
Einsatz von Fluoreszenzmarkern im Recyclingprozess

Jochen Moesslein (Polysecure GmbH)

Prof. Dr. Jörg Woidasky (Hochschule Pforzheim)

Fachaustausch des Umweltbundesamtes

„Aufbereitung und Verwertung carbonfaserhaltiger Abfälle“

Dessau-Roßlau, 19.-20.9.2019

Eine Initiative des Bundesministeriums
für Bildung und Forschung

Plastik
in der **Umwelt**

Quellen • Senken • Lösungsansätze



ÜBERBLICK ZU POLYSECURE

❖ Vision

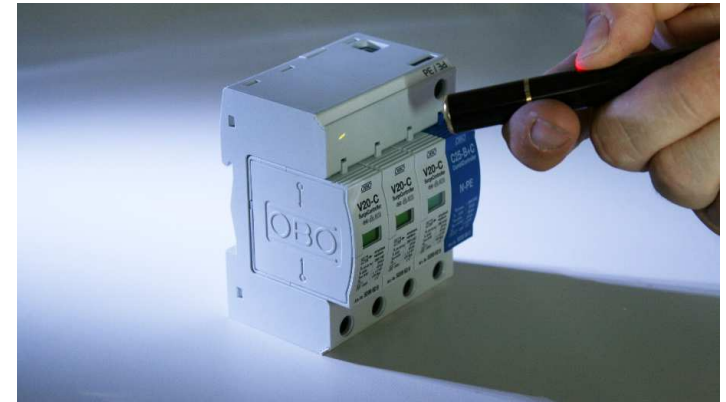
- Materialien und damit Produkte durch innovative Markermaterialien - vor allem spezielle anorganische Leuchtstoffe - erkennbar, verfolgbar, sortierbar machen

❖ Strategie

- Strategische Technologieplattform entwickeln und früh Pilotkunden für kommerzielle Serienanwendung gewinnen

❖ Umsetzung

- Markerentwicklung, Entwicklung von Detektoren und Sortiertechnik, Kunststofftechnik und Compounding - alles unter einem Dach
- Interdisziplinäres Team: Physiker, Chemiker, Ingenieure...
- Strategische Entwicklungspartner: KIT, Institut Charles Sadron
- Absicherung durch Patente und spezifisches Know-how



Fluoreszenz durch Markerpartikel in Gehäusedeckel



Ausgießen eines glaskeramischen Markers bei Polysecure

1: Produktauthentifizierung (Plagiatschutz)

- ❖ Eigene, robuste Markerpartikel & eigene Detektoren → maximale technologische Effizienz -> hohe Wirtschaftlichkeit für Kunden
- ❖ Erweiterbar auf Inline-Authentifizierung, Drucker-Tinte-Modelle etc.

2: Produktidentifizierung (Track & Trace)

- ❖ Markerpartikel werden durch Kunststoffverarbeitungsprozesse stets zufällig angeordnet → Partikelmuster ist ein fälschungssicherer, individueller „Fingerabdruck“ jedes Objekts
- ❖ Rückverfolgung für 3D-gedruckte Bauteile, medizinische Diagnostik (aktuelles BMBF-Projekt „Control+“), Pharma-Blister-Verpackungen uvm.

3: Materialsortierung (Tracer Based Sorting)

- ❖ Erste TBS-Sortiermaschine, die PVC-Mahlgut mit Glasfaser von reinem PVC-Mahlgut abtrennt (Rehau) -> industrielle Flake-Sortierung
- ❖ TBS für Kunststoffverpackungen: effizientes Sortieren in beliebige Fraktionen. Plastikmüll ist ein Sortierproblem -> Riesen Potenzial für Polysecure!



Anorganische Partikel mit Upconversion-Fluoreszenz



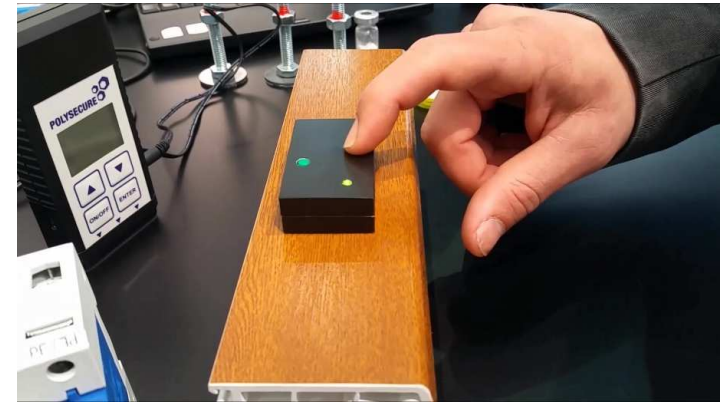
PVC-Mahlgut, sortiert nach Fluoreszenzmarkierung

Produktauthentifizierung (Plagiatschutz)

- ❖ Plagiate machen ~10% des Welthandels aus
-> Praktisch alle führenden Produkte werden kopiert
- ❖ Kopien / Plagiate haben in der Regel Qualitätsmängel
-> Industrieprodukte fallen früher aus, Arzneimittel sind wirkungslos oder schädlich uvm.
- ❖ Gleichzeitig sind die Kopien nicht vom Original unterscheidbar
-> Originalhersteller wollen sich durch eine Markierung gegen unberechtigte Gewährleistungsansprüche schützen

Kundenbeispiele:

- ❖ Renolit -> Fluoreszenzmarker in viele Mio. qm Folie dispergiert & präzise, wiederholgenaue Detektion
- ❖ OBO Bettermann -> Fluoreszenzmarker im Spritz-gegossenem Gehäusedeckel besteht auch Gebäudebrand / Veraschung



Renolit-Dekorfolie beim Markernachweis mit Detektor



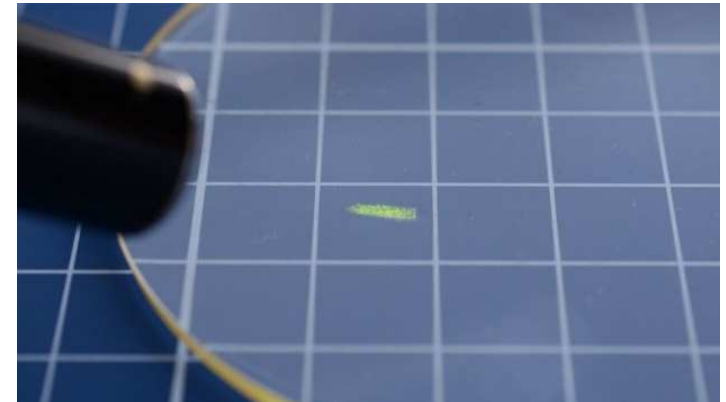
Fluoreszenzmarker nach Veraschung mit OBO-Schalter

Produktidentifizierung (Track & Trace)

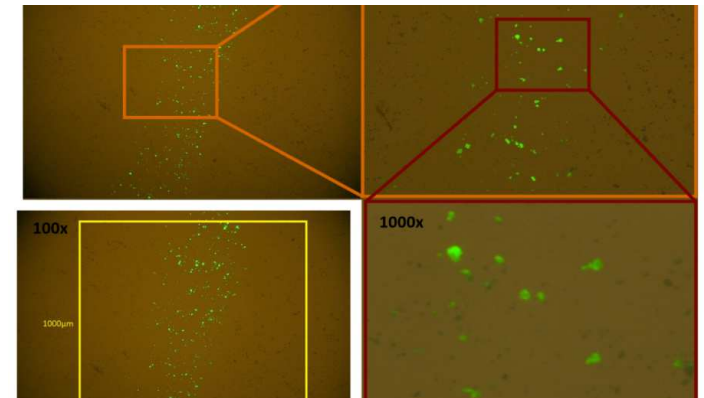
- ❖ Markerpartikel werden durch Kunststoffverarbeitungsprozesse stets zufällig angeordnet -> Partikelmuster ist individueller „Fingerabdruck“, der weder entfernt noch kopiert werden kann
- ❖ Aufgedruckte Muster können entfernt und kopiert werden
- ❖ Track & Trace für 3D-gedruckte Bauteile, medizinische Diagnostik, Pharma-Blister-Verpackungen uvm.
- ❖ Aktuelles BMBF-Projekt Control+ mit Hahn-Schickhard, SpinDiag u.a.

Entwicklungsziele:

- ❖ Große Upconversion-Partikel mit hohem Kontrast
- ❖ Adapter für Smartphone, mit dem Identifizierung mobile durchgeführt werden kann



Upconversion Fluoreszenz mit Partikelstruktur



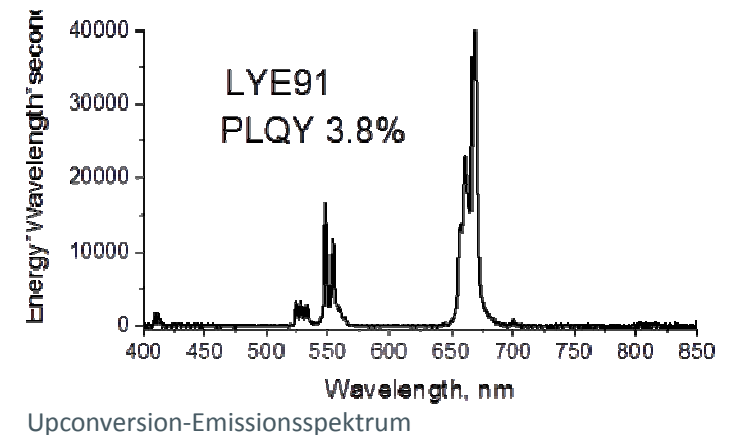
Fluoreszenz-Partikel mit Musterstruktur unter Mikroskop

Tracer Based Sorting – wie funktioniert es?

- ✧ Unterscheidbare Fluoreszenz-Tracer (=Sortiercode) werden in verschiedene, zu sortierende Materialfraktionen gemischt
- ✧ In der TBS-Sortiermaschine bewegen sich die Materialien durch eine Laseroptik, die die Tracer zur Fluoreszenz anregt
- ✧ Die Fluoreszenz wird von Detektoren differenziert. Die unterschiedlichen Fraktionen werden entsprechend getrennt

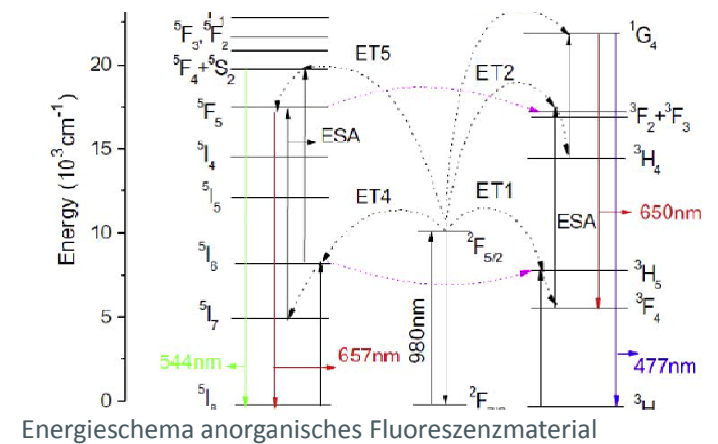
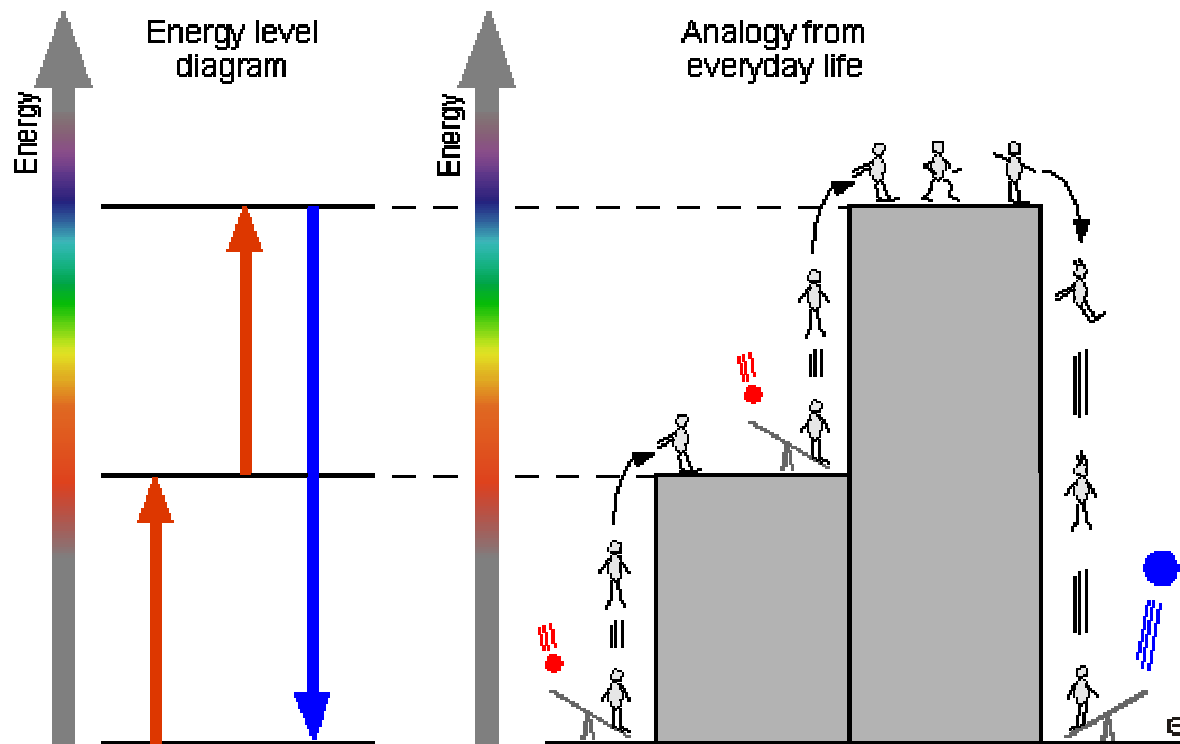
Was ist die bestmögliche Sortierlogik?

- ✧ Anregung der Tracer erzeugt nur die Tracer-Fluoreszenz und keine optischen Signale, die auf das Sortiergut zurückgehen: -> (übliche) Stokes-Fluoreszenz, Absorptions- oder Reflexions-Spektrometrie scheiden aus
- ✧ Lösung Upconversion-Fluoreszenz: Anregung im NIR - Fluoreszenz im VIS -> so markiertes Material erzeugt bei der Detektion nur die Upconversion-Fluoreszenz -> Film



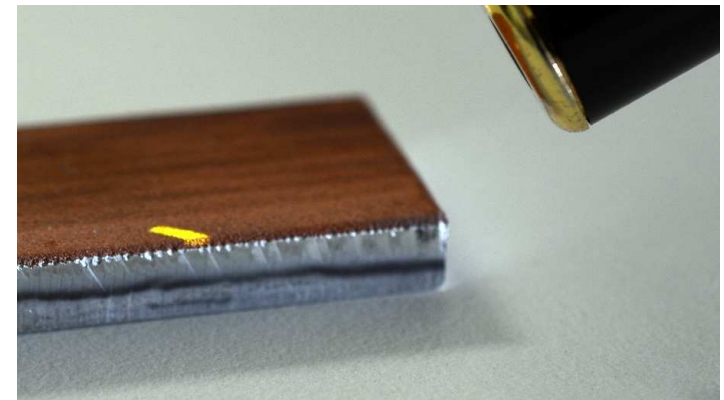
Tracer Based Sorting – Wie funktioniert es?

Upconversion Making 1x blue out of 2x red



Eigenschaften geeigneter anorganischer Fluoreszenzmarker

- ❖ Anorganische, fluoreszierende Partikel
- ❖ Gute chemische und thermische Stabilität (vergl. Mineralien)
- ❖ Bei Kunststoffen praktisch unbegrenzte Nutzung über mehrere Lebenszyklen, gute Biokompatibilität, Partikelgröße $> 1 \mu\text{m}$
- ❖ Signalstärke kann durch Strahlungsdichte der Anregung erhöht werden



Tracer Based Sorting - die erste industrielle Anwendung

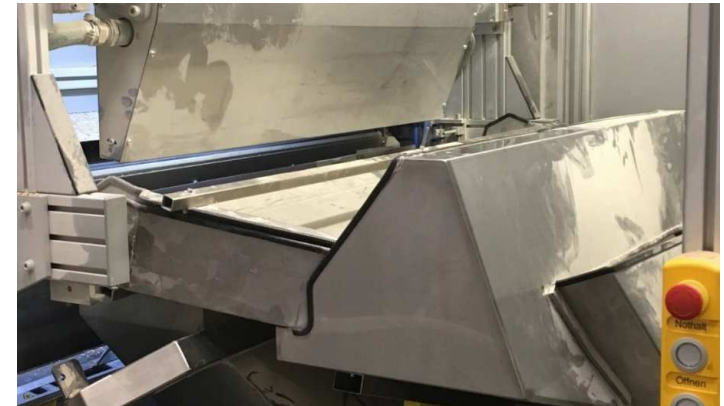
- ⬢ Abtrennung des Mahlguts von PVC-Fenster-Profilen mit Glaserfaser vom Mahlgut ohne Glasfaser
- ⬢ PVC-Fensterprofile mit Glasfaser sind leichter, mechanisch stabiler und besser wärmedämmend.
- ⬢ Allerdings darf über den Recycling-Pfad kein Glasfaser in das allgemeine PVC-Rezyklat gelangen, das alle Hersteller einsetzen.
- ⬢ Polysecure-Lösung: PVC mit Glasfaser wird vor der Extrusion mit einem Tracer markiert und in einer neuen Sortiermaschine vom Hauptstrom abgetrennt -> Film unter: <https://www.youtube.com/watch?v=nvPcSV2OHXU>



Tracer Based Sorting - die erste industrielle Anwendung

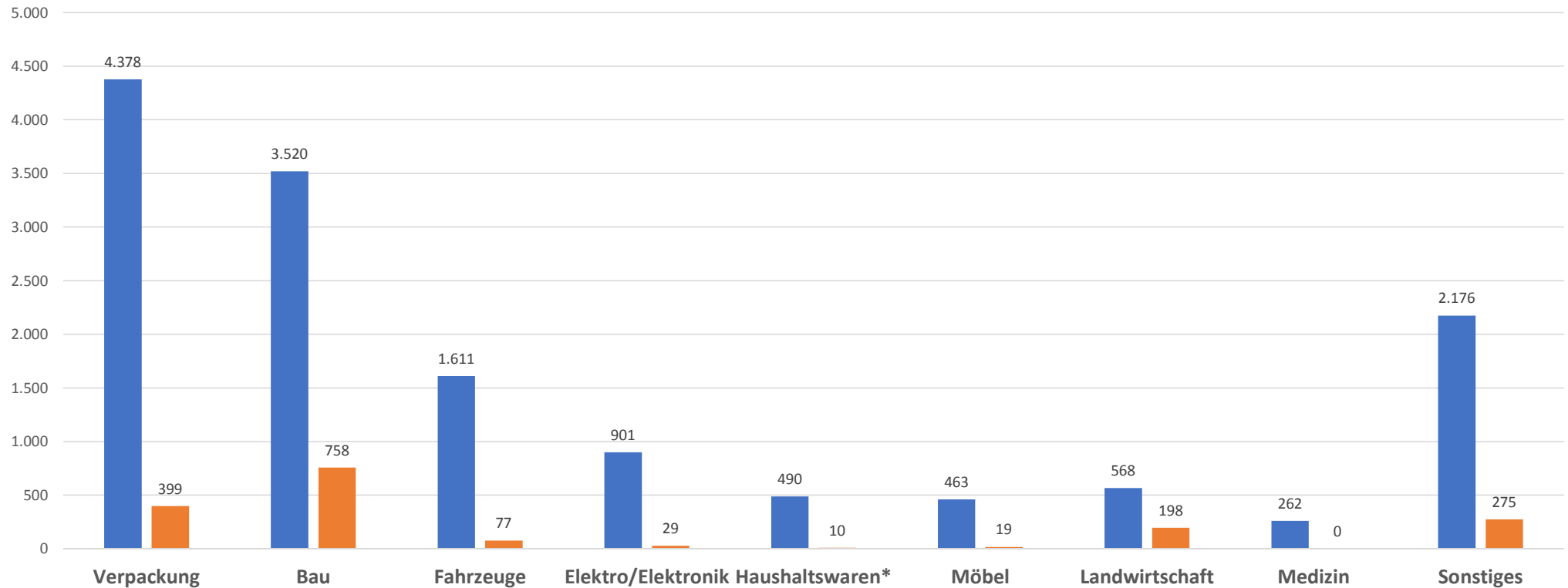
Technische Ergebnisse der ersten industriellen TBS-Sortierung:

- ❖ Bandbreite 1m, Bandgeschwindigkeit 3m/s, Durchsatz ~10.000 to/a
- ❖ Reduktion Glasfaser-PVC von 10% auf 1% in einem Sortierdurchgang bei 2-8mm kleinen Flakes -> Sortierung mit gutem Durchsatz und guter Qualität!
- ❖ Marker bleibt im markierten Anteil und überlebt zahlreiche Extrusionen → Markerkosten können über mehrere Produktzyklen umgelegt werden
- ❖ Einige 10.000 to PVC wurden in der Serie markiert → Zudosierung des Tracers problemlos und stabil



Tracer Based Sorting: Kunststoffkennzeichnung hat großes Potenzial

Kunststoffverarbeitung in Deutschland 2017



Angaben
in 10³ t

■ Gesamt-Verarbeitungsmenge (Neuware und Rezyklat)

■ davon Rezyklat-Verarbeitungsmenge

*einschl. Sport/Spiel/Freizeit

14.369*10³ t

1.765*10³ t

Datenquelle: Mantel, R.: Kunststoffe und Kreislaufwirtschaft.
In: Müll und Abfall, Erich Schmidt Verlag GmbH & Co. KG,
Berlin, ISSN: 0027-2957, Jg. 51 (2019), Nr. 2, S. 72 – 78

Tracer Based Sorting: Kunststoffverpackungen -> großes Potenzial

Warum ist bei Kunststoffen eine Wiederverwertung aus dem Abfallstrom so schwierig?

- ➔ Weil zu viele „fast gleiche“ Spezifikationen im Abfall gemischt sind....
- ➔ ... und mit der heutigen NIR-Sortiertechnik nur in Hauptpolymere PE, PP, PS, PET, PVC, PA getrennt werden kann, bei mäßiger Sortierqualität, was hohe Sortierkosten verursacht und eine technische Sackgasse darstellt!

Aber das kann man verbessern!

- ➔ ... wenn man jede Verpackung erkennen und präzise in Fraktionen sortieren könnte...



FRAGE: Was ist das schnellste, verlässlichste Sortierverfahren für Trillionen ansonsten nicht unterscheidbaren Objekten?



Lösungskonzept:
**„isotroper optisch lesbarer
Sortiercode“**

der unbeeinflusst durch Pigmente, Additive, Rezepturänderungen, Verschmutzungen, Deformation, schlechte Ausrichtung, schnelle Bewegung uvm. schnell und verlässlich ausgelesen werden kann



Aufbau eines **Markerbasierten** Sortier- und **Recyclingsystems** für **Kunststoffverpackungen**

Projekthalte

- ❖ KIT und Polysecure entwickeln Tracer (Sortiercode-Regime, Lebensmittelkontakt, Compliance)
- ❖ Polysecure entwickelt neue TBS-Sortiertechnik und erprobt diese mit Modell- und realen Abfallströmen im TBS-Sortier-Technikum
- ❖ Abfallwirtschaftliche Untersuchungen mit der Hochschule Pforzheim, u. a. zur Zusammensetzung von Abfällen und zu Stoffströmen
- ❖ Umfassender Stakeholder-Prozess -> Brands, Verpackungshersteller, Converter, Entsorger, Politische Entscheidungsträger verfolgen die Entwicklung

Eine Initiative des Bundesministeriums
für Bildung und Forschung

Plastik
in der **Umwelt**

Quellen • Senken • Lösungsansätze

GEFÖRDERT VOM



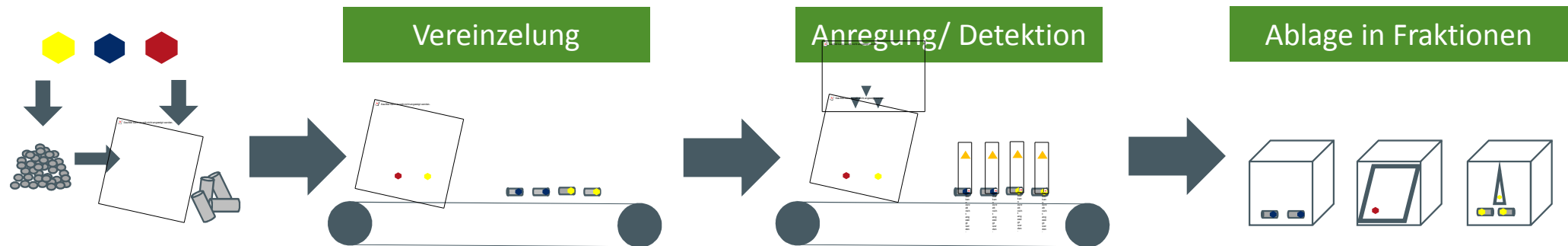
Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



HS PF



Tracer Based Sorting – Ablauf



TBS-Markierung

- kleine Stelle (1cm²) mit Marker reicht aus
- Integration der Tracer über Druck oder Etikett
 - isotroper Sortiercode (=Fraktion) ohne Störsignale, für jede einzelne Verpackung

Detektion

aller Fraktionen und
Farben in einem
Sortieraggregat / in
einer Sortierstufe

Ablage

aller Fraktionen mit
hoher Sortenreinheit
z.B. 30 Sortiercodes
-> 30 Fraktionen

Isotroper Sortiercode (=Fraktion) ohne Störsignale für jedes einzelne Packstück:

1: Tracer auf der Oberfläche

wie z. B. Druckfarben, auf Etiketten oder Sleeves

- ⬢ Kleine Fläche, kleiner Punkt (1cm²) ausreichend
- ⬢ Packstoff enthält keinen Tracer
- ⬢ Marker kann nach Sortierung mit Druckfarbe, Etikett, Schrumpffolie abgelöst und zurückgewonnen werden



2: Tracer homogen im Werkstoff verteilt

- ⬢ Verpackung und Mahlgut gleichermaßen über Tracer sortierbar
- ⬢ Erhalt des robusten Tracers in Kunststoff: beliebig oft sortieren & authentifizieren möglich (marginale Kosten)
- ⬢ Markierte Rezyklate: Einsatz im durch Marker definierten Einsatzbereich
- ⬢ Vermischungen können entmischt & aufkonzentriert werden



Anwendungsmöglichkeiten von Markersubstanzen in Verpackungen

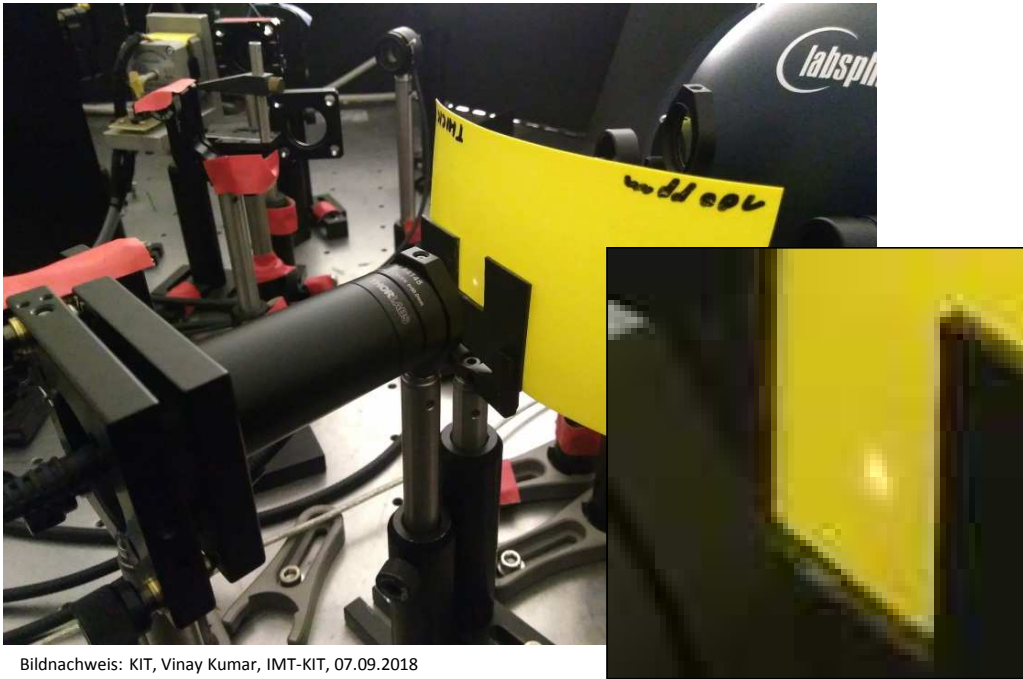


Ort	Material- effizienz ("g pro Pack- stücl)	Abtrenn- barkeit aus Abfall- Stoff- strom	Rück- gewinn- barkeit des Markers	Sortier- barkeit der Pack- mittel (makros- kopisch)	Sortier- barkeit Mahlgut ("mikros- kopisch")	Technische Umsetz- barkeit
Im Packstoff	-	-	-	+	+	+
Auf Packstoff (Oberfläche)	+/-	+/-	+/-	+	+	-
Im Etikettenmaterial	+	+/-	+	+/-	-	+
Im Etiketten-Klebstoff	+/-	+	+	-	-	+
In Bedruckung	+	+	+	+/-	-	+

+ = vorteilhaft, - = weniger vorteilhaft, +/- = neutral

Verwertungseigenschaften von Flaschen aus Haushalten





Bildnachweis: KIT, Vinay Kumar, IMT-KIT, 07.09.2018

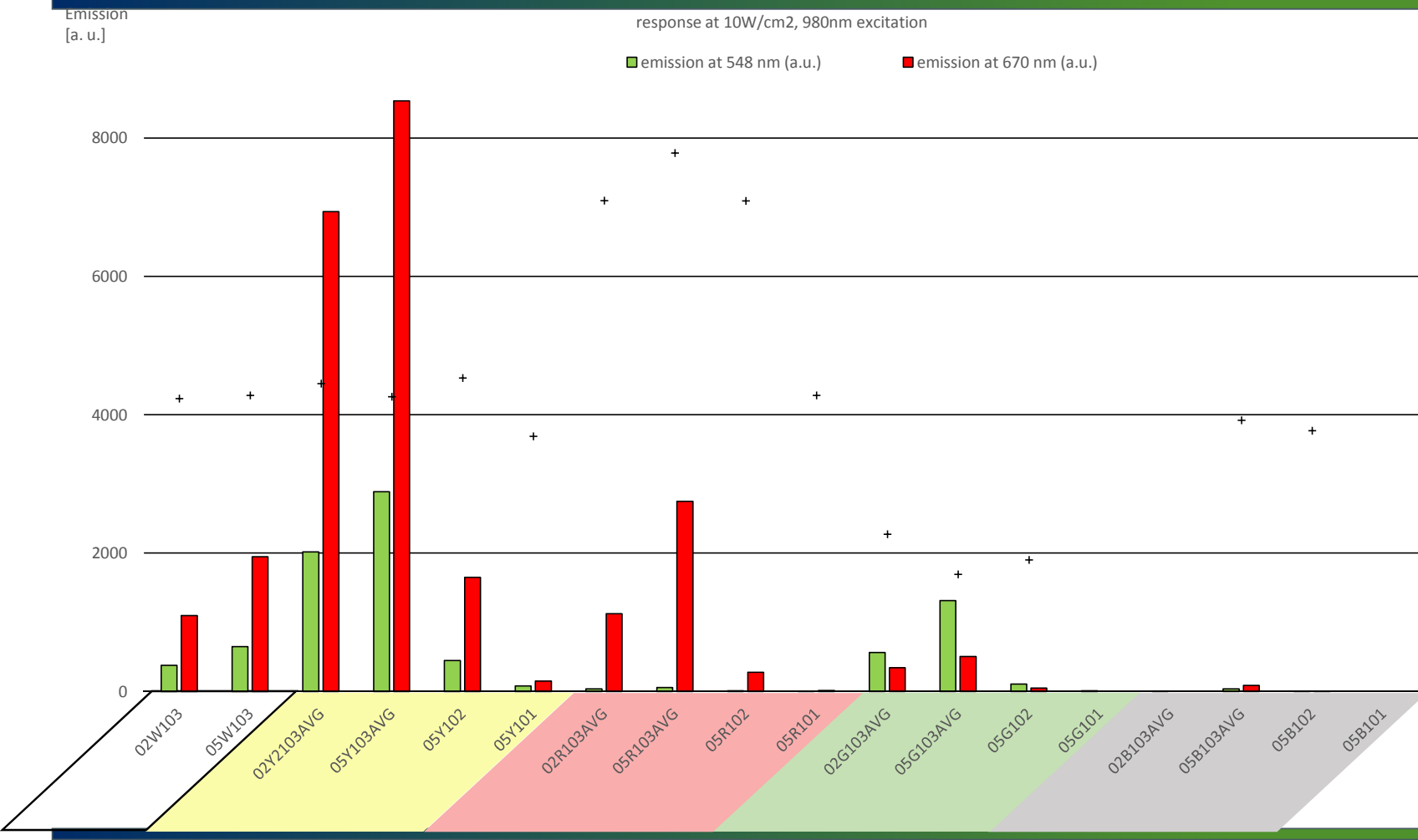
- IR-Laseranregung mit 980nm, 10W/cm²
- 75cm Linse, Irisblende, Faseroptik (auf Messpunkt scharfgestellt)
- 980nm Filter (Fasereingang) zur Unterdrückung des Anregungssignals



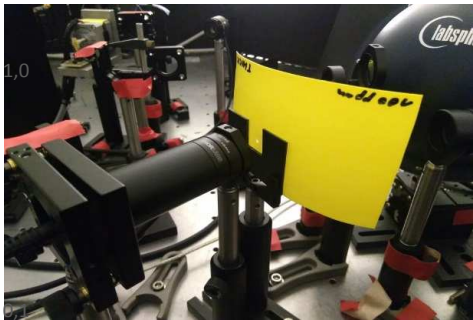
Bildnachweis: Fa. Polysecure (13.2.2018)

- PE-HD mit handelsüblichem Farb-Masterbatch
- Marker-Konzentrationen 10/100/1000 ppm
- Zwei Foliendicken

Tracer Properties: Fluorescence Response in PE Matrix material



Bildnachweis: Fa. Polysecure (13.2.2018)

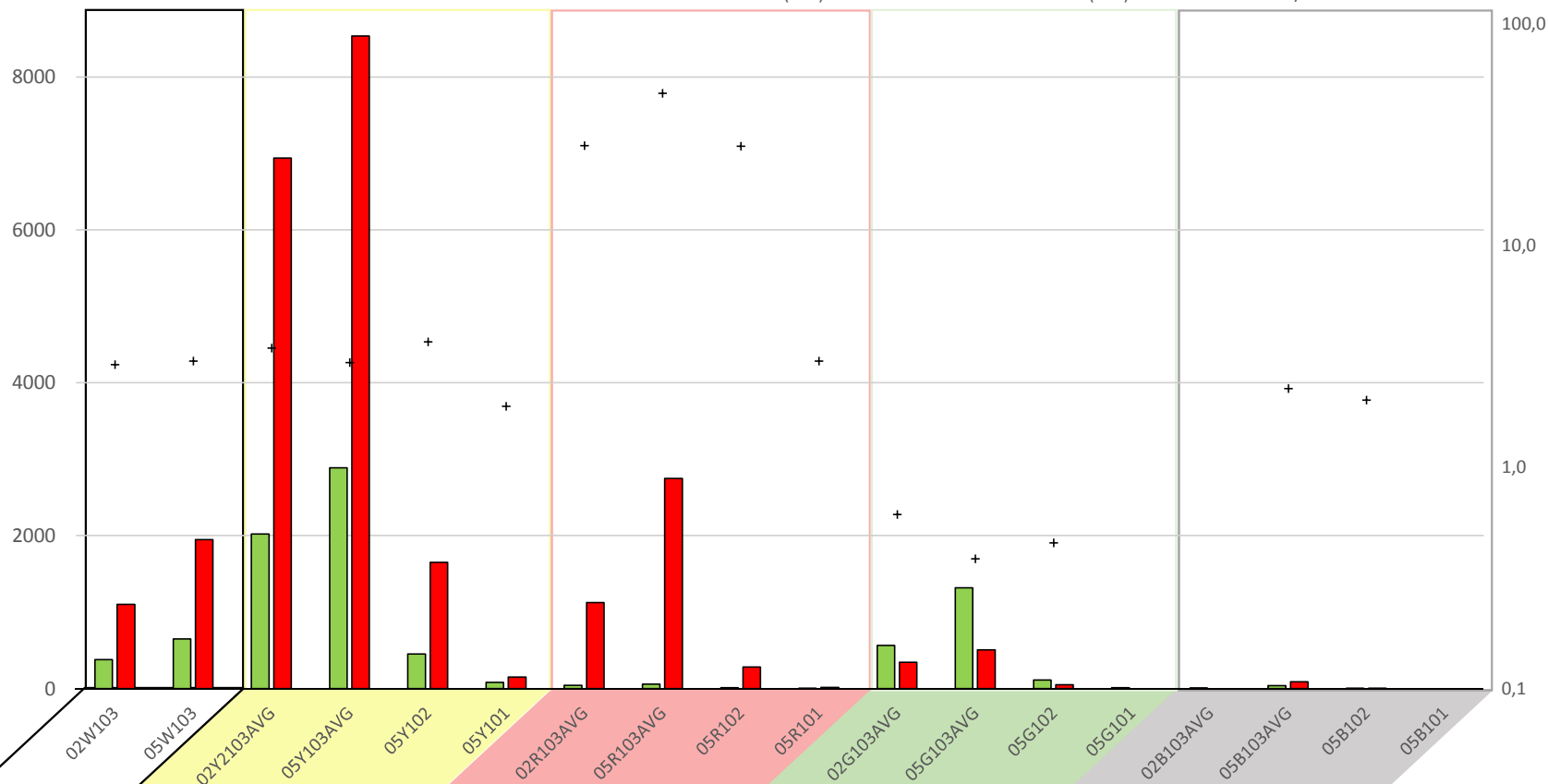


Bildnachweis: KIT, Vinay Kumar, IMT-KIT, 07.09.2018

Tracer Properties: Fluorescence Response in PE Matrix material

Emission [a. u.] response at 10W/cm², 980nm excitation Rel. Value [-]

■ emission at 548 nm (a.u.) ■ emission at 670 nm (a.u.) + rel. 670/548



Response intensity

depending on matrix colour:
yellow > white,
red > green
green > black

polymer matrix colours [experiment ID]

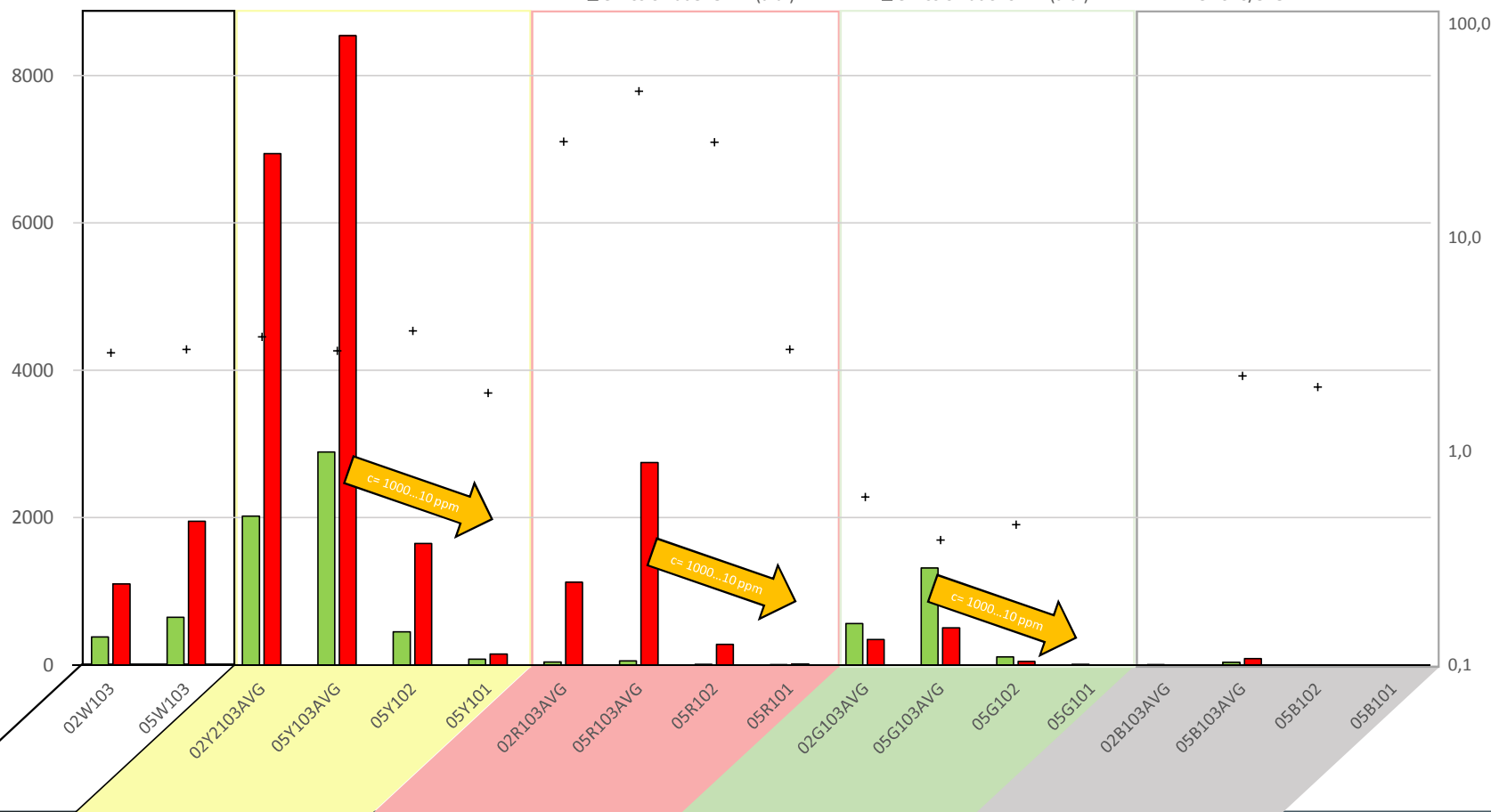
Tracer Properties: Fluorescence Response in PE Matrix material

Emission [a. u.] response at 10W/cm², 980nm excitation Rel. Value [-]

■ emission at 548 nm (a.u.)

■ emission at 670 nm (a.u.)

+ rel. 670/548

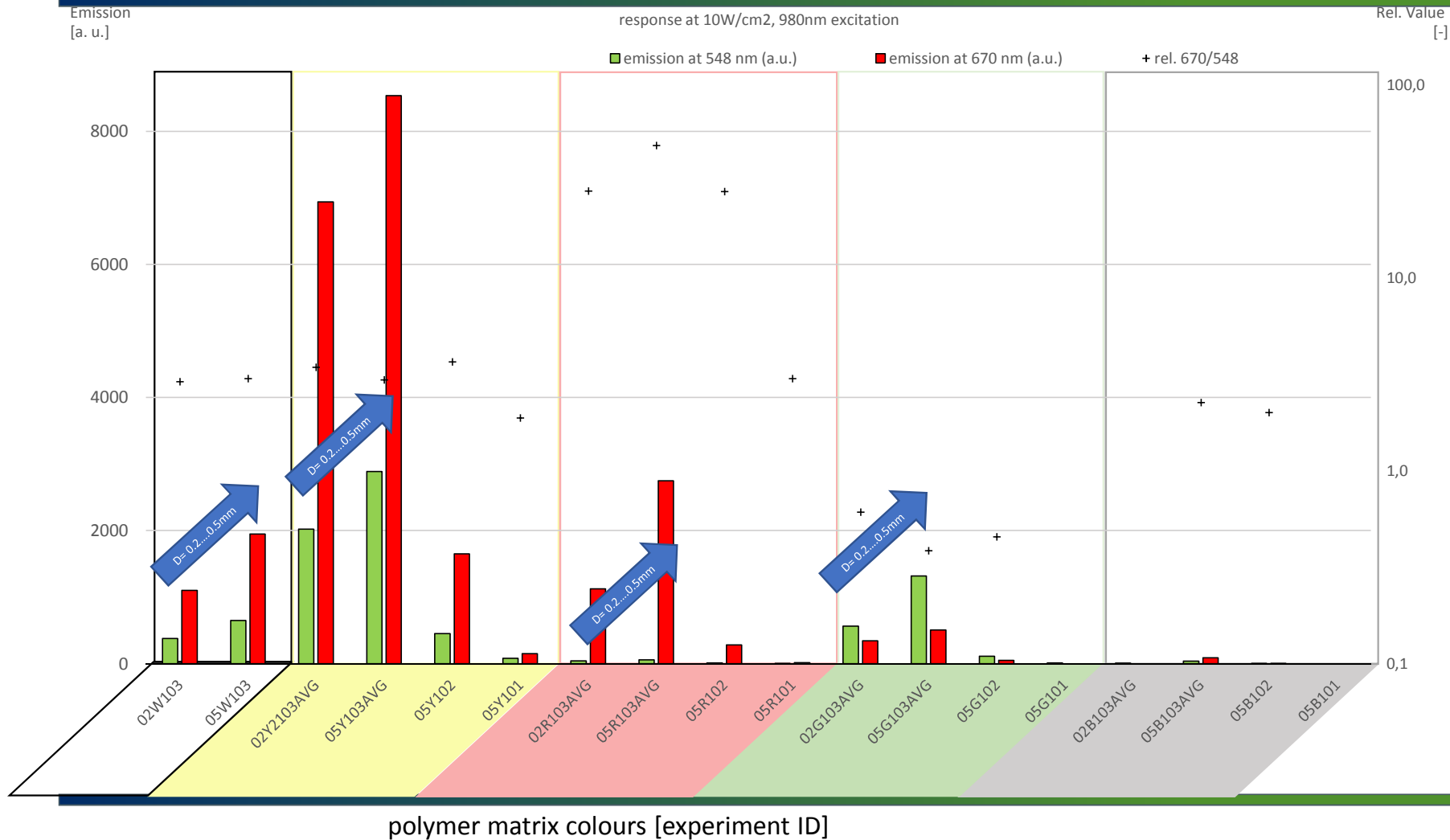


polymer matrix colours [experiment ID]

Marker concentration

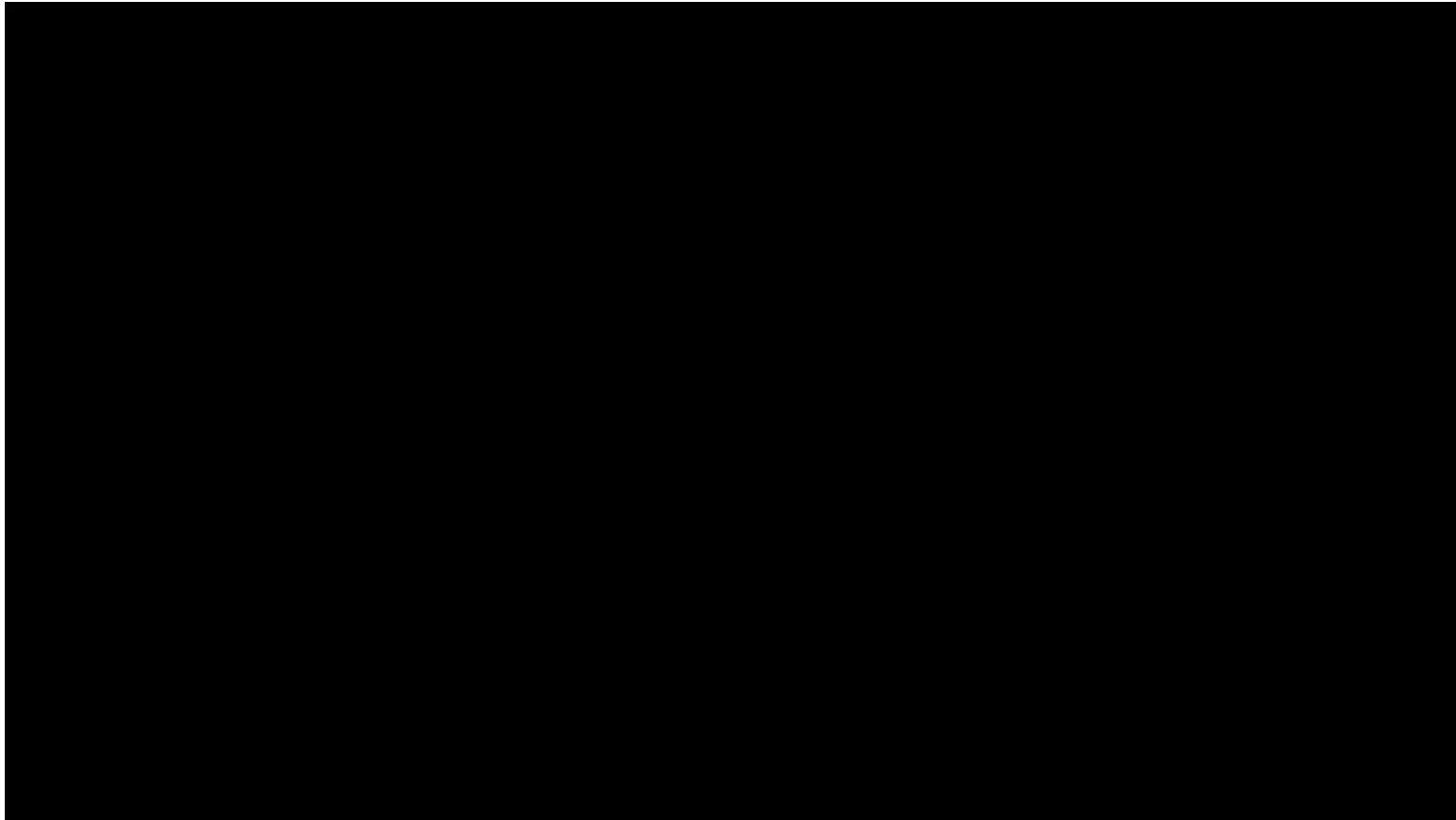
Decrease from 1000 over 100 to 10 ppm in the polymer matrix leads to residual signal between 1/20 to 1/5 in each step
(mean residual signal approx. 14%)

Tracer Properties: Fluorescence Response in PE Matrix material



Polymer wall thickness

Increase from 0.2 to 0.5 mm increases emission by a factor of approx. 1.5 to 2 while wavelength answer relation remains relatively stable



TBS-Positionierung bei der Verpackungssortierung

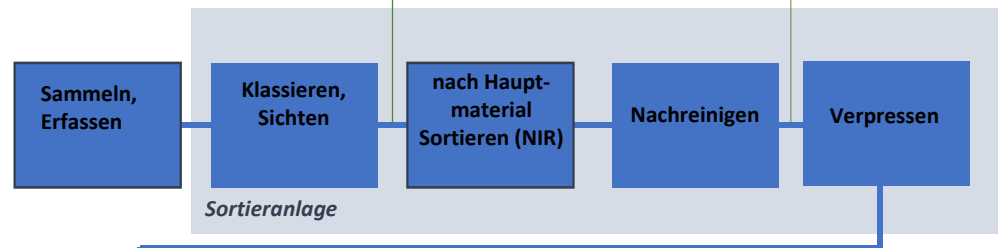


„Single Step Sorting“
aller KS-Pack-
stoffe und
Packmittel

Pos A

Pos B bis D:
Nachsortierung bzw.
Aufwertung heutiger Fraktionen

Pos B



Legende:

→
Verpackungs-
Stoffstrom

→
Optionale Position
für Abtrennung durch
tracer based sorting



Haupttrennschritte



Reinigungs-
schritte

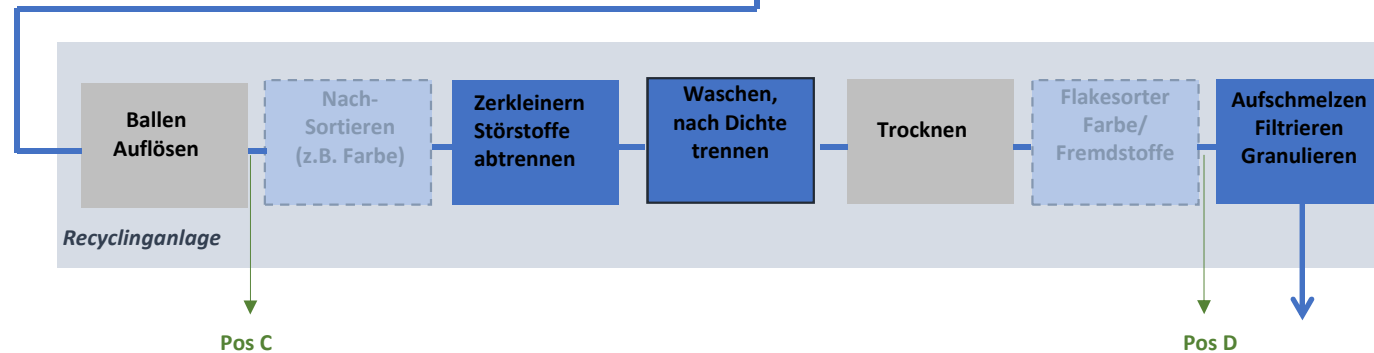


Optionale
Trennschritte

Detektion

aller Fraktionen und
Farben in einem
Sortieraggregat / in einer
Sortierstufe

Ablage aller Fraktionen
mit hoher Sortenreinheit
z.B. 30 Sortiercodes
-> 30 Fraktionen



Pos C

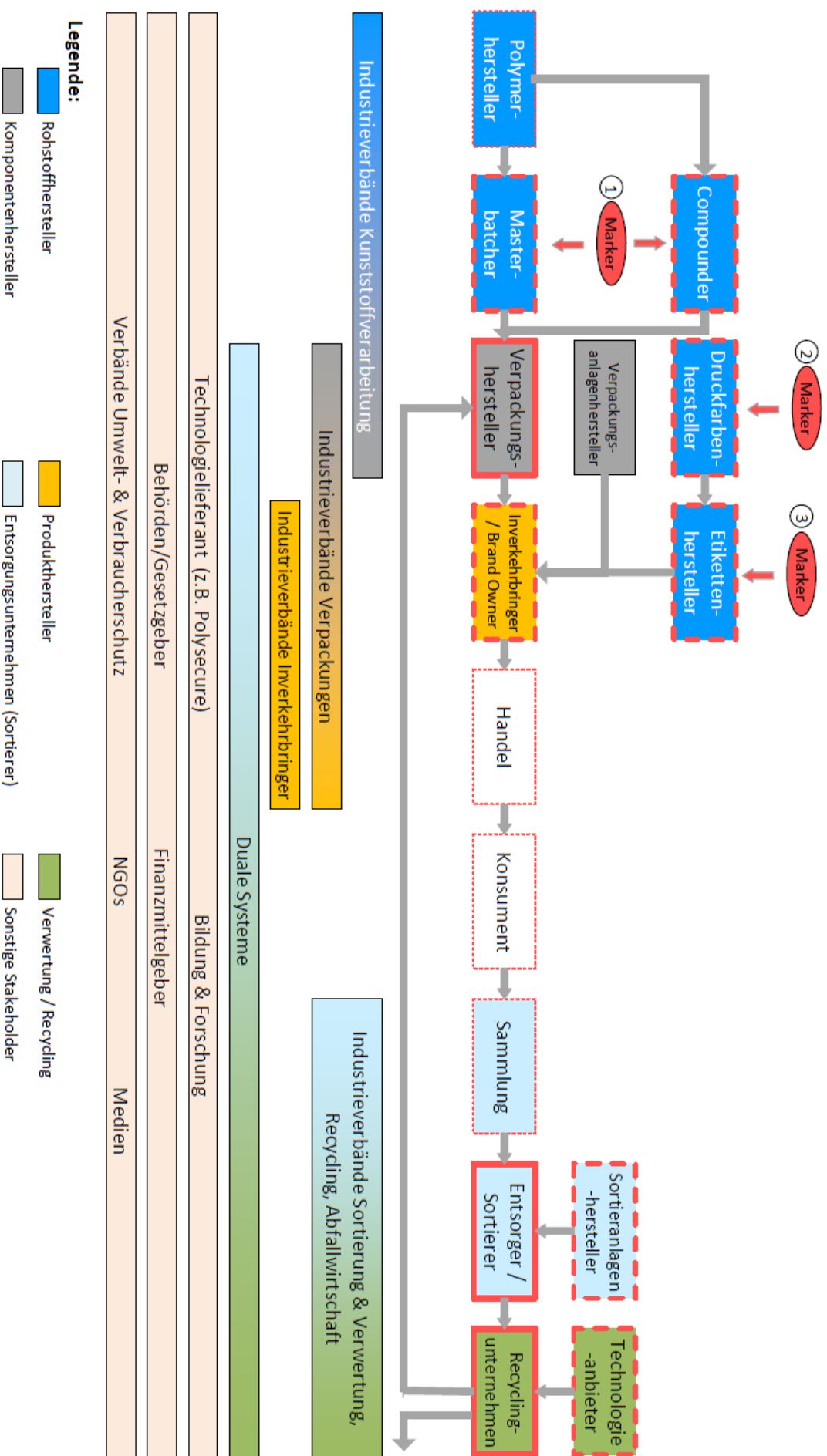
Pos D

Anzahl möglicher Sortiercodes durch Kombination von TBS-Markern



Prozentuale Schrittweite zur Herstellung verschiedener Kombination →	12,5 %	20 %	25 %	33,33 %	50 %
Anzahl unterschiedlicher TBS-Markersubstanzen ↓	Mögliche Kombinationen = Maximale Anzahl von TBS-Sortierfraktionen				
2	9	6	5	4	3
3	45	21	15	10	6
4	165	56	35	20	10
5	495	126	70	35	15
6	1287	252	126	56	21

Stakeholder für die Fluoreszenz Kennzeichnung – Lebenszyklusperspektive für Kunststoff-Verpackungen



TBS–Charakteristika: Zusammenfassung

- ◈ **Nutzung eines Werkstoff-unabhängigen Trennmerkmals** zur Sortierung von Werkstoffen oder Produkten
- ◈ Zahlreiche Sortiercodes durch **Markerkombinationen** möglich
- ◈ **Negativsortierung möglich:**
Störstoffe können gezielt markiert und abgetrennt werden
- ◈ **Kombination von Tracer-Nutzung und Lizenzierung:**
Produkte ohne Lizenzzahlung werden automatisch aussortiert
- ◈ Hohe Sortenreinheit und Differenzierung auf Artikelebene oder je nach Applikation auch des Mahlgutes ->
Nachsortierung kann reduziert werden
- ◈ Es können **Sortierkosten (inkl. Tracer) von 200 Euro/t** erreicht werden -> marktfähig gegenüber neuen Kunststoffen (~1.000 Euro/t)



Typische Kunststoffverpackungen



Plastikmüll am Strand

Eine Initiative des Bundesministeriums
für Bildung und Forschung

Plastik
in der **Umwelt**

Quellen • Senken • Lösungsansätze



Polysecure GmbH
Sankt-Georgener-Str. 19, Geb. 23
79111 Freiburg
Tel. +49 761 55 79 78 50
info@polysecure.eu
www.polysecure.eu

Hochschule Pforzheim
Tiefenbronner Str. 65
75175 Pforzheim
Tel. +49 7231 28 6489
joerg.woidasky@hs-pforzheim.de
www.hs-pforzheim.de

DANKE FÜR IHRE AUFMERKSAMKEIT