ein]

Selenatome, Telluratome, *cis*- oder *trans*-CH=CH-Gruppen, bei denen eine CH-Einheit auch durch ein Stickstoffatom ersetzt sein kann, acetylenische C≡C-Gruppen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-substituierte Phenylreste, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-disubstituierte Pyridinreste, 2,3-, 2,4-, 2,5- oder 3,4-disubstituierter Thiophenreste, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,3-, 2,6- oder 2,7-disubstituierte Naphthalinreste, bei denen ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome ersetzt sein können, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 1,9-, 1,10-, 2,3-, 2,6-, 2,7-, 2,9-, 2,10- oder 9,10-disubstituierte Anthracenreste, bei denen ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome ersetzt sein können. Bis zu 12 einzelne Wasserstoffatome der CH₂-Gruppen der Alkylreste können jeweils unabhängig voneinander auch an gleichen C-Atomen ersetzt sein durch die Halogene Fluor, Chlor, Brom oder Iod oder Cyanogruppen oder lineare Alkylketten mit bis zu 18 C-Atomen, bei denen eine bis 6 CH₂-Einheiten unabhängig voneinander ersetzt sein können durch Carbonylgruppen, Sauerstoffatome, Schwefelatome, Selenatome, Telluratome, *cis*- oder *trans*-CH=CH-Gruppen, bei der eine CH-Einheit auch durch ein Stickstoffatom ersetzt sein kann, acetylenische C≡C-Gruppen 1,2-, 1,3- oder 1,4-substituierte Phenylreste, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-disubstituierte Pyridinreste, 2,3-, 2,4-, 2,5- oder 3,4-disubstituierte Thiophenreste, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,3-, 2,6- oder 2,7-disubstituierte Naphthalinreste, bei denen ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome ersetzt sein können, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 1,9-, 1,10-, 2,3-, 2,6-, 2,7-, 2,9-, 2,10- oder 9,10-disubstituierte Anthracenreste, bei denen ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome ersetzt sein können. Statt Substituenten zu tragen können die freien Valenzen der Methingruppen bzw. der quartären C-Atome paarweise verknüpft werden, so dass Ringe entstehen, wie z.B. Cyclohexanringe. Die Reste R¹ bis R⁹ können außerdem unabhängig voneinander die Halogenatome F, Cl, Br oder I bedeuten.

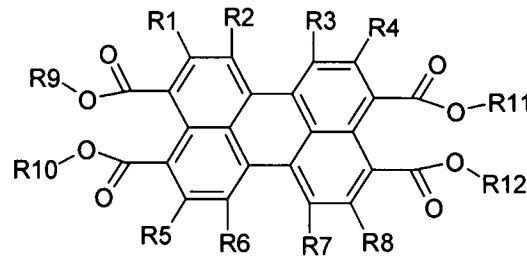
3. Verwendung von Terrylentetracarbonsäurebisimiden der allgemeinen Formel 5



5

zur Fluoreszenzcodierung über die Fluoreszenzabklingzeit, wobei die Reste R¹ bis R¹⁴ die unter 2 angegebene Bedeutung haben.

4. Verwendung von Perylentetracarbonsäurederivaten der allgemeinen Formel 6



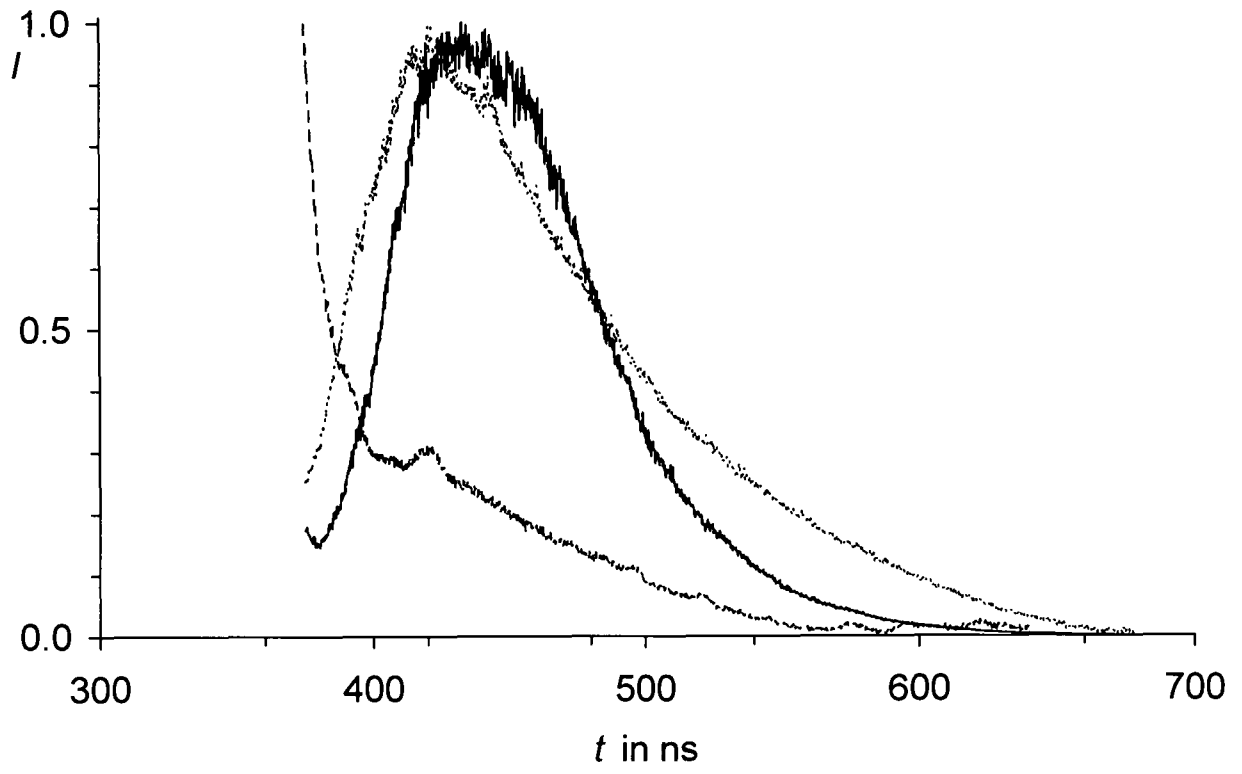
6

zur Fluoreszenzcodierung über die Fluoreszenzabklingzeit, wobei die Reste R¹ bis R¹² die unter 2 angegebene Bedeutung haben.

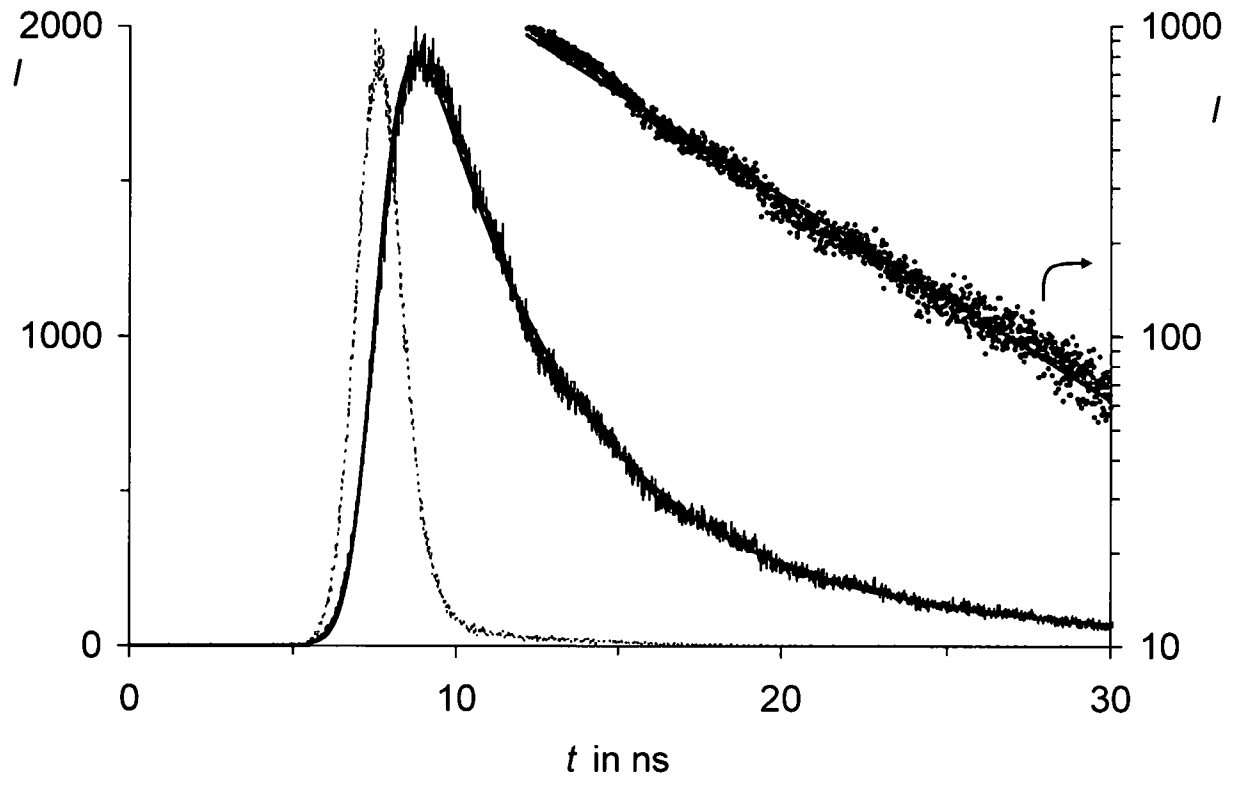
5. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Perylenderivate nach 2 bis 4 in kleiner Konzentration in Polymermaterialien eingebracht und über ihre Fluoreszenzabklingzeit detektiert werden; bevorzugte Konzentrationen liegen zwischen 1 ppb und 100 ppm, am meisten bevorzugt sind Konzentrationen zwischen 1 und 100 ppb.
6. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass zur Fluoreszenzanregung nach 1 bis 4 gepulste Lichtquellen verwendet werden; bevorzugte Lichtquellen sind Halbleiterlichtquellen, wie Laserdioden und Leuchtdioden, bevorzugt Galliumnitrid enthaltend, oder auch Gasentladungslampen.
7. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Detektion nach 1 bis 4 unter Verwendung phasenempfindlicher Detektoren erfolgt.
8. Verwendung der Fluoreszenzabklingzeit nach 1 zur Detektion von Polymermaterialien dadurch gekennzeichnet, dass zum Anregen zur Fluoreszenz periodisch gepulste Lichtquellen verwendet werden und dass das Fluoreszenzsignal akkumuliert und gemittelt wird.
9. Verwendung der Fluoreszenzabklingzeit nach 2 bis 4 zur Codierung von Polymermaterialien dadurch gekennzeichnet, dass zum Anregen zur Fluoreszenz periodisch gepulste Lichtquellen verwendet werden und dass das Fluoreszenzsignal akkumuliert und gemittelt wird.
10. Verwendung der Fluoreszenzabklingzeit nach 1 zur Detektion von Polymermaterialien zur sortenreinen Trennung zwecks Recycling; bevorzugte Polymermaterialien sind Thermoplaste, und unter diesen insbesondere bevorzugt Polyoxymethylen (POM), Polystyrol (PS), Polyamid (PA), Polyethylenterephthalat (PET),

Polycarbonat (PC), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polyetherketon (PEK), oder auch Aramide, Kapton, Polysulfon.

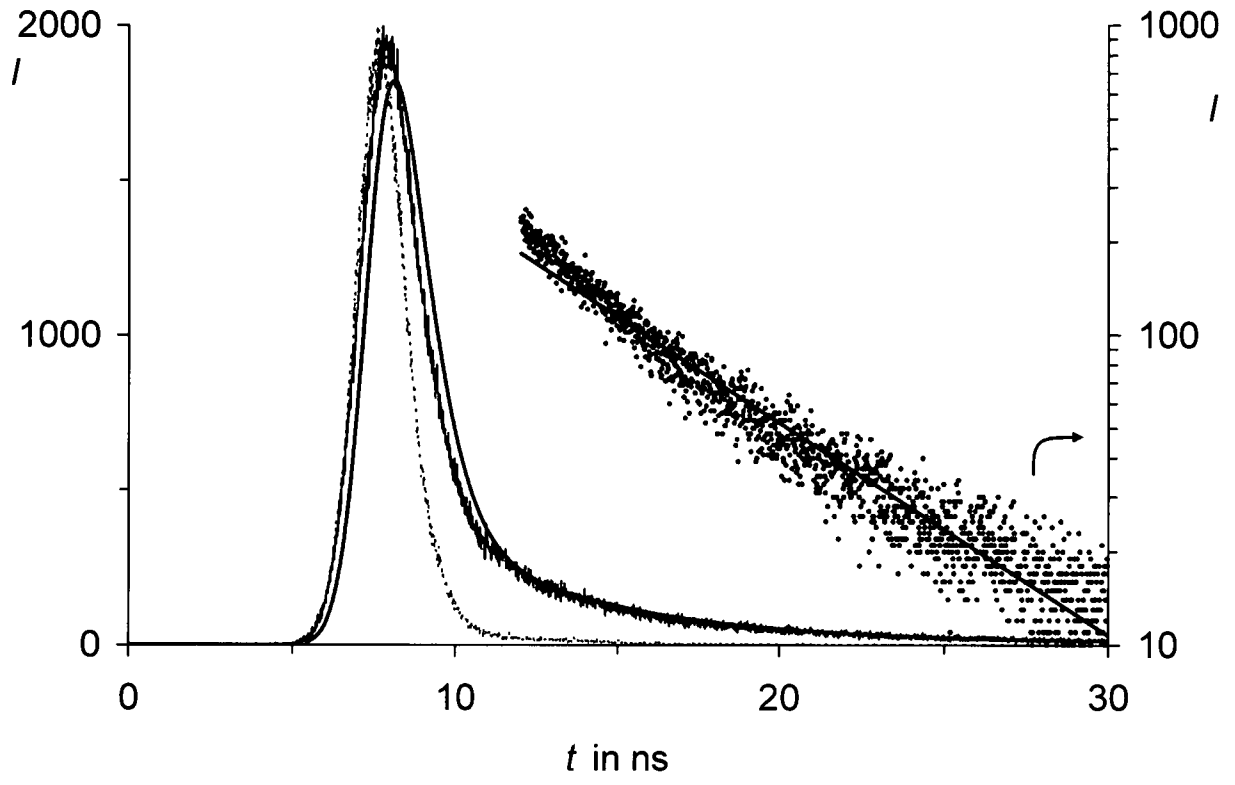
11. V e r w e n d u n g der Fluoreszenzabklingzeit nach 2 bis 4 zur Codierung von Polymermaterialien zur sortenreinen Trennung zwecks Recycling; bevorzugte Polymermaterialien sind Thermoplaste, und unter diesen insbesondere bevorzugt Polyoxymethylen (POM), Polystyrol (PS), Polyamid (PA), Polyethylenterephthalat (PET), Polycarbonat (PC), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polyetherketon (PEK), oder auch Aramide, Kapton, Polysulfon.
12. V e r w e n d u n g der Fluoreszenzabklingzeit nach 2 bis 4 zur Codierung von Polymermaterialien für deren Wiedererkennung von Gegenständen für deren eindeutige Identifizierung, auch im Sinne der Markierung gegen Produktpiraterie.



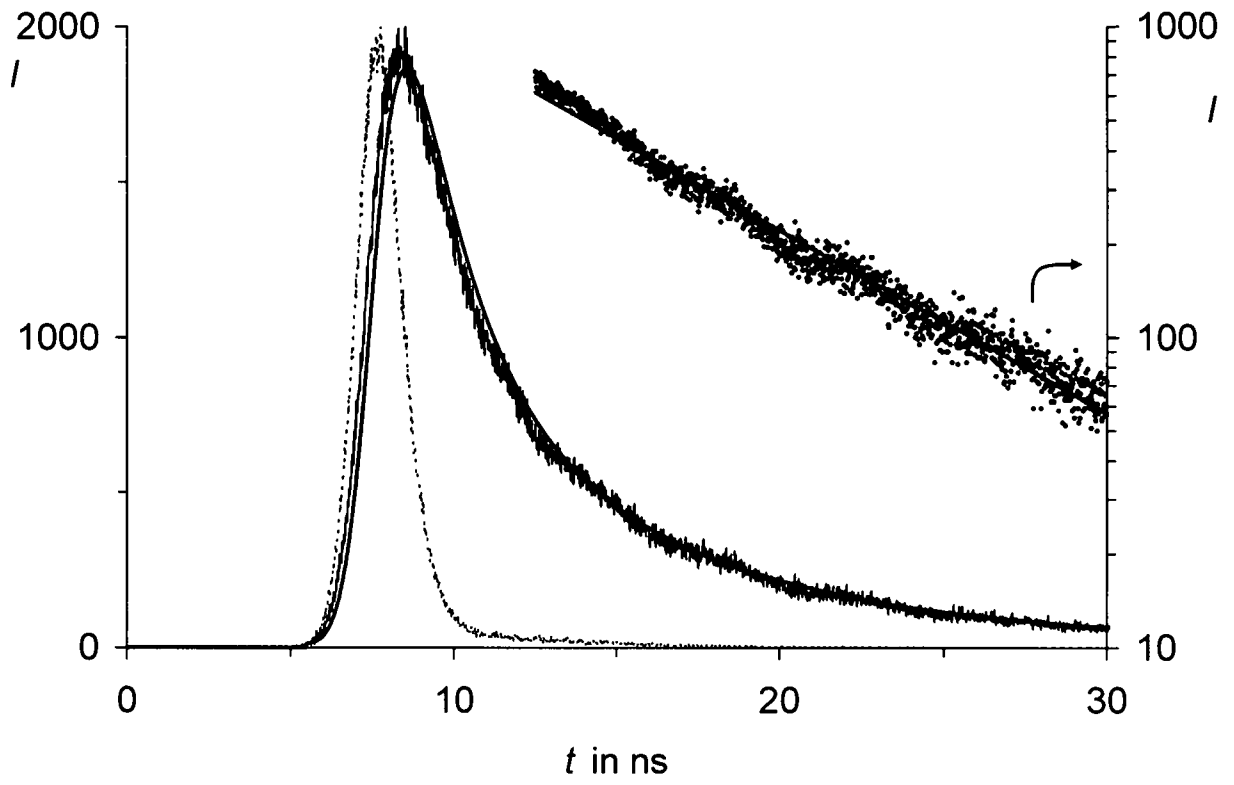
Figur 1.



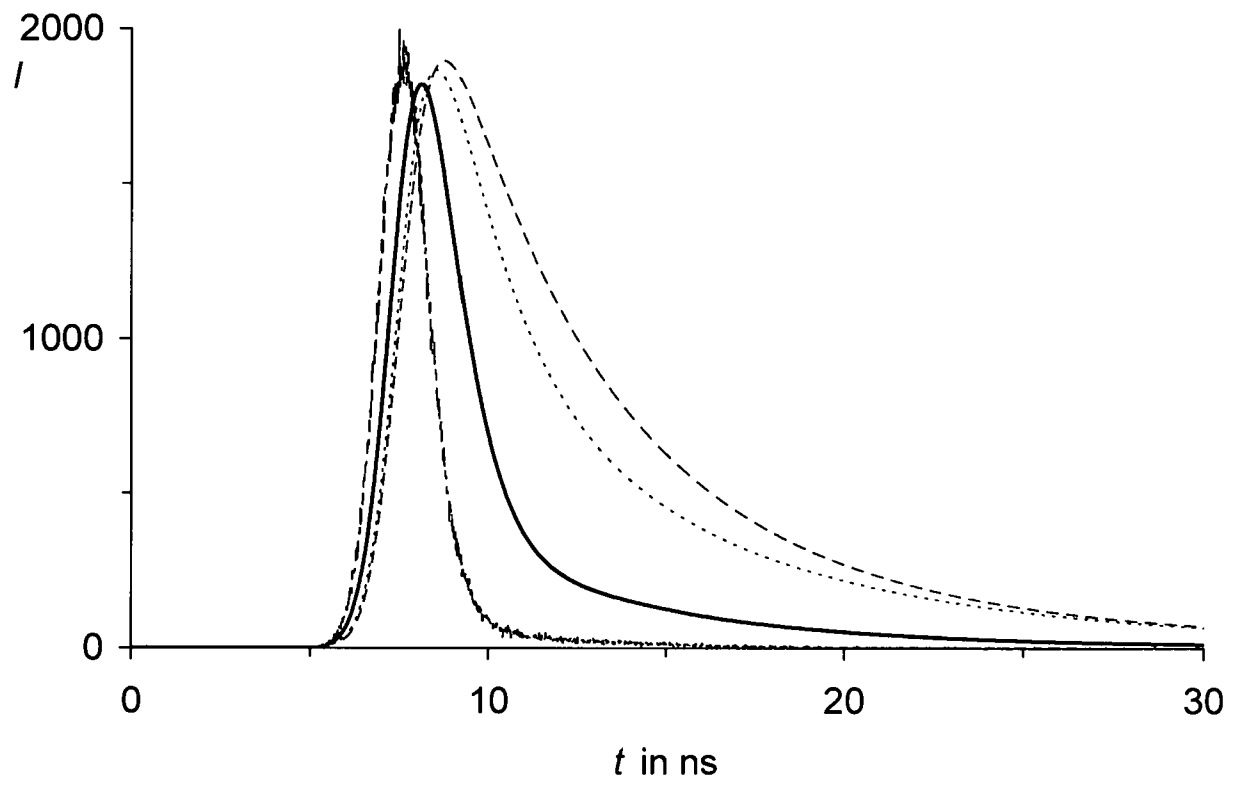
Figur 2



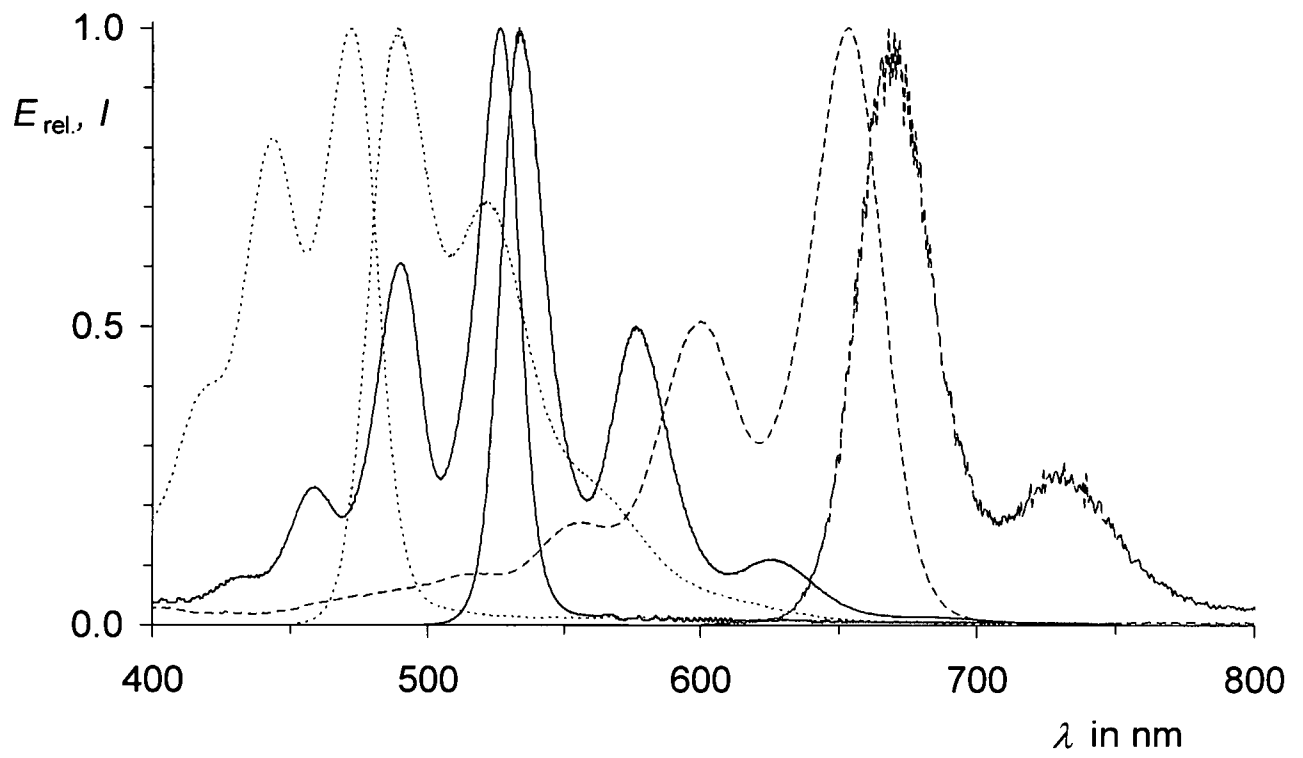
Figur 3



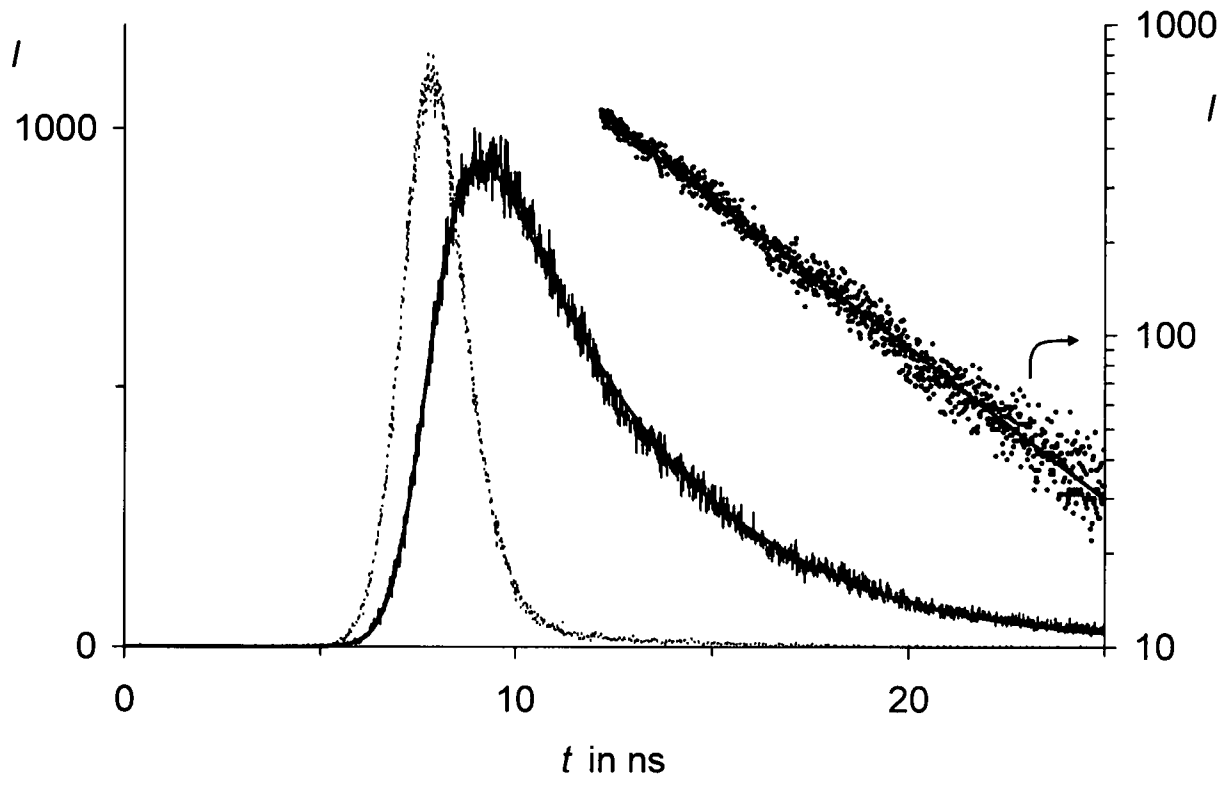
Figur 4



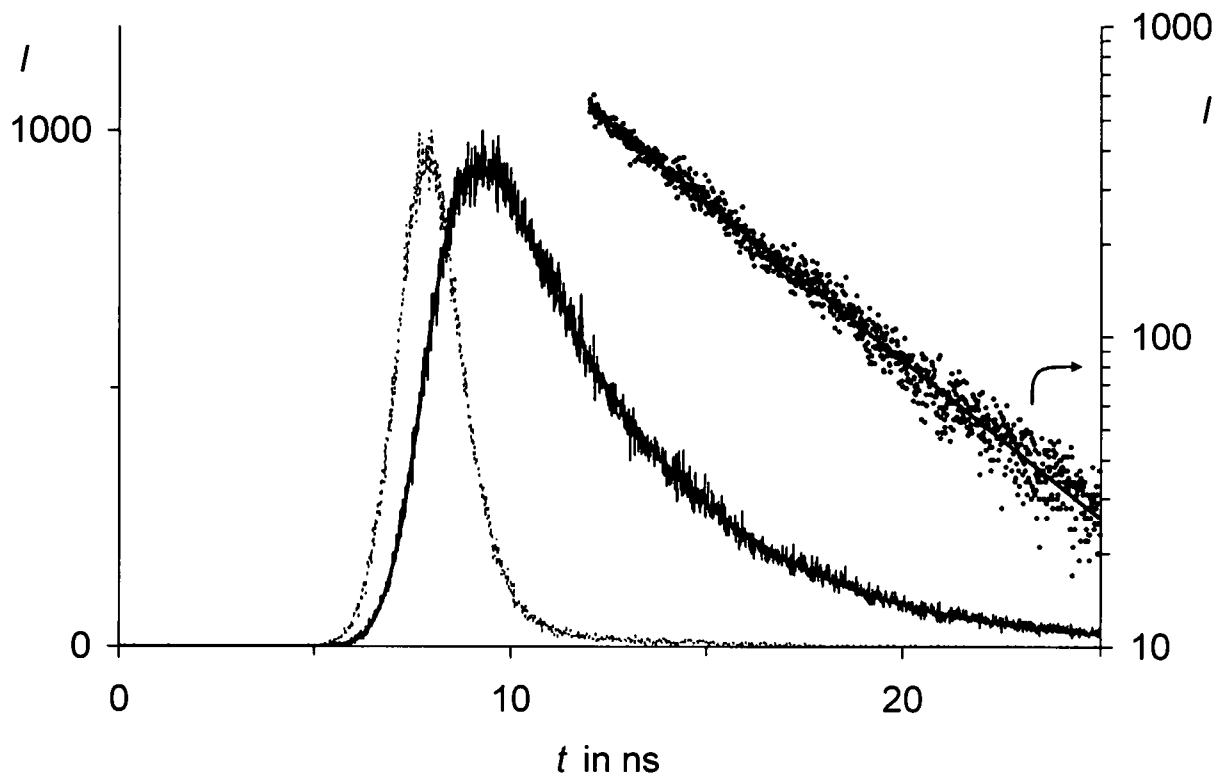
Figur 5



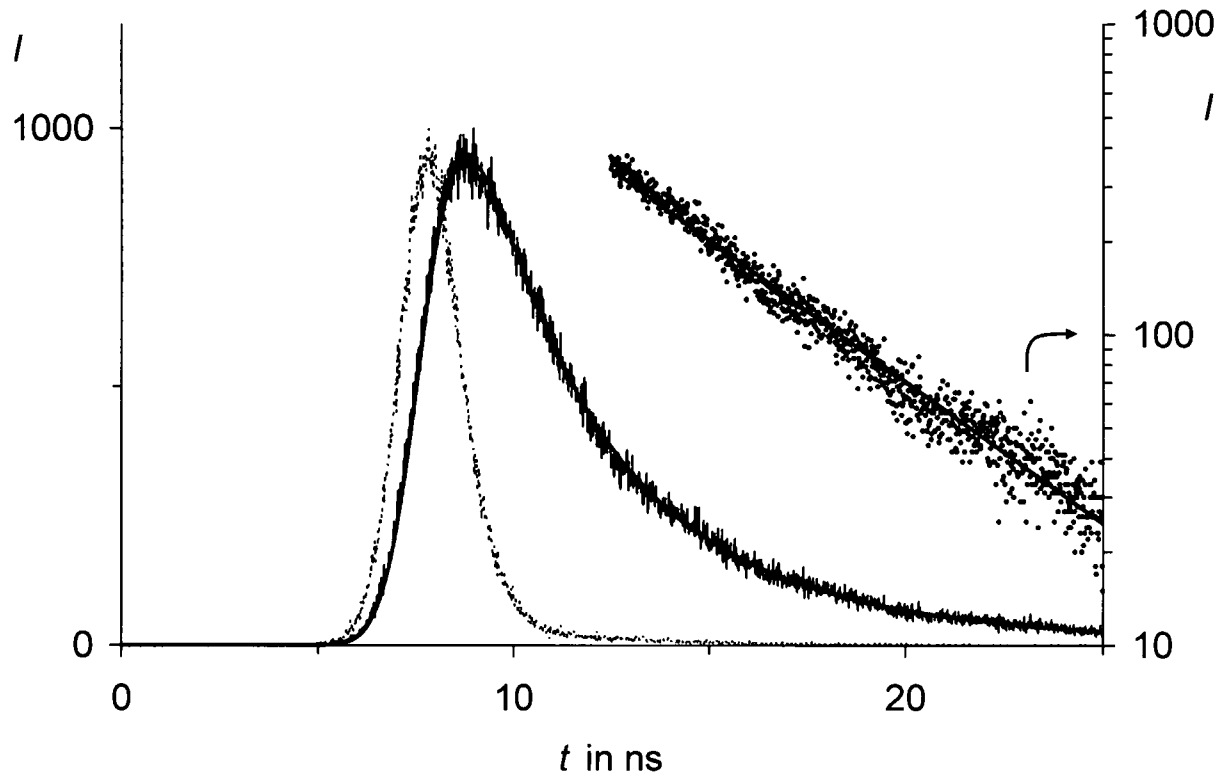
Figur 6



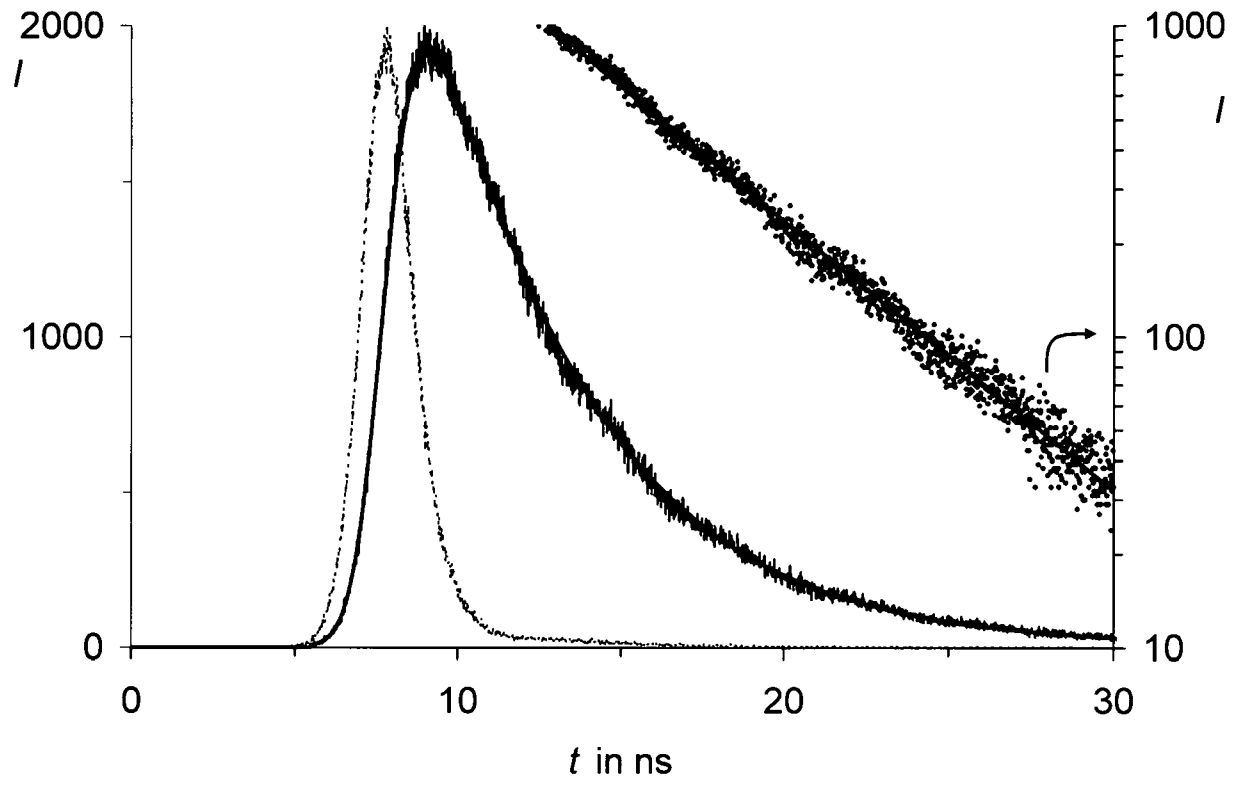
Figur 7



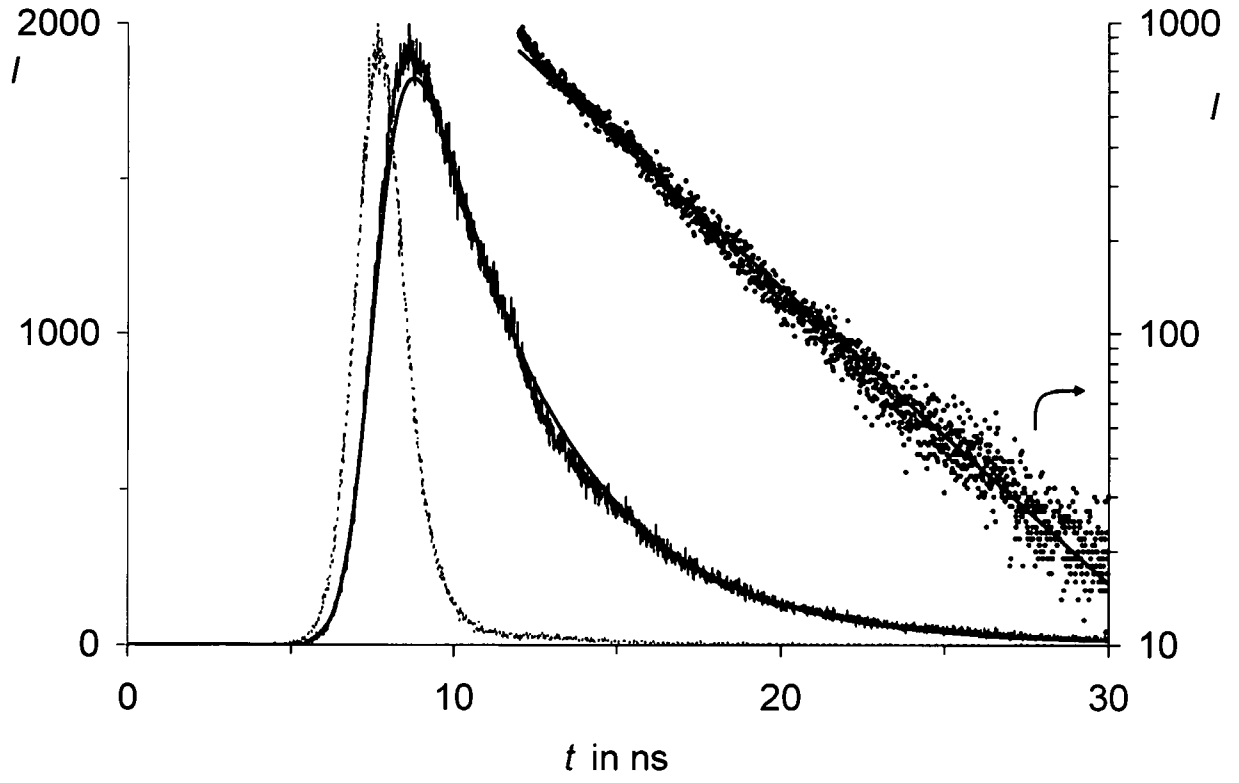
Figur 8



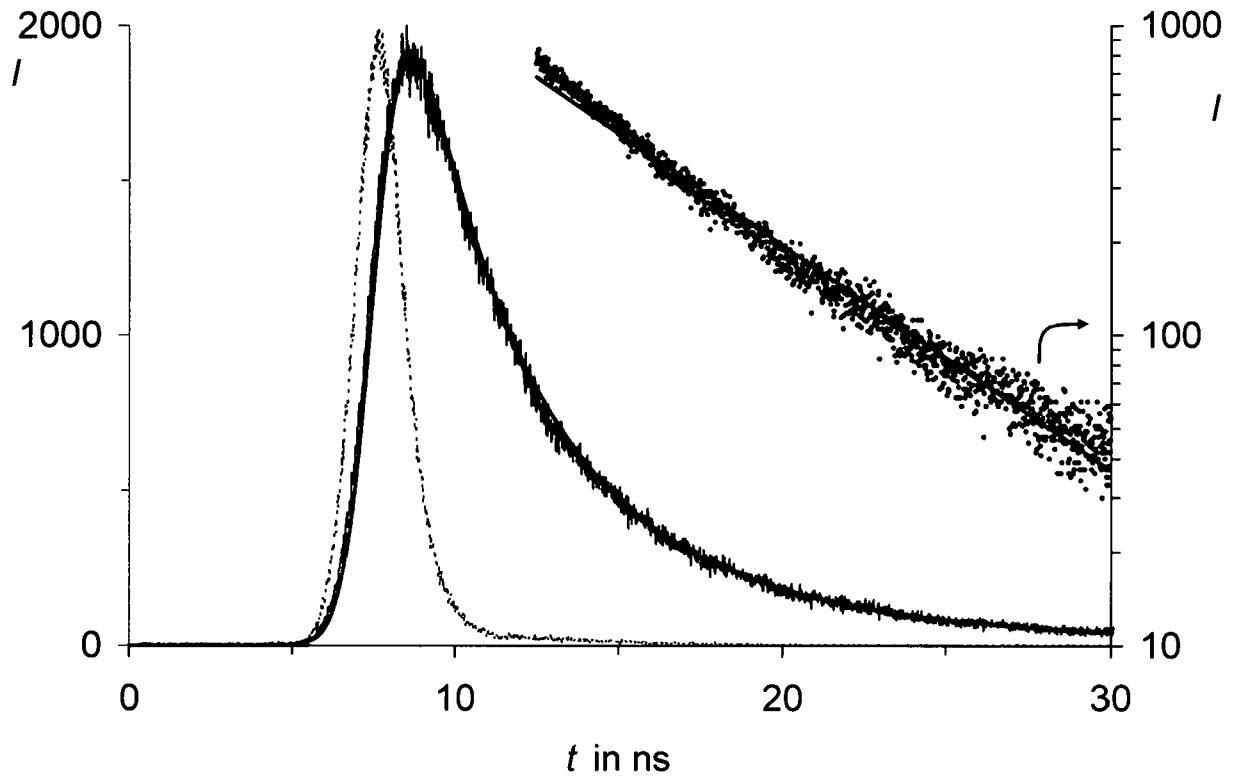
Figur 9



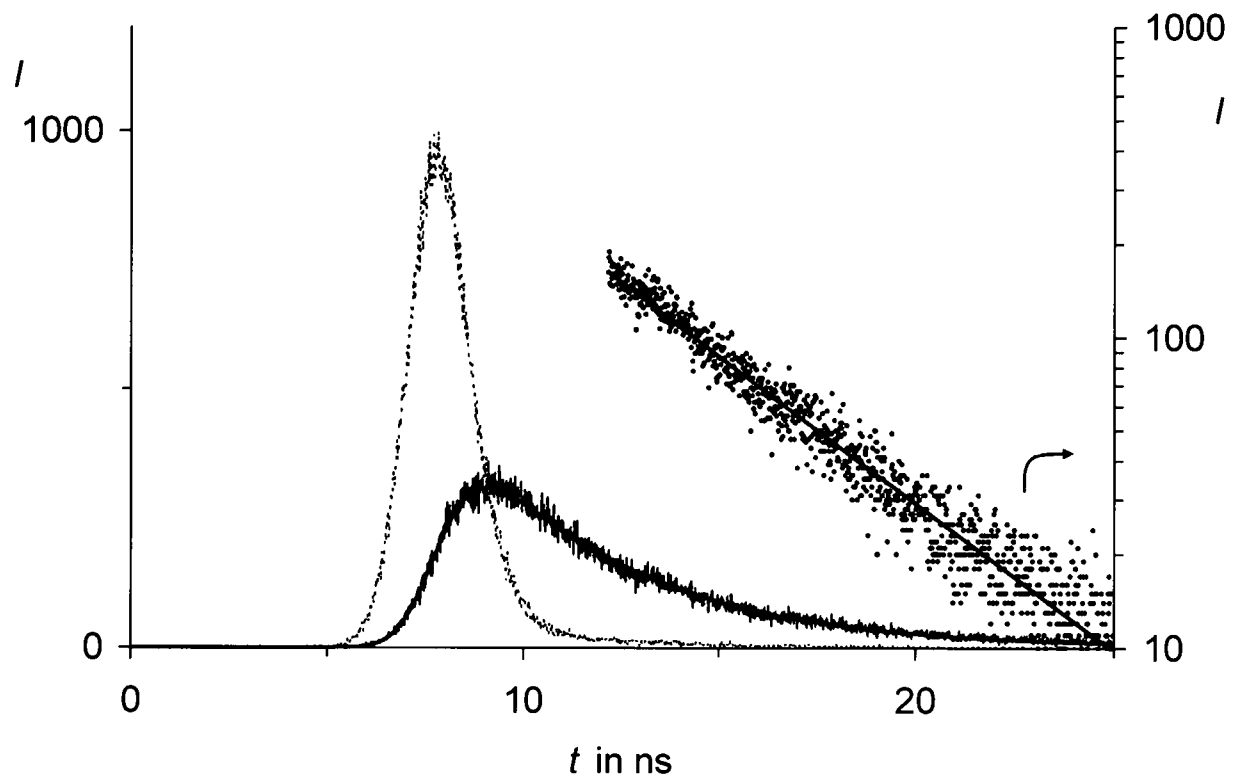
Figur 10



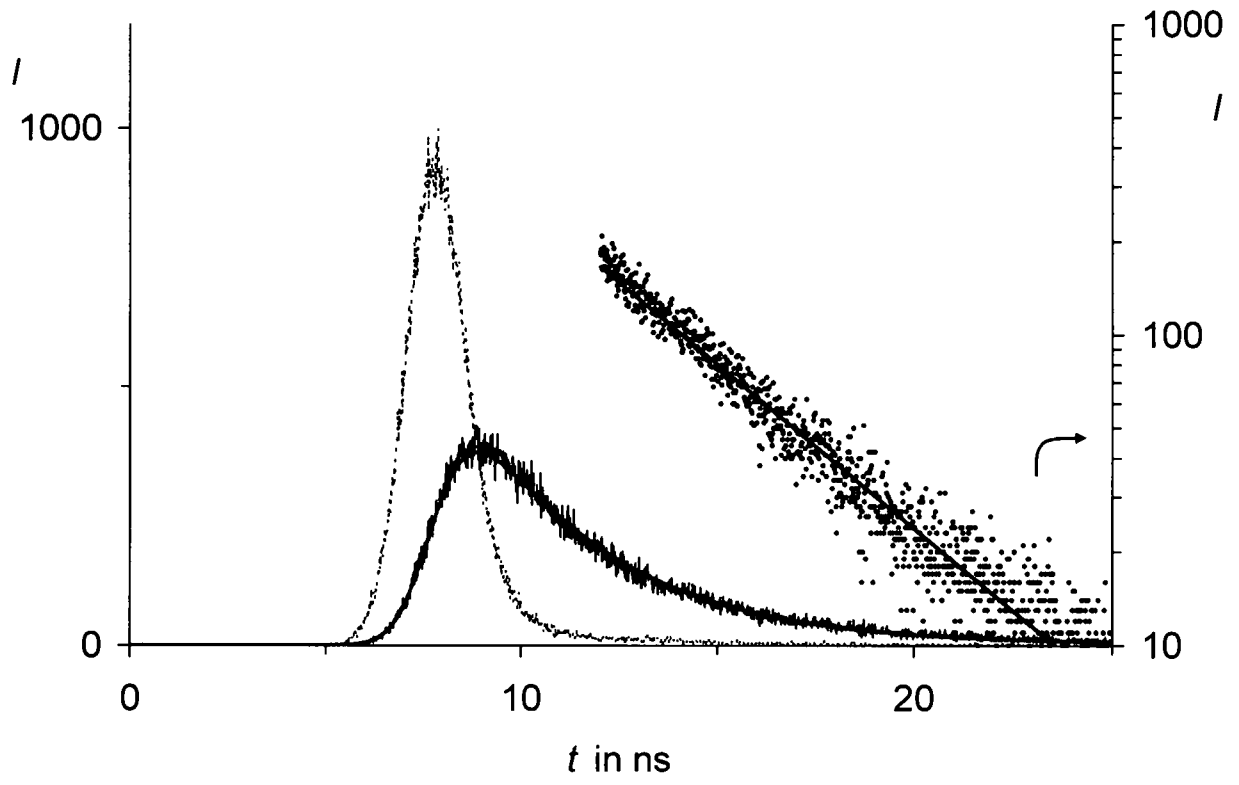
Figur 11



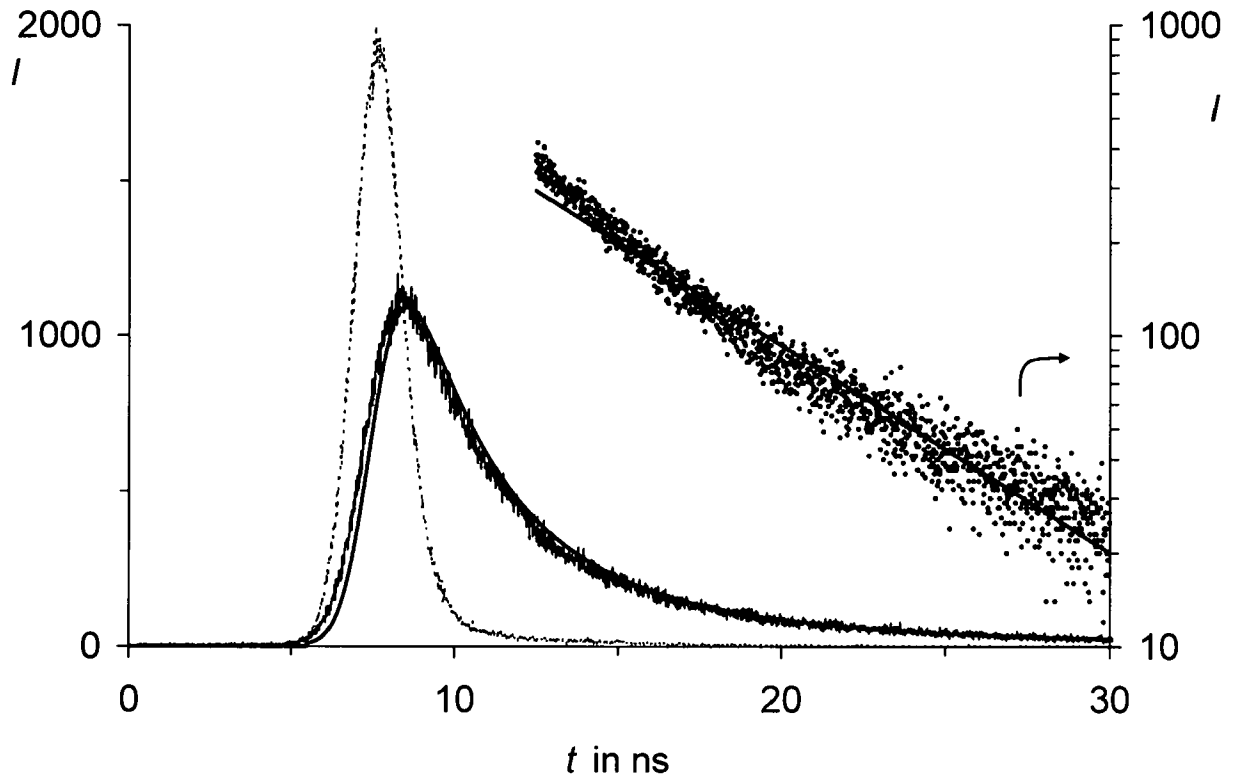
Figur 12



Figur 13



Figur 14



Figur 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2015/000102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08K5/3437 C09B5/62 G01N31/22 B29B17/02
 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)
 C08K C09B G01N 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. |
|-----------|---|------------------------|
| Y A | DE 42 31 477 A1 (HAN KYUNG TAE [DE]; KOELLNER MALTE [DE]; SAUER MARKUS DIPL CHEM [DE];) 24 March 1994 (1994-03-24) column 2, lines 12-59; claims column 3, lines 6-37 | 2-7,9, 11,12 1,8,10 |
| Y A | DE 10 2012 012772 A1 (UNIV MUENCHEN L MAXIMILIANS [DE]) 24 December 2013 (2013-12-24) cited in the application the whole document | 2-7,9, 11,12 1,8,10 |
| A | DE 42 10 970 A1 (SAUER MARKUS DIPL CHEM [DE]; DREXHAGE KARL HEINZ PROF DIPL [DE]; HAN K) 7 October 1993 (1993-10-07) page 3, line 50 - page 4, line 40 | 1-12 |

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
 22 July 2015

Date of mailing of the international search report
 03/08/2015

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
 Masson, Patrick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2015/000102

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------------|
| DE 4231477 | A1 | 24-03-1994 | NONE |
| ----- | | | |
| DE 102012012772 | A1 | 24-12-2013 | NONE |
| ----- | | | |
| DE 4210970 | A1 | 07-10-1993 | AT 173820 T 15-12-1998 |
| | | DE 4210970 A1 | 07-10-1993 |
| | | EP 0563998 A1 | 06-10-1993 |
| ----- | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2015/000102

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08K5/3437 C09B5/62 G01N31/22 B29B17/02
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08K C09B G01N 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. |
|------------|---|--------------------|
| Y | DE 42 31 477 A1 (HAN KYUNG TAE [DE]; KOELLNER MALTE [DE]; SAUER MARKUS DIPL CHEM [DE];) 24. März 1994 (1994-03-24) | 2-7,9, 11,12 |
| A | Spalte 2, Zeilen 12-59; Ansprüche Spalte 3, Zeilen 6-37 | 1,8,10 |
| Y | DE 10 2012 012772 A1 (UNIV MUENCHEN L MAXIMILIANS [DE]) 24. Dezember 2013 (2013-12-24) | 2-7,9, 11,12 |
| A | in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument | 1,8,10 |
| A | DE 42 10 970 A1 (SAUER MARKUS DIPL CHEM [DE]; DREXHAGE KARL HEINZ PROF DIPL [DE]; HAN K) 7. Oktober 1993 (1993-10-07) | 1-12 |
| | Seite 3, Zeile 50 - Seite 4, Zeile 40 | |

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 | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 22. Juli 2015 | 03/08/2015 |

| | |
|--|--|
| 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 Masson, Patrick |
|--|--|

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2015/000102

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 4231477 | A1 | 24-03-1994 | KEINE |
| ----- | | | |
| DE 102012012772 | A1 | 24-12-2013 | KEINE |
| ----- | | | |
| DE 4210970 | A1 | 07-10-1993 | AT 173820 T 15-12-1998 |
| | | | DE 4210970 A1 07-10-1993 |
| | | | EP 0563998 A1 06-10-1993 |
| ----- | | | |