

---

# 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

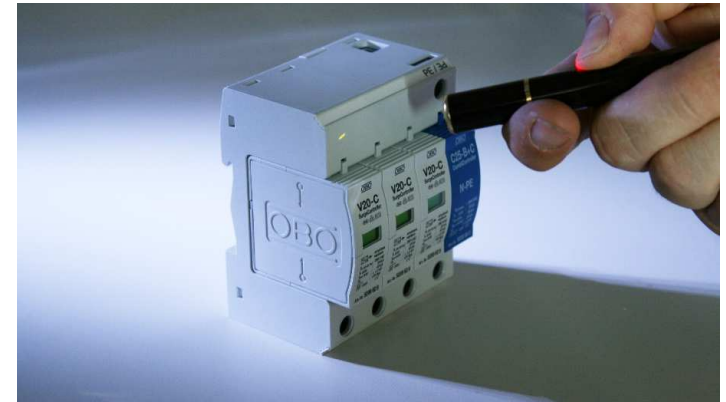
- Materialien und damit Produkte durch innovative Markermaterialien - vor allem spezielle anorganische Leuchtstoffe - erkennbar, verfolgbar, sortierbar machen

## ❖ 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



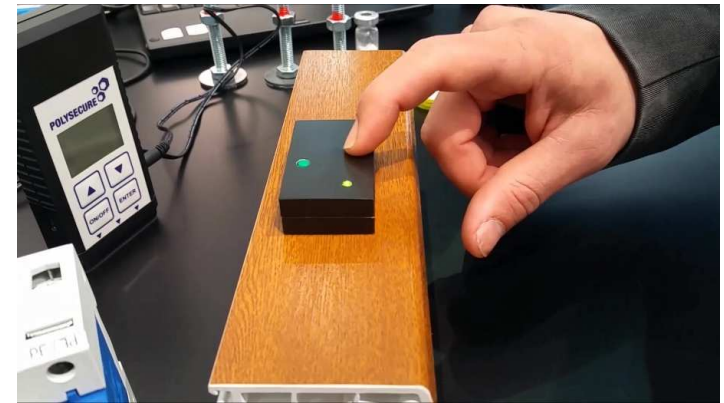
PVC-Mahlgut, sortiert nach Fluoreszenzmarkierung

# 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



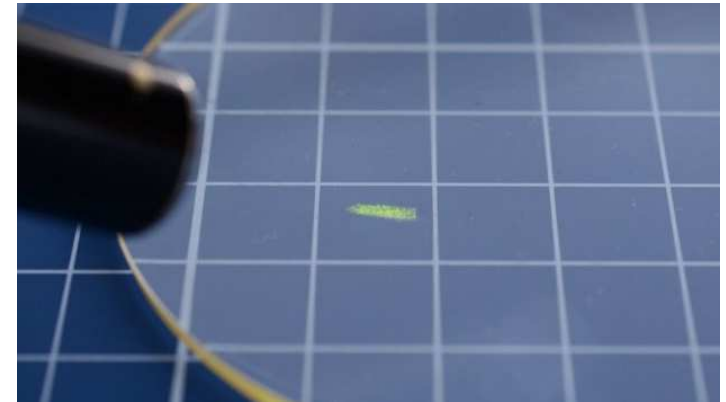
Fluoreszenzmarker nach Veraschung mit OBO-Schalter

# Produktidentifizierung (Track & Trace)

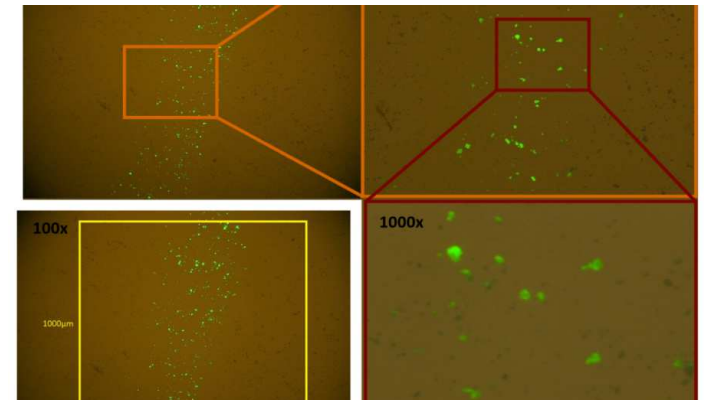
- ❖ Markerpartikel werden durch Kunststoffverarbeitungsprozesse stets zufällig angeordnet -> Partikelmuster ist individueller „Fingerabdruck“, der weder entfernt noch kopiert werden kann
- ❖ Aufgedruckte Muster können entfernt und kopiert werden
- ❖ Track & Trace für 3D-gedruckte Bauteile, medizinische 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



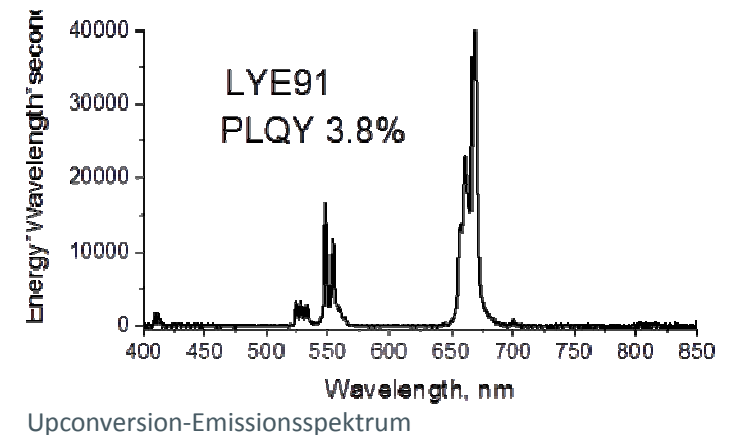
Fluoreszenz-Partikel mit Musterstruktur unter Mikroskop

## 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

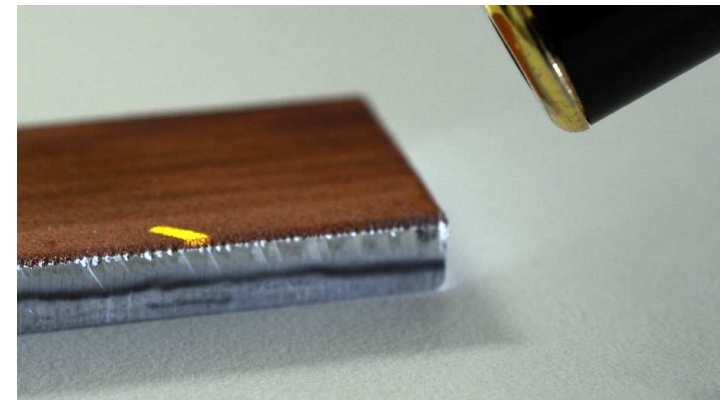


## Upconversion



## 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

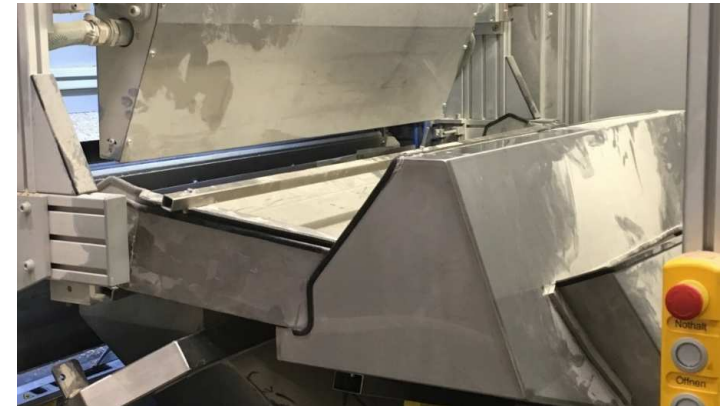
- ⬢ Abtrennung des Mahlguts von PVC-Fenster-Profilen mit Glaserfaser vom Mahlgut ohne Glasfaser
- ⬢ PVC-Fensterprofile mit Glasfaser sind leichter, mechanisch stabiler und besser wärmedämmend.
- ⬢ Allerdings darf über den Recycling-Pfad kein Glasfaser in das allgemeine PVC-Rezyklat gelangen, das alle 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

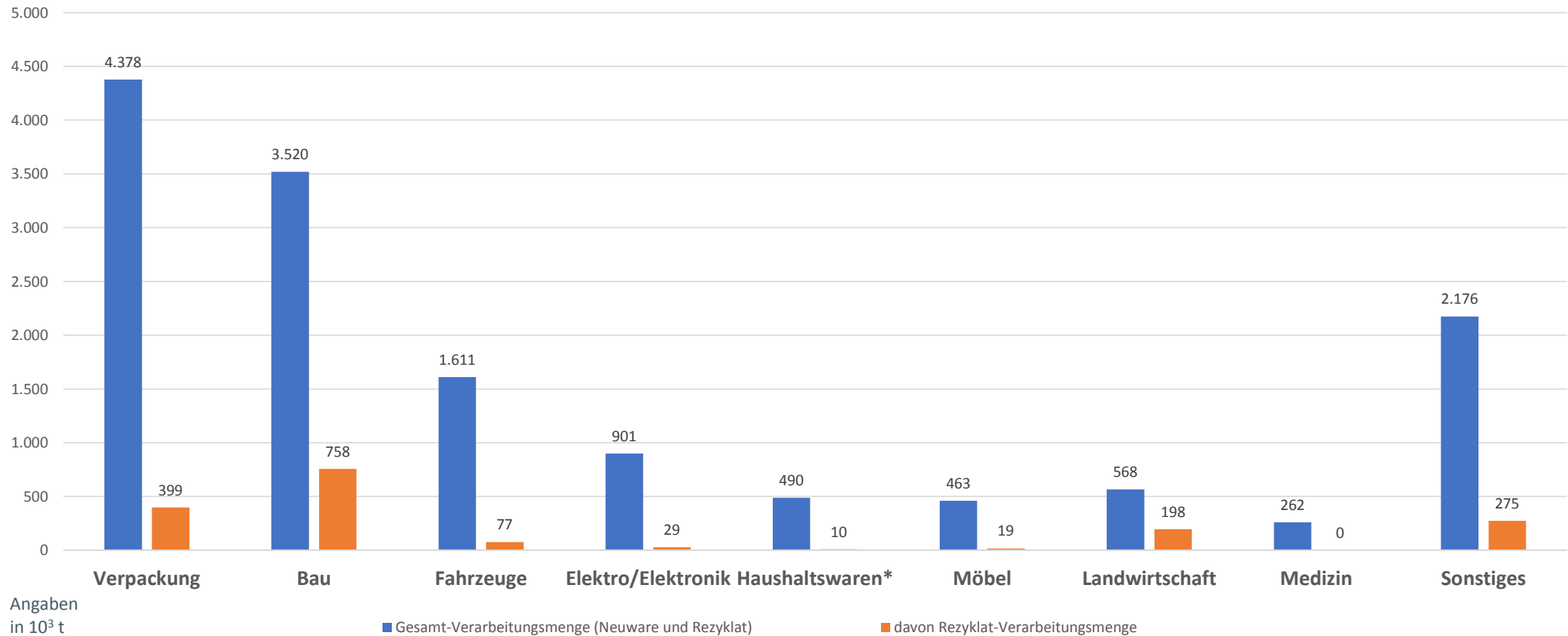
## Technische Ergebnisse der ersten industriellen TBS-Sortierung:

- ❖ 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



\*einschl. Sport/Spiel/Freizeit

14.369\*10<sup>3</sup> t

1.765\*10<sup>3</sup> 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

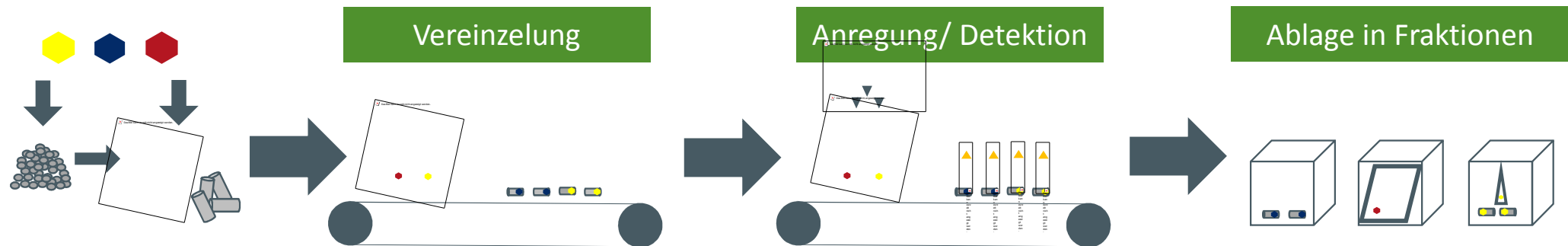
GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung



# Tracer Based Sorting – Ablauf



## TBS-Markierung

- kleine Stelle (1cm<sup>2</sup>) 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 (1cm<sup>2</sup>) 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



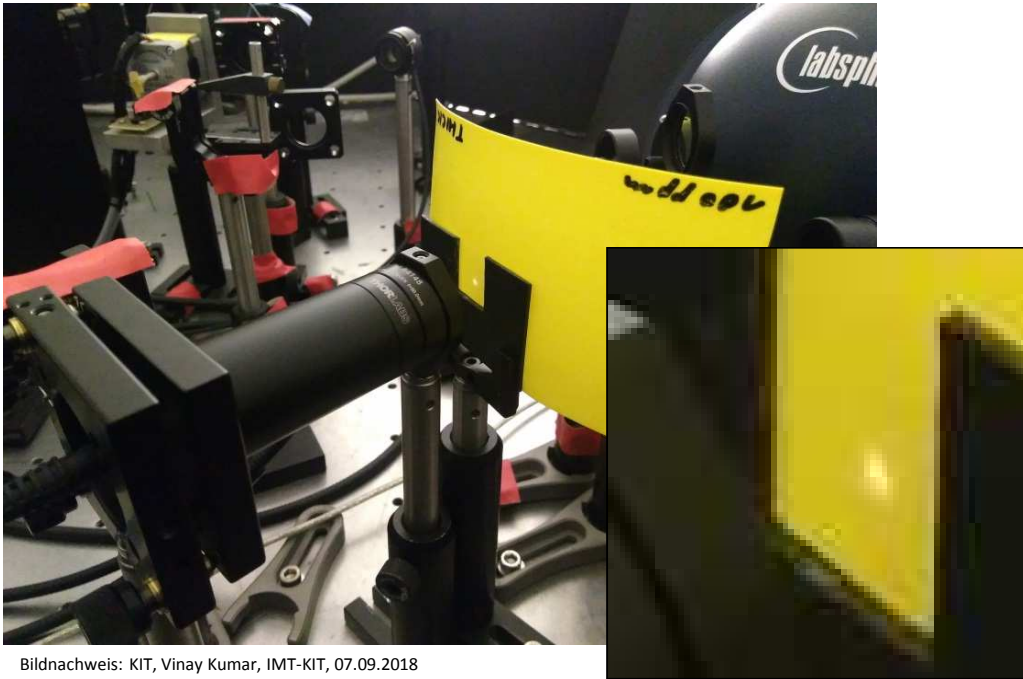
# Anwendungsmöglichkeiten von Markersubstanzen in Verpackungen



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

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





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

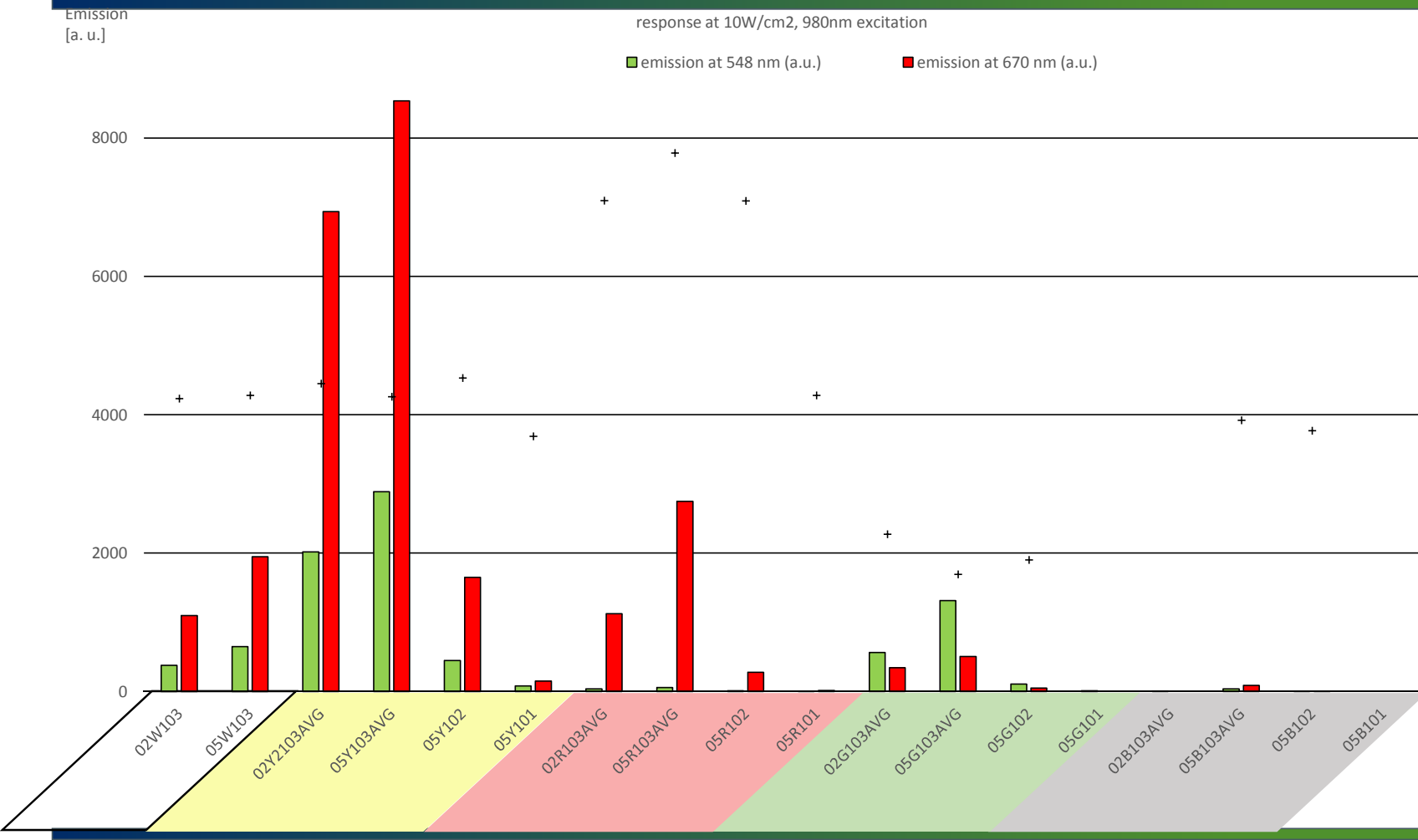
- IR-Laseranregung mit 980nm, 10W/cm<sup>2</sup>
- 75cm Linse, Irisblende, Faseroptik (auf Messpunkt scharfgestellt)
- 980nm Filter (Fasereingang) zur Unterdrückung des Anregungssignals



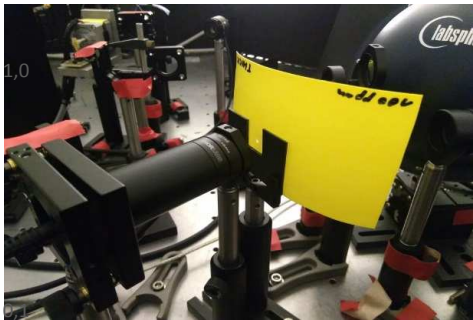
Bildnachweis: Fa. Polysecure (13.2.2018)

- 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)

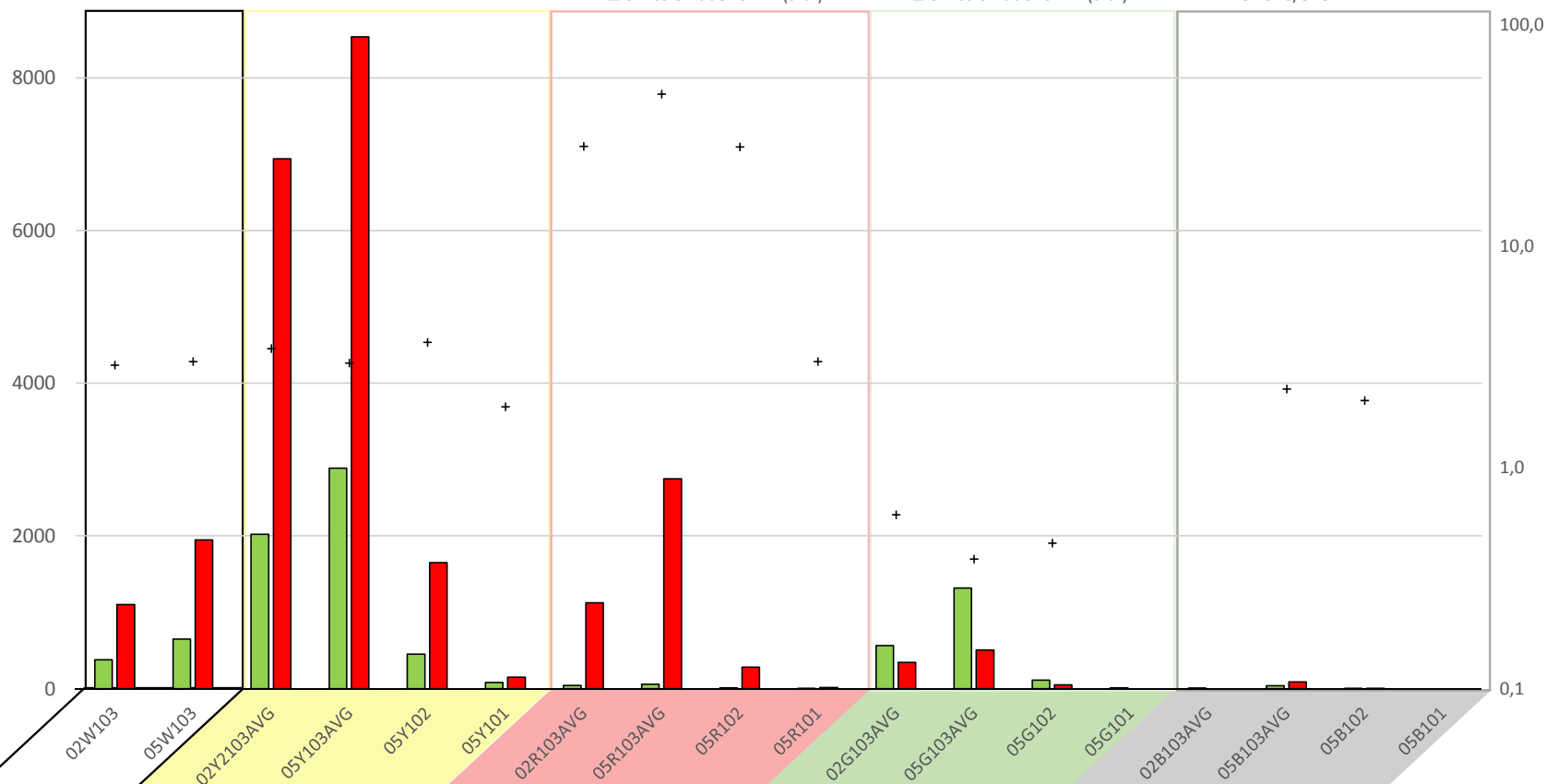


Bildnachweis: KIT, Vinay Kumar, IMT-KIT, 07.09.2018

# Tracer Properties: Fluorescence Response in PE Matrix material

Emission [a. u.]      response at 10W/cm<sup>2</sup>, 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]

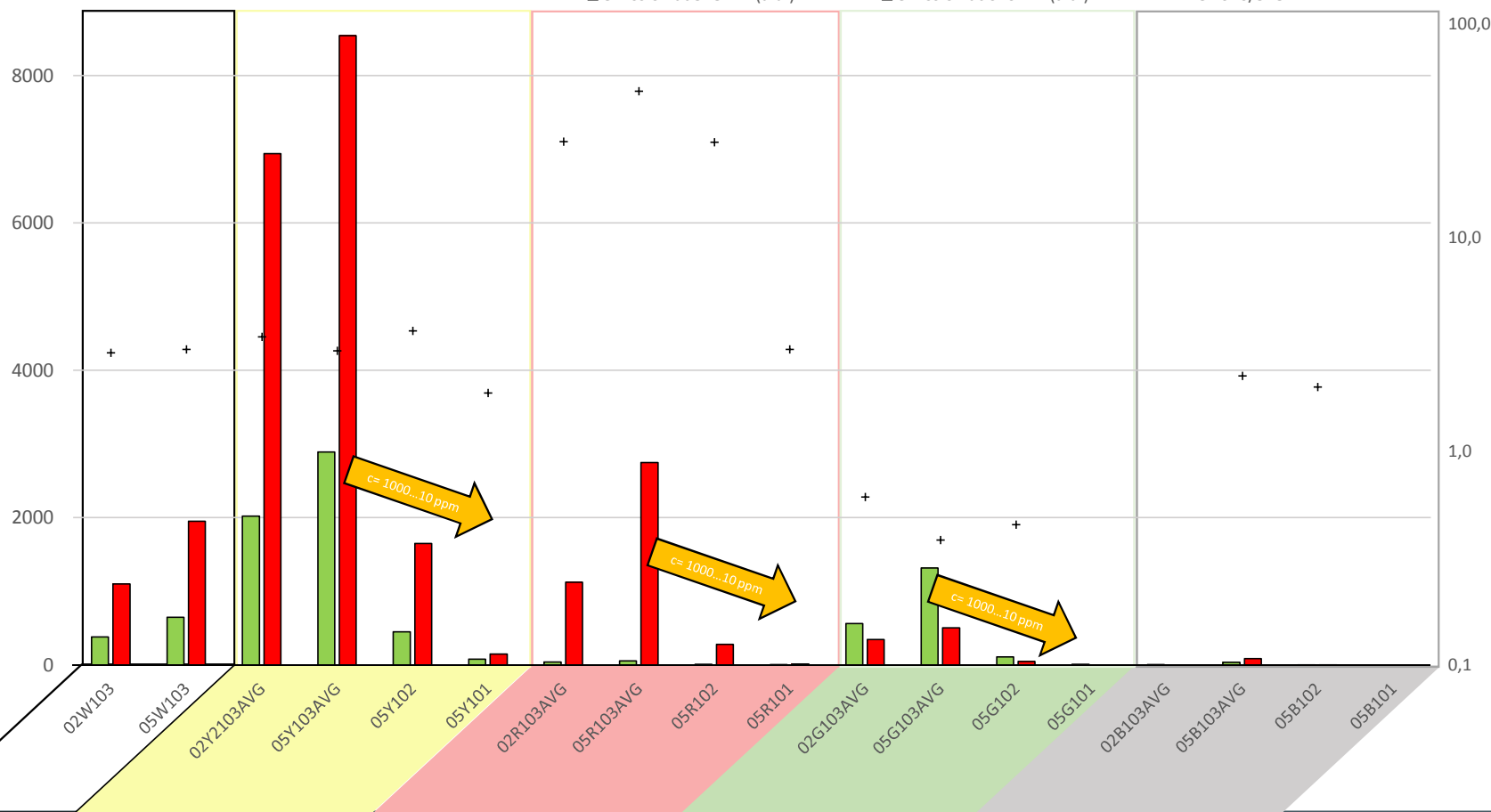
# Tracer Properties: Fluorescence Response in PE Matrix material

Emission [a. u.]      response at 10W/cm<sup>2</sup>, 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%)

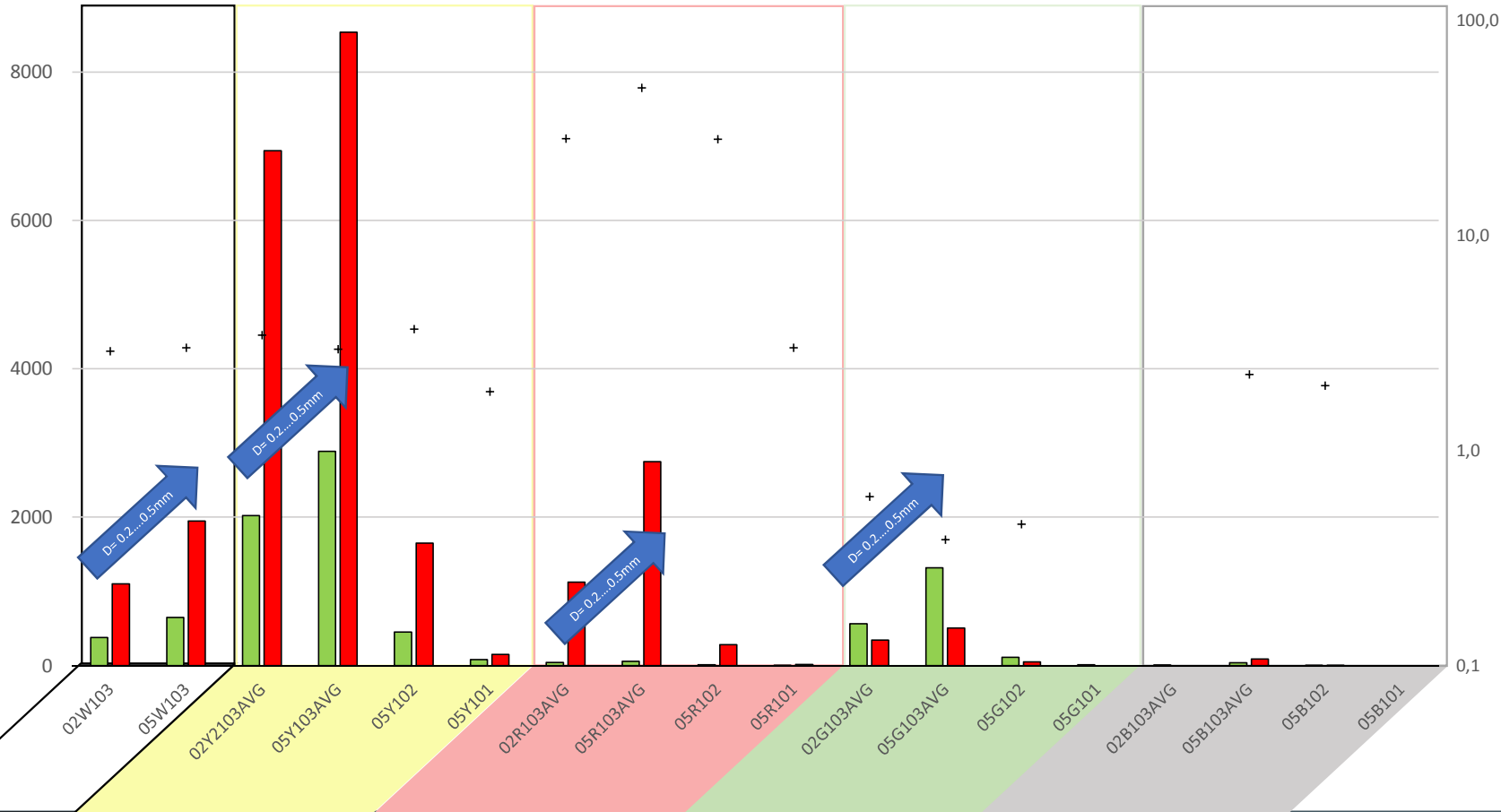
# Tracer Properties: Fluorescence Response in PE Matrix material

Emission [a. u.]      response at 10W/cm<sup>2</sup>, 980nm excitation      Rel. Value [-]

■ emission at 548 nm (a.u.)

■ emission at 670 nm (a.u.)

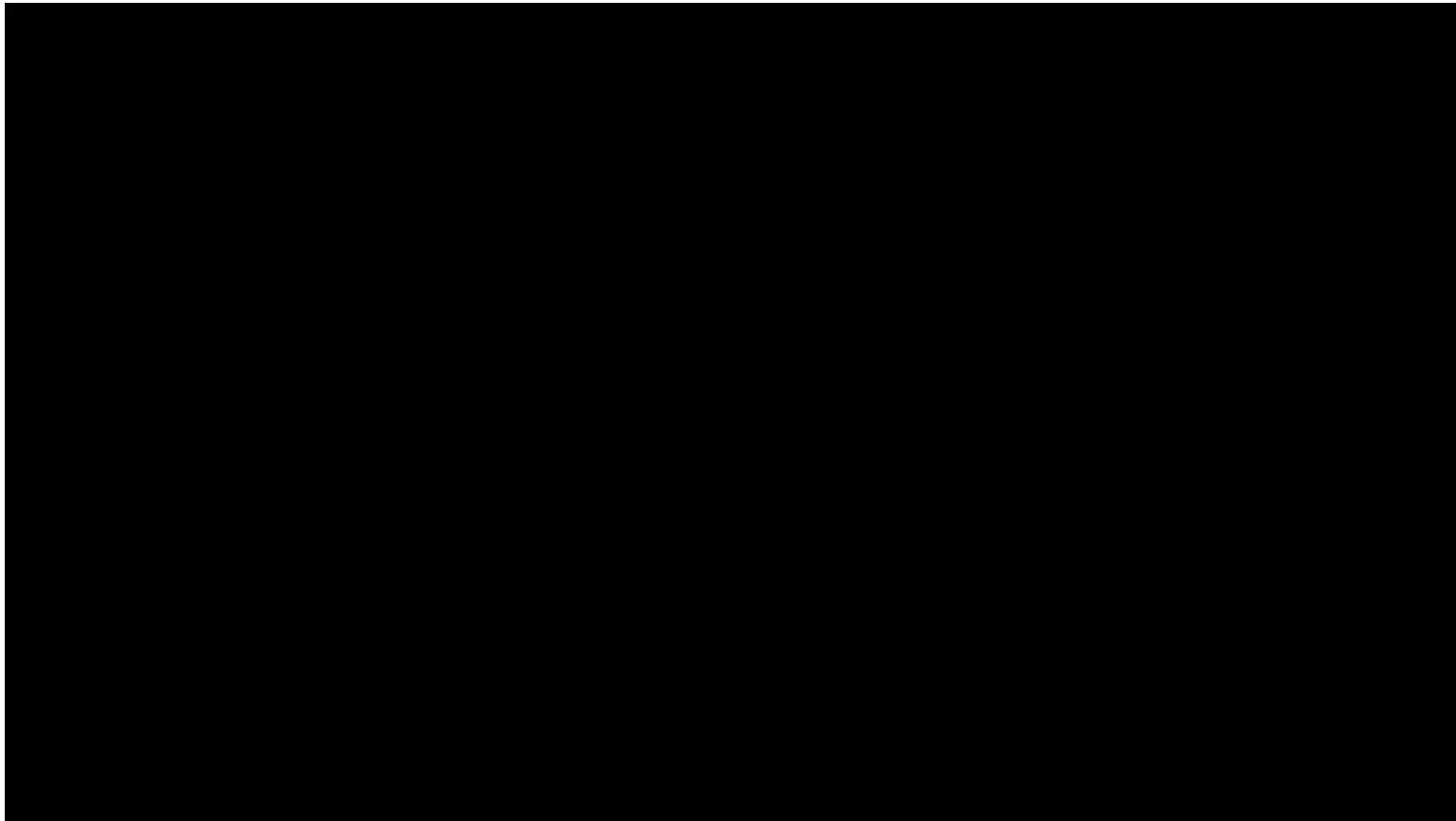
+ rel. 670/548



polymer matrix colours [experiment ID]

**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

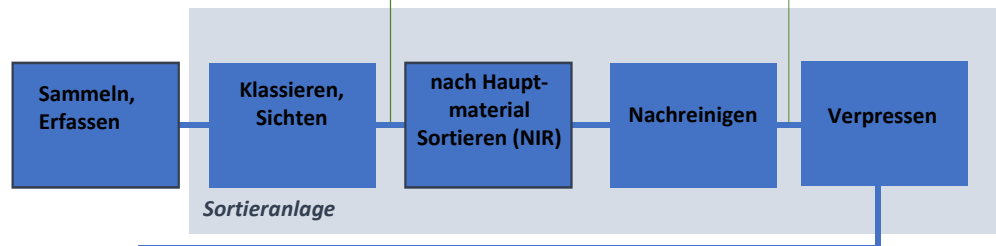


**„Single Step Sorting“**  
aller KS-Pack-  
stoffe und  
Packmittel

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

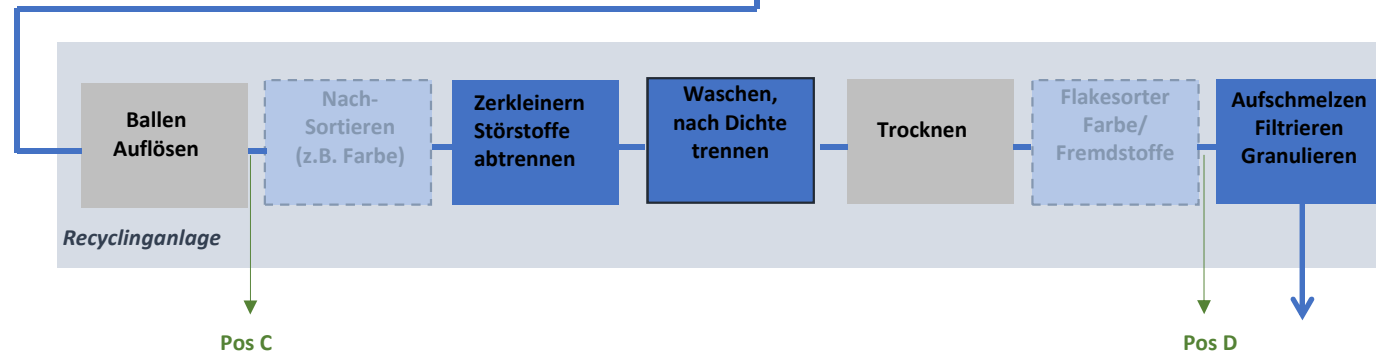


Optionale  
Trennschritte

## 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

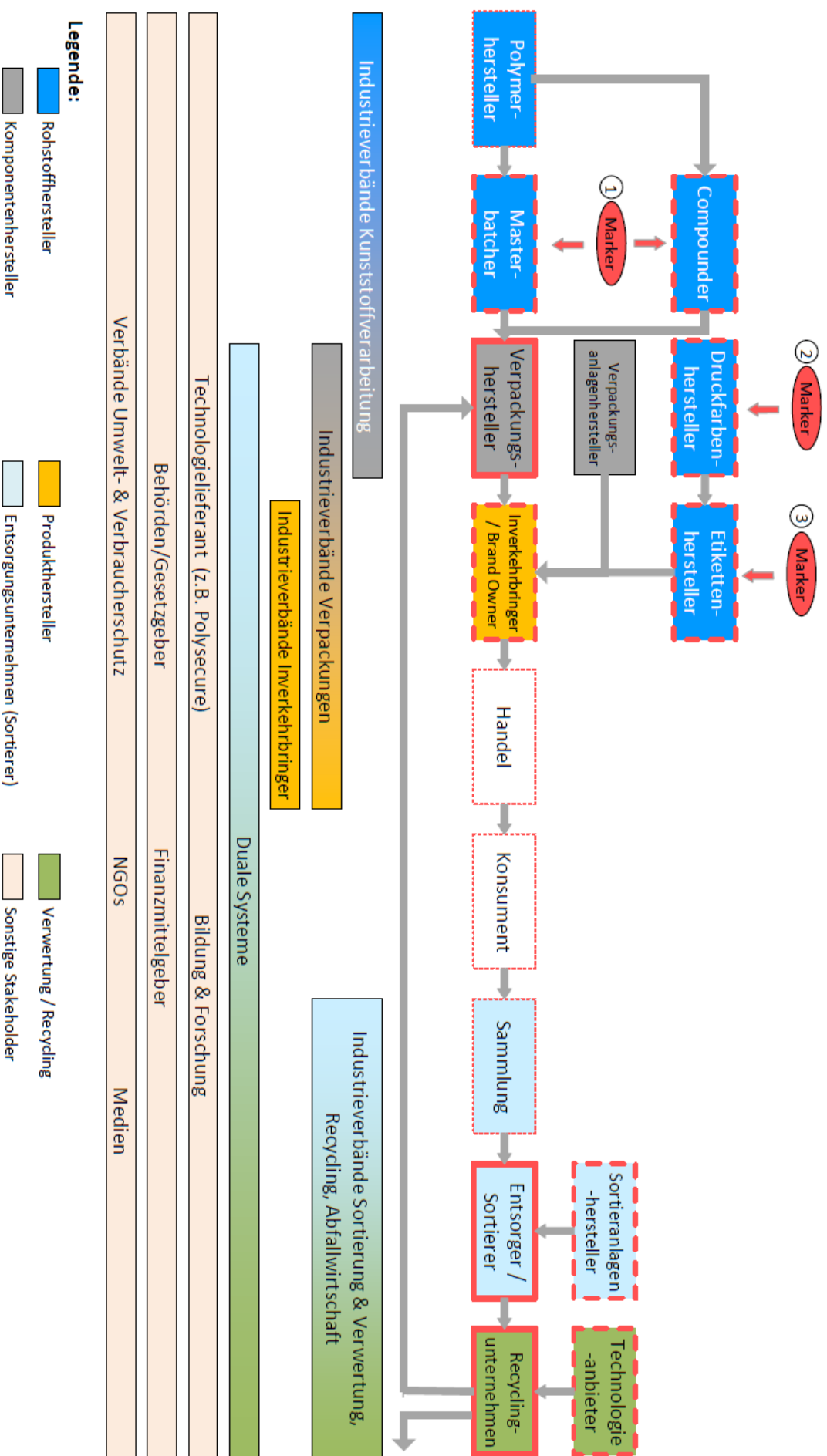
Pos D

## 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