



Mit Marker-Masterbatches können verschiedene Informationen in Kunststoffe eingebracht werden. Das lässt sich für die Verbesserung des Recyclings nutzen.

© Leuchtstoffwerk Breitung

Mit Lumineszenzpigmenten die Sortierung von Kunststoffabfällen verbessern

Leuchtende Marker statt heiligem Gral

Die Initiative HolyGrail 2.0 möchte die Sortierung von Kunststoffabfällen verbessern. Dafür sollen mit digitalen Wasserzeichen auf Produkten nicht nur Informationen zum Kunststofftyp, sondern auch dem Verwendungszweck gespeichert werden. Die Methode hat jedoch auch ihre Tücken. Eine dauerhafte und auch mehrere Verarbeitungszyklen überstehende Alternative stellen Lumineszenzpigmente dar.

Kunststoffabfälle mit Nahinfrarotsensoren nach Farbe und Materialtyp zu trennen, funktioniert mittlerweile recht gut. Ergänzende Bildverarbeitungssysteme, gepaart mit entsprechender künstlicher Intelligenz (KI), liefern durch Erkennen der Form eines Objekts zusätzliche Informationen zur Klassifizierung etwa von Kunststoffverpackungen. Weitere Verbesserungen für die Sortierung soll die Initiative HolyGrail 2.0 bringen. In ihr wurde eine Methode zur Aufbringung von sogenann-

ten digitalen Wasserzeichen entwickelt, in denen Informationen zum Kunststofftyp, aber auch über den Verwendungszweck (beispielsweise Food oder Non-Food) flächendeckend, aber für den Verbraucher unsichtbar auf der Oberfläche des jeweiligen Objekts aufgetragen werden. Sie lassen sich anschließend mittels geeigneter Kamerasysteme detektieren.

Unterschieden wird dabei zwischen einem druckfolienbasierten (2D) und einem werkzeuggestützten (3D) Verfahren. Die

dadurch generierten und im kodierten Abstand aufgetragenen Mikrodots (2D) sowie Mikronoppen (3D) erstrecken sich auf dem jeweiligen Objekt über eine Fläche von 22 mmx22 mm und bilden das digitale Wasserzeichen. Das Wasserzeichen wiederholt sich dann auf der Objektfläche.

Die Schwierigkeiten von HolyGrail 2.0

Bei einem solchen kontrastbasierten optischen Verfahren dürften allerdings »

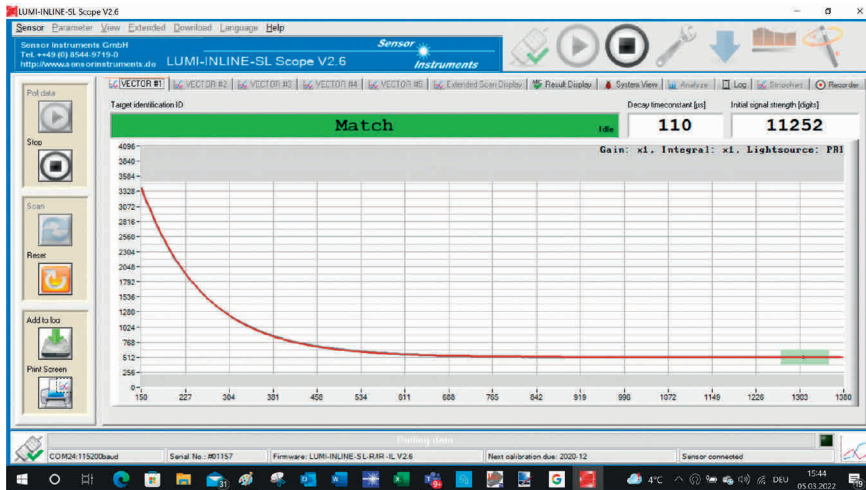
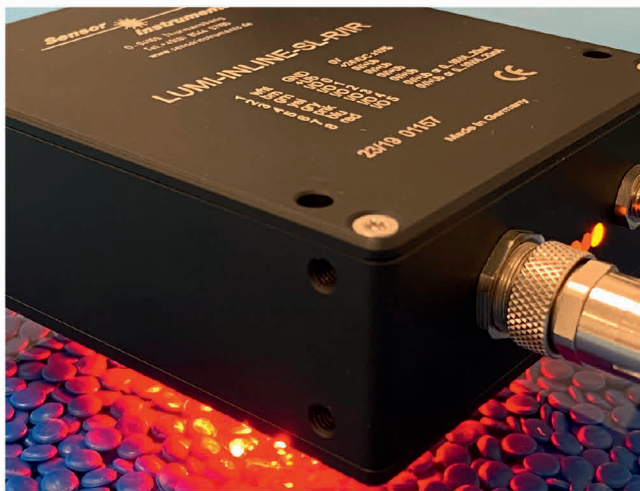


Bild 1. Die Lumineszenzpigmente werden durch Licht angeregt und ihre Emissionen gemessen. Per Auswertungssoftware lassen sich die Ergebnisse visualisieren.

© Sensor Instruments



vor allem helle Kunststofffarben für die Lesbarkeit der Codierung eine Herausforderung für die Vision-Systeme darstellen. Zumal im Sortierprozess mit deformiertem und zudem verunreinigtem Material gerechnet werden muss, das mit etwa 3 m/s im Abstand von einigen hundert Millimetern die Kameras passiert. Zudem ist nach dem Schreddern der Objekte eine Codeerkennung voraussichtlich nahezu unmöglich. Spätestens beim Extrudieren schmilzt der digitale Code jedoch dahin und die auf dem Objekt abgelegten Informationen gehen unweigerlich verloren. Eine Unterscheidung zwischen Food und Non-Food ist dann beispielsweise nicht mehr möglich.

Das Aufbringen digitaler Wasserzeichen wird sich zudem auf vielen Kunststoffherzeugnissen aufgrund der Herstellungsprozesse und der Bauteilgeometrien als schwierig erweisen. Die Komplexität mancher Bauteile, beziehungsweise deren Oberflächenstruktur, etwa Gewebe

in flexiblen Verpackungen, Schäume oder Textilien, machen es schier unmöglich, ein 2D- oder 3D-Wasserzeichen aufzubringen. Eine vollständige Überwachung des Kunststoffkreislaufs mittels digitaler Wasserzeichen ist deshalb unwahrscheinlich.

Verarbeitungsresistente und dauerhafte Marker

Um den Abschnitt im Recyclingprozess unmittelbar vor beziehungsweise nach dem Extrudieren des Rezyklats kontrollieren zu können, muss eine dauerhafte, verarbeitungsresistente und temperaturbeständige Markierung beziehungsweise Codierung in die Kunststoffmatrix eingebracht werden. Sie ermöglicht es, die Lücke in der Materialüberwachung, im speziellen im Hinblick auf Identität, Herkunft und Qualität, zu schließen. Die Markierung besteht typischerweise aus phosphoreszierenden, anorganischen Mikropartikeln. Durch deren inerte Eigen-

schaften und Größe ist ein Einbringen in so ziemlich alle kunststofftechnischen Erzeugnisse, bis hin zu Fäden aus Polyamid (PA) sowie Kunststoffdrähten und -bändern mit einer Dicke von einigen hundertstel Millimetern, möglich.

Von Vorteil ist dabei, wenn sich die Marker in das Kunststoffmaterial ohne Eingriffe in die etablierten Herstellungsprozesse integrieren lassen. Es bietet sich deshalb an, auf etablierte Prozesse in der Kunststoffproduktion zurückzugreifen. Deshalb wurden in den letzten Jahren unter dem Markennamen TagTec (Taggant Technology) von Gabriel-Chemie markerbasierte Masterbatches entwickelt (**Titelbild**). Sie gewährleisten die Integration der Information mittels der Marker in die Kunststoffmatrix. Die eingesetzten Marker sind auf den jeweiligen Anwendungsfall genau abgestimmt und haben keinen Einfluss auf die weiteren Eigenschaften des Endprodukts.

Robuste Lumineszenzpigmente

Grundlage für die TagTec-Marker bilden im Leuchtstoffwerk Breitionen entwickelte und produzierte anorganische Lumineszenzpigmente. Die Pigmente sind aufgrund ihrer anorganischen Zusammensetzung sehr beständig und unempfindlich gegenüber chemischen und physikalischen Einflüssen. Somit lassen sich Kunststoffprodukte auch nach langen Lebenszyklen, Verschmutzung und starker Beanspruchung noch sicher erkennen und recyceln. Die Marker sind mit einer Partikelgröße zwischen 2-8 μm für das menschliche Auge unsichtbar und verändern wegen der geringen Größe die Produkteigenschaften nicht.

Ein weiterer Vorteil einer Markierung auf Basis dieser Lumineszenzpigmente ist die toxikologische Unbedenklichkeit einer Vielzahl der Materialien. Einige sind sogar für den Kontakt mit Lebensmitteln zugelassen und erfüllen die hohen Anforderungen der ÖkoTex-Norm. Die Pigmente lassen sich problemlos über Masterbatches in jedes Kunststoffprodukt integrieren und sind fest mit der Matrix verbunden. Sie wurden speziell auf eine hohe Effizienz in Verbindung mit einer guten Beständigkeit und leichten Verarbeitbarkeit hin entwickelt. Für eine effiziente Kennzeichnung ist es notwendig, leuchtstarke Marker einzusetzen, da die

Konzentrationen für eine breite Anwendung im Kunststoffrecycling aufgrund von wirtschaftlichen Aspekten sehr niedrig sein müssen. Die Marker können in großen Mengen in immer gleicher Qualität gefertigt werden. Dadurch ist die spektrale Antwort der TagTec-Pigmente etwa für den Food-Bereich immer gleich und kann dauerhaft und sicher von anderen TagTec-Markierungen unterschieden werden.

Fluoreszenz oder Phosphoreszenz

Neben der Effizienz der Marker wird der wirtschaftliche Einsatz des Systems maßgeblich von der Leistungsfähigkeit der Detektion beeinflusst. Deshalb wurde die Sensorik zur Detektion der Marker von Sensor Instruments darauf hin optimiert. Die Detektion anorganischer Lumineszenzpigmente basiert auf zwei Materialeigenschaften: der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz.

Bei Fluoreszenzpigmenten wird das Material mit Licht einer bestimmten Wellenlänge zum Beispiel im UVA-Bereich angeregt und anschließend die optische Emission der Partikel erfasst. Sie liegt im Normalfall in höheren Wellenlängenbereichen, etwa im sichtbaren Bereich. Pigmente mit phosphoreszierendem Verhalten weisen nach dem Abschalten des Anregungslichts einen exponentiell abklingenden Verlauf des sogenannten Sekundärlichts auf (**Bild 1**). Eine charakteristische Größe dafür ist die Zeitkonstante Tau. Wird die Fluoreszenz eines Markers in einem bestimmten Wellenlängenbereich gleichzeitig mit der Anregung gemessen, sind optische Filter zur Trennung von Anregung und Emission erforderlich. Neben der Emissionsintensität in einem spektralen Bereich lässt sich aber auch die zufallsbedingte Verteilung der Markerpartikel in einem Flächenabschnitt als Information nutzen.

Wird die Oberfläche eines Kunststoffteils mit dem Anregungslicht eines Markers beleuchtet und das Fluoreszenzbild mit einer geeigneten Kamera

betrachtet, bilden sich die Markerpartikel wie ein Sternenhimmel im Bild ab (**Bild 2**). Die auf diese Weise gewonnene Punkteverteilung lässt sich mathematisch verschlüsseln, in einer Datencloud abspeichern und zur Authentifizierung von Einzelprodukten nutzen. Die Fälschungssicherheit ergibt sich dabei nicht aus der Leuchtintensität oder Emissionscharakteristik des Markers, sondern aus der zufallsbedingten Verteilung der ausgewählten Leuchtpunkte. Sensor Instruments wendet dieses Verfahren unter dem Markennamen Lumi-Star an.

Für die Materialidentifikation von Kunststoffen ist der Einsatz phosphoreszierender Marker zweckmäßig, da dafür keine Datenbank benötigt wird. Relevant für die Detektion ist dabei vielmehr, dass sich die eingesetzten Marker optisch nicht gegenseitig beeinflussen. Bei allen phosphoreszierenden Markern erfolgt die Anregung mit einem zeitlich sehr kurzen, aber intensiven sowie schmalbandigen Lichtblitz. Durch diesen Lichtimpuls wird der jeweilige, für diesen Wellenlängenbereich empfindliche phosphoreszierende Markertyp zum Nachleuchten angeregt. Die Intensität (Int) des Nachleuchtens informiert über die Menge an Markern im jeweiligen Produkt, während die Abklingzeit (Tau) einen Hinweis auf den jeweiligen Marker innerhalb einer Markerfamilie liefert. Die zeitliche Länge, definiert durch die Zeitkonstante, des sogenannten optischen Echos ist markerabhängig und liegt etwa im Bereich zwischen 100 und 1000 μs . Die Marker können sowohl in der Verpackung, nach dem Schreddern in den Flakes als auch nach dem Extrudieren in

den Pellets nachgewiesen werden. Sensor Instruments bietet für den Nachweis Tau-Detektoren der Lumi-Tau-Produktfamilie an.

Vier Einsatzbereiche für die Batches

Die speziell für das TagTec-System entwickelten Marker-Masterbatches sollen eine spezifizierbare Detektierbarkeit bei zugleich kostenoptimierter Umsetzung gewährleisten. Grundsätzlich lassen sich die TagTec-Systeme in folgende Bereiche aufgliedern:

Der Bereich **Produktauthentifizierung** umfasst die Einsatzgebiete Produkterkennung und -sicherheit. Damit können von einfachen bis hin zu komplexen Aufgabenstellungen und von niedrigen bis zu sehr hohen Sicherheitsleveln umgesetzt werden. Außerdem ist die Informationsübertragung durch Markerformulierungen möglich. Mit kundenspezifischen Markerformulierungen lassen sich entsprechend den gewünschten Sicherheits- und Funktionsleveln maßgeschneiderte Lösungen abbilden. Sie sind in verschiedenen Verfahren einsetzbar und auch für Recyclinganwendungen und Kreislaufapplikationen geeignet.

Der Bereich **Materialdetektion** (Tau-Verfahren) bezeichnet alle Markerformulierungen, die speziell für das oben beschriebene Verfahren zum Einsatz kommen. Sie können zur geschlossenen Materialdetektion, unabhängig von Lage und Form, sowie zur Detektion des Recyclingmaterialanteils in einem Kunststoffprodukt verwendet werden. »

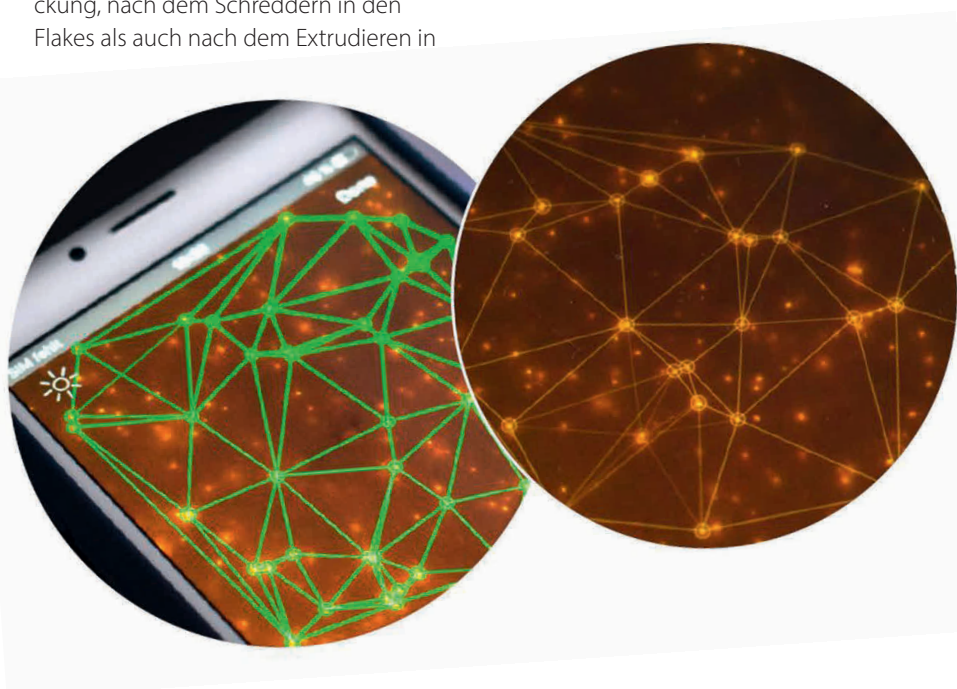


Bild 2. Durch die Auswahl bestimmter Markerpunkte, eines Markernetzes, lässt sich eine individuelle Kennzeichnung für ein Produkt festlegen. Dieses wird gespeichert und kann später zur Identifizierung genutzt werden. © Gabriel Chemie

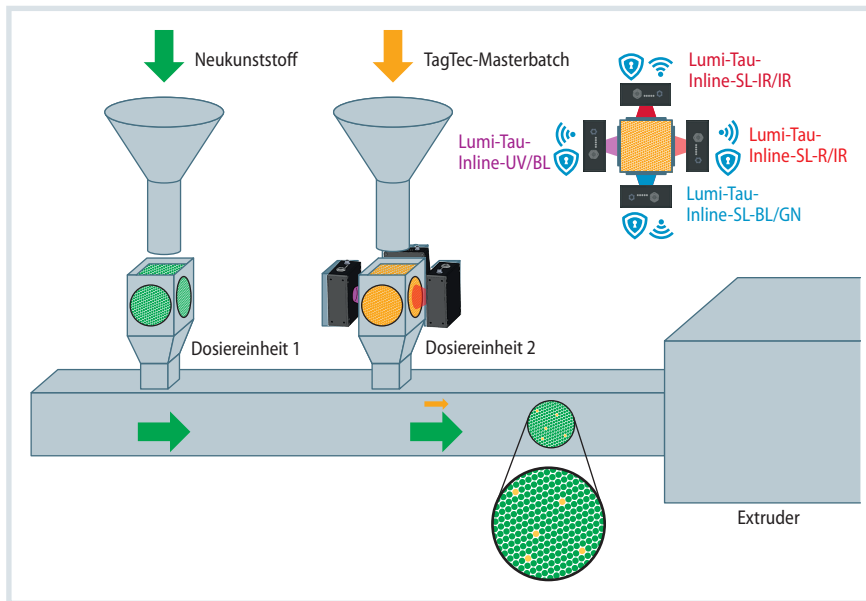


Bild 3. Die Masterbatches werden wie üblich im Extrusionsprozess zugegeben. Sensoren messen, ob es sich um den korrekten Marker und die richtige Menge handelt. Quelle: Sensor Instruments; Grafik: © Hanser

Der Bereich **Einzelteildetektion** (Star-Verfahren) umfasst alle Markerformulierungen, die anwendungsspezifisch für die Star-Code-Sensorik in verschiedenen Wellenlängenbereichen optimiert sind.

Darüber hinaus ist es mittels der TagTec-Technologie möglich, verschiedene weitere **funktionelle Aspekte** umzusetzen. Darunter fallen etwa die Messung von Verstreckung oder Materialverschleiß, die Dosierkontrolle in Korrelation mit spezieller Additivierung eines Kunststoffes und die Auslegung verschiedener Mess-, Kontroll- und Montageanwendungen. Auch ein Pfandsystem ist auf unterschiedliche Arten einfach umsetzbar.

Mit den entwickelten TagTec-Masterbatches lassen sich entweder einzelne Funktionalitäten realisieren oder die Kombinationen verschiedener dieser Funktionalitäten. Möglich ist das, weil unterschiedliche Markersysteme kombiniert werden können. Sie beeinflussen sich untereinander nicht negativ. Die verwendeten Markervarianten sind alle für das menschliche Auge unsichtbar, in der Anwendung geschmack- und geruchlos, bestehen aus inerten anorganischen Partikeln, sind hochtemperaturstabil und scherresistent, UV-beständig und beeinflussen die Qualität und die Mechanik eines Bauteils nicht. Somit steht einem Einsatz in weiten Bereichen der kunststofftechnischen Industrie grundsätzlich nichts im Weg.

Die TagTec-Masterbatch lassen sich auch als Kombinationsmasterbatch mit Farbstoffen und Additiven auslegen. Das kann in vielen Fällen gerade beim Recycling von Kunststoffen einen deutlichen Mehrwert bieten, weil dort neben den Markern auch häufig Farbstoffe und Additive spätestens bei einem nachfolgenden Compoundierprozess hinzugefügt werden. Neben der Materialtype und dem Recyclinganteil lässt sich über die Marker beispielsweise auch der bei der Materialaufbereitung dazu dosierte Stabilisatorgehalt aufzeichnen und anschließend erneut detektieren. Das ist gerade hinsichtlich der zu erwartenden zukünftigen Materialqualitäten im Recyclingkreislauf ein wichtiger Aspekt.

Grundsätzlich läuft der Einsatz der Masterbatches folgendermaßen ab: Der erste Lebenszyklus einer Kunststoffverpackung startet beispielsweise

mit einem Virgin-Polymer sowie einem entsprechenden TagTec-Masterbatch, das im Hinblick auf das jeweilige Einsatzgebiet hin ausgewählt wird. Mit den Dosiereinheiten lässt sich nun die Konzentration der Marker in der Verpackung bestimmen. Mittels Sensorik wird dabei kontrolliert, ob es sich um den richtigen Marker in der richtigen Konzentration handelt (**Bild 3**). Nach dem anschließenden Extrudiervorgang liegen die Markerpartikel in zufälliger Position in der Kunststoffmatrix vor. Mit den Star-Kamerasystemen wird für jede Kunststoffverpackung ein individueller Code erfasst. Während der Beleuchtung einer Fläche von 10 mm x 10 mm an einer festzulegenden Position auf der Verpackung mit Licht der passenden Anregungswellenlänge werden die Markerpartikel zum Fluoreszieren angeregt und zeigen dabei ein individuelles „Sternmuster“. Die Konstellation der leuchtenden Partikel wird dabei in codierter Form im System für jede Kunststoffverpackung hinterlegt (**Bild 4**).

Lieferkettenüberwachung mit Blockchain

Mithilfe der Tau-Technologie lässt sich überprüfen, ob für die jeweilige Produktgruppe der richtige Marker in der passenden Konzentration verwendet wurde. Die Daten können in verschlüsselter Form an die Software zur Lieferkettenüberwachung weitergegeben werden. Mittels Blockchain-Technologie lässt sich bei Bedarf die Produktgruppe über den gesamten Lebenszyklus verfolgen. An den verschiedenen Stellen der Lieferkette ist nun eine Kontrolle mittels Inline- sowie Mobile-Geräten möglich. Mithilfe der Tau-Geräte kann dabei der Gruppencode überwacht werden, während die Star-Geräte einen individuell auf das

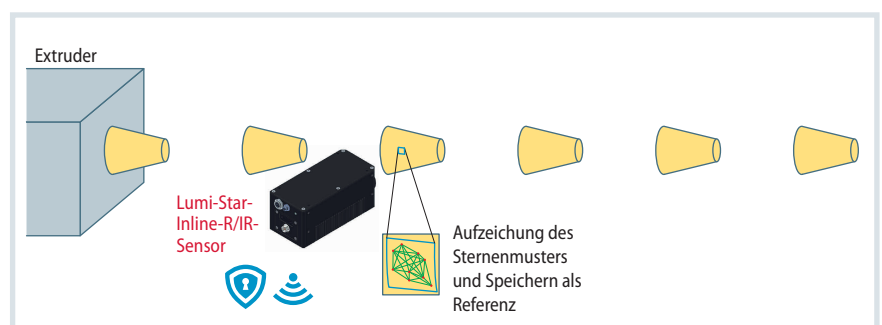


Bild 4. Das Sternmuster ist spezifisch für jede Verpackung. Quelle: Sensor Instruments; Grafik: © Hanser

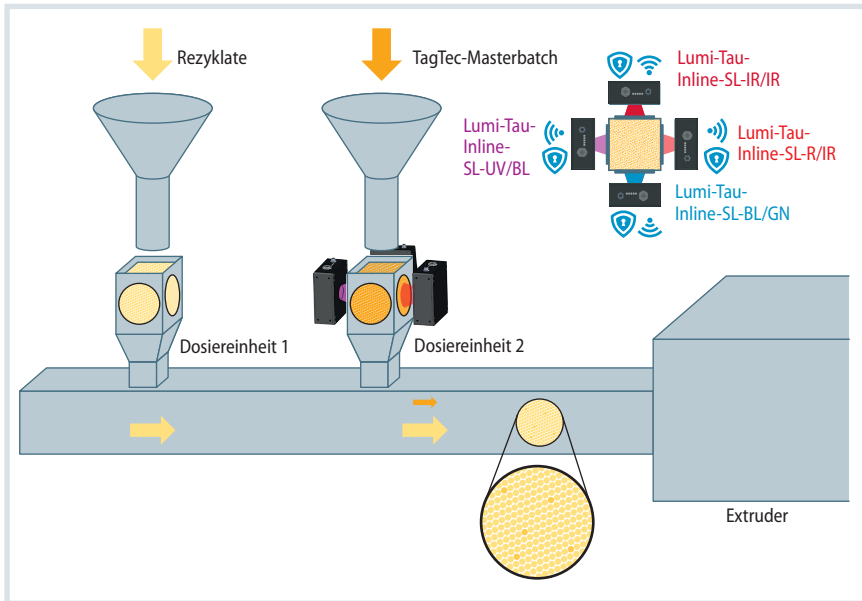


Bild 5. Bei Rezyklaten wird die Masterbatchmenge auf die im Rezyklat enthaltene Konzentration an TagTec-Markern zugeschnitten, damit diese genau zu dem hergestellten Produkt passt.

Quelle: Sensor Instruments; Grafik: © Hanser

jeweilige Objekt zutreffenden Code ermitteln.

Nach Gebrauch kommt die Kunststoffverpackung meist in deformierter Form im Recyclingbetrieb an. Dort erfolgt zunächst mittels Farb- und NIR-Kameras eine Vorsortierung des Produktstroms. Tau-Detektoren suchen anschließend nach mit TagTec markierten Objekten. Je nach erkanntem Markertyp erfolgt eine Sortierung beziehungsweise Abspaltung vom restlichen Produktstrom. Sowohl nach dem Schreddern als auch nach dem Extrudieren kann der Anteil des jeweiligen TagTec-Materials mittels der Tau-Reader überprüft werden. Im Anschluss daran kann ein weiterer Produktionsprozess beginnen, nun mit Rezyklat anstatt Neuware (**Bild 5**). Über die beiden Dosiereinheiten wird dann der Markeranteil entsprechend ausortiert.

Mit den TagTec-Masterbatches und der zugehörigen Tau-Sensorik kann der Verwendungszweck des jeweiligen Kunststoffs in allen Abschnitten des Kreislaufs überprüft werden. Die Technologie eignet sich auch für kleine Objekte wie Kunststoffdrähte, -bänder und -röhrchen sowie komplexe Bauteilgeometrien und Gewebe- und Schaumwerkstoffe. Der Einsatz von Star-Sensoren ermöglicht eine zusätzliche Individualisierung jedes einzelnen Objekts. Das setzt allerdings eine Referenzcodebildung am jeweiligen Objekt mit anschließender Übergabe des Codes in verschlüsselter Form an die Cloud voraus.

Marker und HolyGrail kombinieren

Bei den digitalen Wasserzeichen aus der HolyGrail-2.0-Initiative ist eine Nachbearbeitung der zur Herstellung des jeweiligen Objekts benötigten Spritzgieß-

form beziehungsweise der Druckwalze erforderlich. Die Spritzgießwerkzeuge werden in der Regel mittels Lasertexturverfahren nachbearbeitet und mit einem entsprechenden Code versehen. Dabei handelt es sich um einen individuellen Code in Bezug auf die Spritzgießform, jedoch nicht in Bezug auf das jeweilige Objekt. Dieser Aufwand liegt bei der Verwendung von Markern nicht vor. Bedingt durch die unterschiedlichen Auf- und Einbringarten, sowie deren verschiedene Detektionsmethoden, ließe sich die TagTec-Markermethode jedoch auch mit digitalen Wasserzeichen kombinieren. Dabei ist keine gegenseitige nachteilige Beeinflussung zu erwarten. Der Kunststoffkreislauf könnte dadurch noch lückenloser kontrolliert werden. ■

Info

Text

Alexander Baumann ist Head of Technical Service & Application bei Gabriel Chemie; a.baumann@gabriel-chemie.com

Dr. Dominik Uhlich ist Geschäftsführer der Leuchtstoffwerk Breitung GmbH; dominik.uhlich@leuchtstoffwerk.com

Helmut Löw ist Geschäftsführer der Sensor Instruments Systemtechnik; hloew@si-systemtechnik.de

Walter Braumandl ist Geschäftsführer von Sensor Instruments; w.braumandl@sensorinstruments.de

Service

Weitere Informationen unter:

www.sensorinstruments.de

www.leuchtstoffwerk.com

www.si-systemtechnik.de

www.gabriel-chemie.com

Digitalversion

Ein PDF des Artikels finden Sie unter

www.kunststoffe.de/onlinearchiv