


Značení polymerů organickými NIR-fluoreskujícími markery pro zefektivnění systému recyklace

L. Kubáč, R. Kořínková, P. Kužela, D. Hausner, L. Martinková, D. Filipi, P. Dzik, M. Veselý, I. Kuřitka, P. Urbánek, K. Sirotná

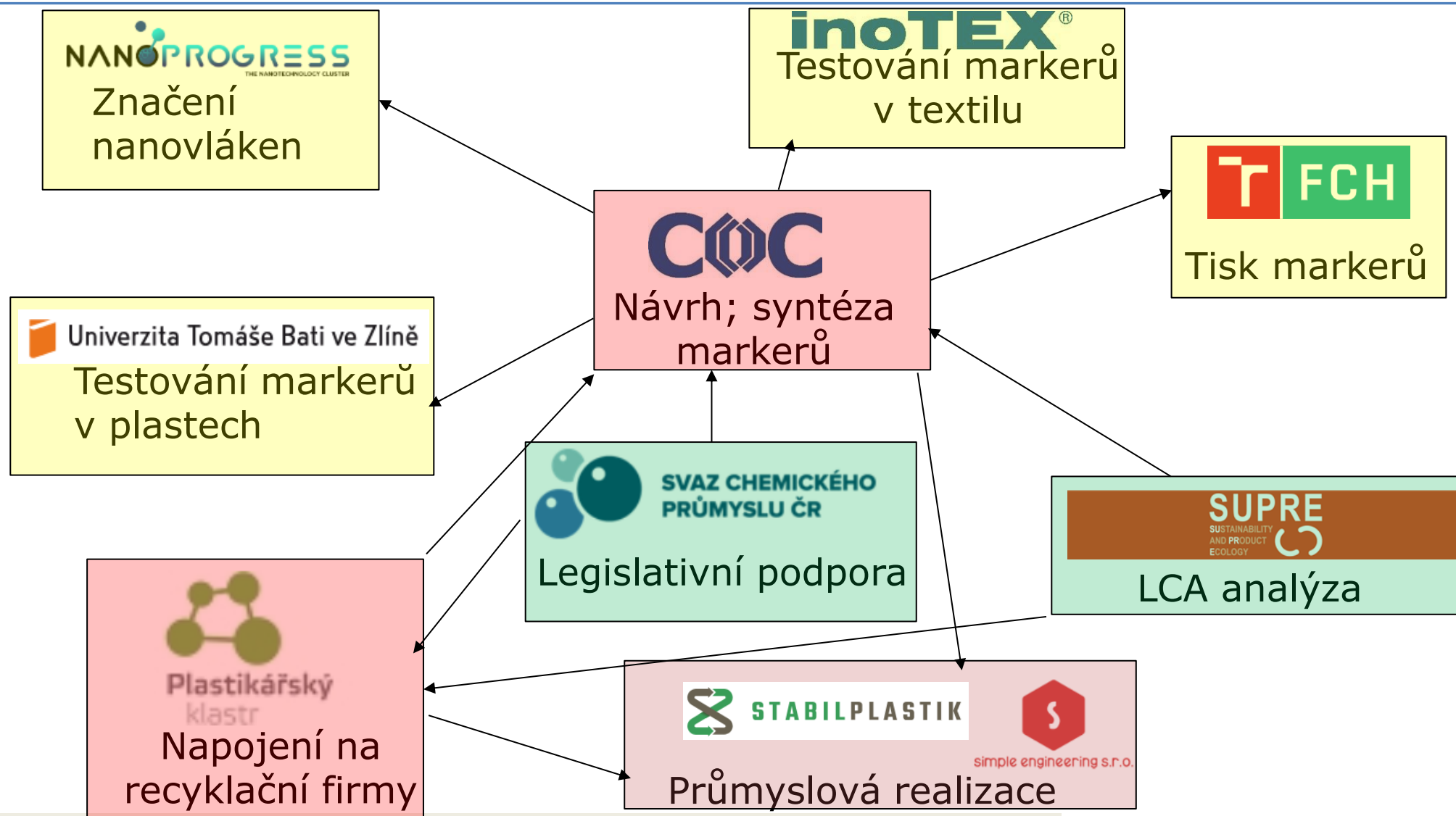
Národní centrum kompetence polymerních materiálů a technologií pro 21. století

- **Koordinace**  Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
- **Zapojení** - 12 firem, 6 akademických pracovišť, 5 klastrů, 1 technologické centrum
- **Zaměření** - technologie a materiály umožňující vyšší míru recyklace, cirkulární ekonomiky a snížení uhlíkové stopy

DP 001 – Systém značení polymerů pro digitalizovaný systém třídění plastů

- **Doba řešení** – I/2023 – VI/2026
- **Zaměření** – zvýšení efektivity třídění a recyklace termoplastů v průmyslovém měřítku

Projekt NCK2 – PolyEnvi21



Důvody značení

- Rychlé odlišení regranulátu
- Separace recyklátů se zvláštním režimem zpracování
- Značení regranulátu s certifikovanou kvalitou

Oblast použití

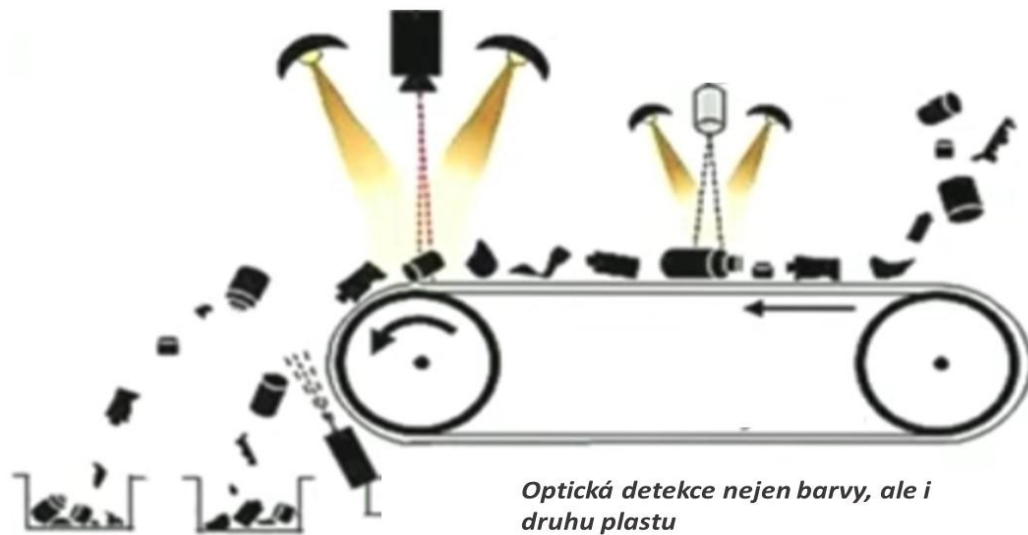
- **Obaly** – značení polyolefinů ve hmotě
- **Technické textilie** - PES stříž, ve hmotě nebo disperzním barvením
- **Obaly ve zvláštním režimu recyklace**
Potisk s definovanou fluorescencí.



Strojové třídění termoplastů

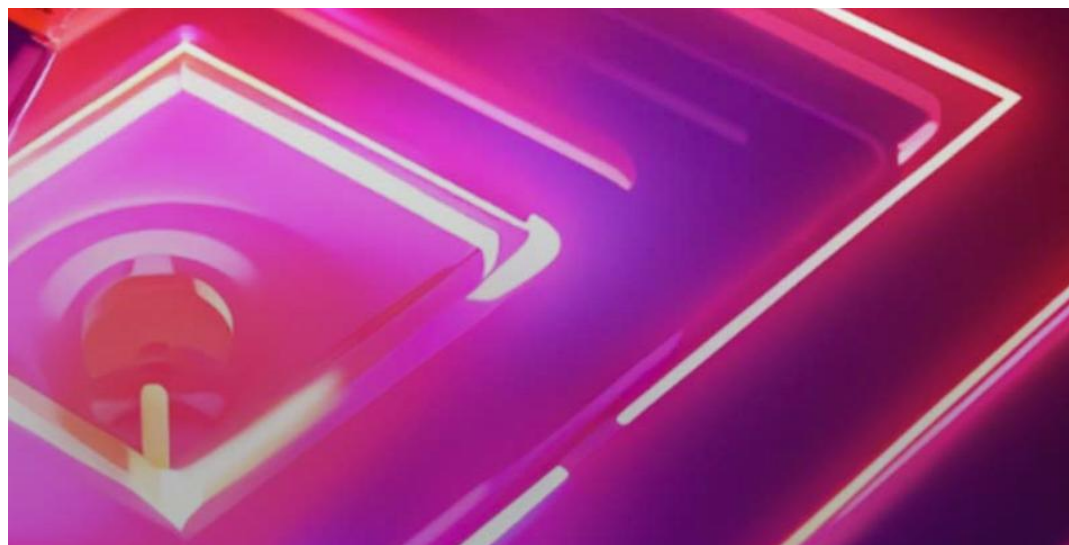


- Identifikace druhu plastu – využití AI
- Kombinace NIR a VIS spektrálních metod
- Dodavatelé technologií nabízejí i metody měřené fluorescence
- Markery nesmí rušit vizuální vjem
- Omezení pro syté/černé odstíny



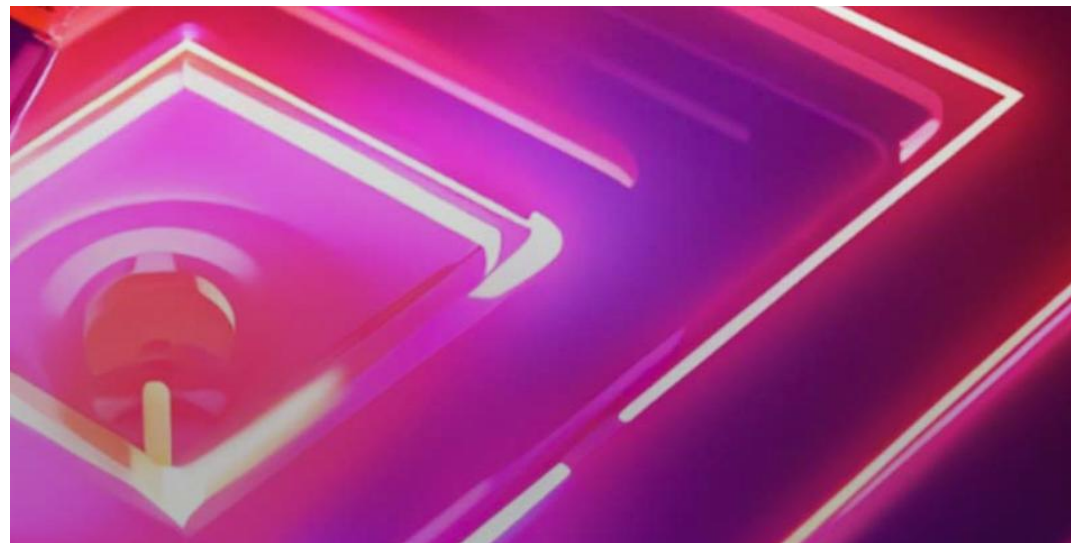
Podmínky aplikace

- **Neviditelné pro běžné aplikace** – nesmí být detekovatelné UV ani VIS zářením, ale detekovatelné za přesně definovaných podmínek – úzký pás vlnových délek
- **Nízká koncentrace** - musí být detekovatelné v koncentracích nižších než 100 ppm
- **Výroba z obnovitelných zdrojů** - nesmí být založeno na kritických materiálech jako jsou vzácné kovy apod.
- **Recyklovatelnost** - nesmí narušit proces mechanické ani chemické recyklace



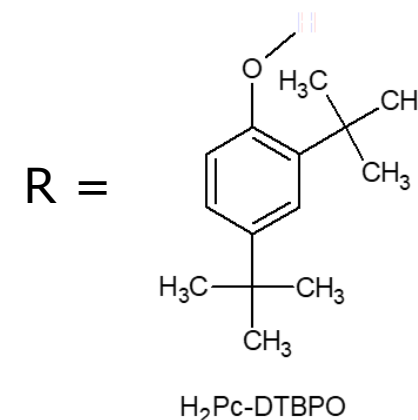
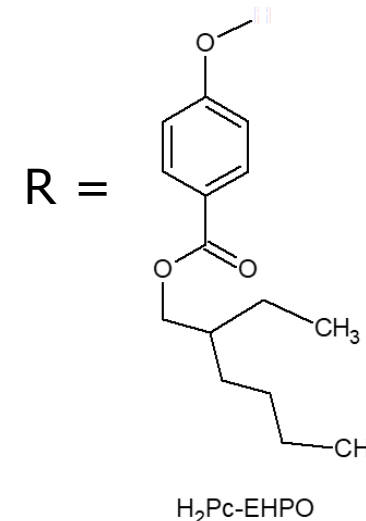
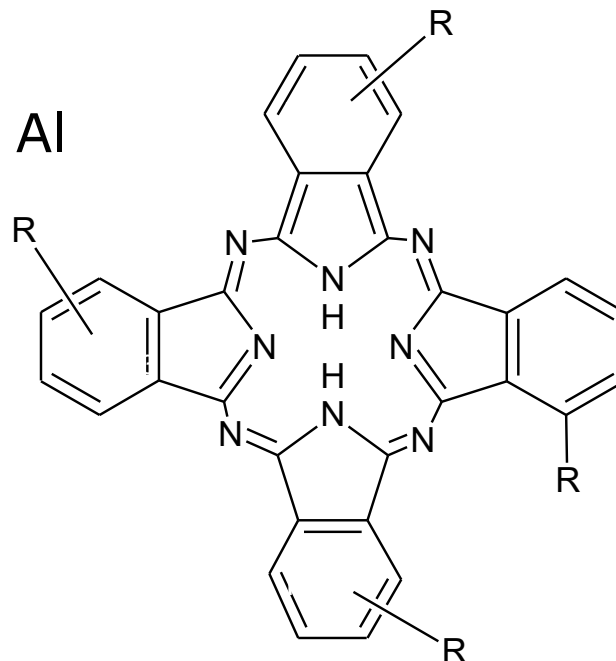
Oblast použití NIR markerů

- **Ochrana cenin**
- **Ochrana proti padělání**
- **Ochrana luxusních výrobků**
- **Ochrana zboží se zvláštní daňovou zátěží** - benzín, nafta apod.
- **Umělecké aplikace**
- **Aplikace ve zdravotnictví**



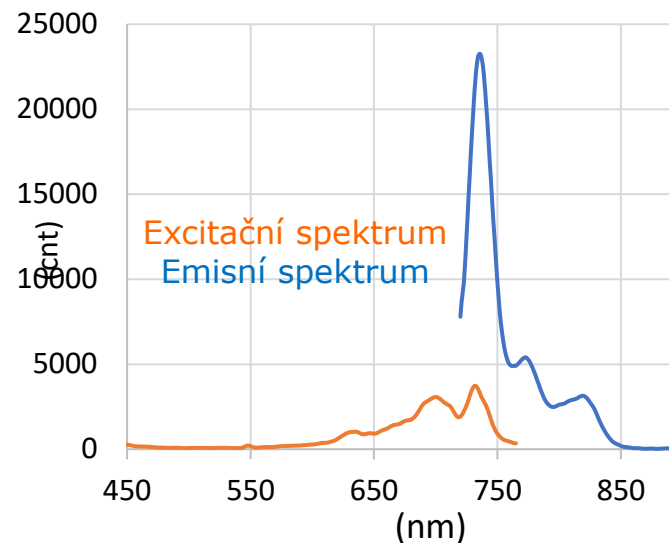
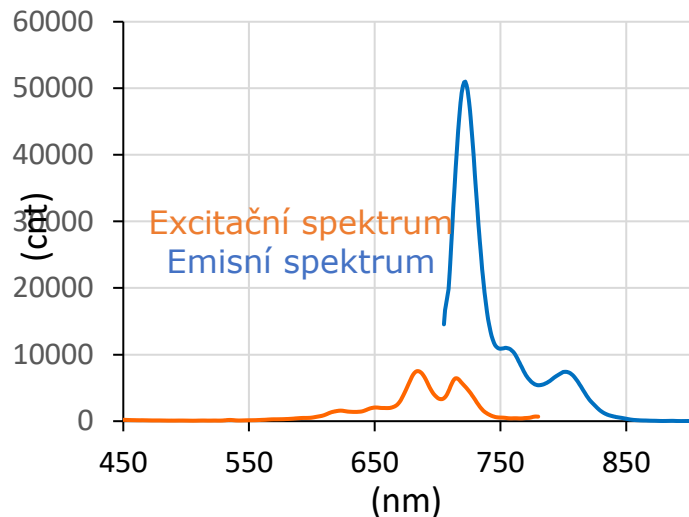
Deriváty ftalocyaninu

- Bezkovové, metalizované – Me= Zn, Al
- Vysoký výtěžek fluorescence
- Rozpustné v nepolárním prostředí



Derivát	ϕ_{Fl}	Absorpční maximum v toluenu λ_{abs} [nm]	Emisní maximum v xylenu λ_{em} [nm]
H₂Pc-EHPO	0,55	713	717
H₂Pc-DTBPO	0,42	727	732

Organické markery

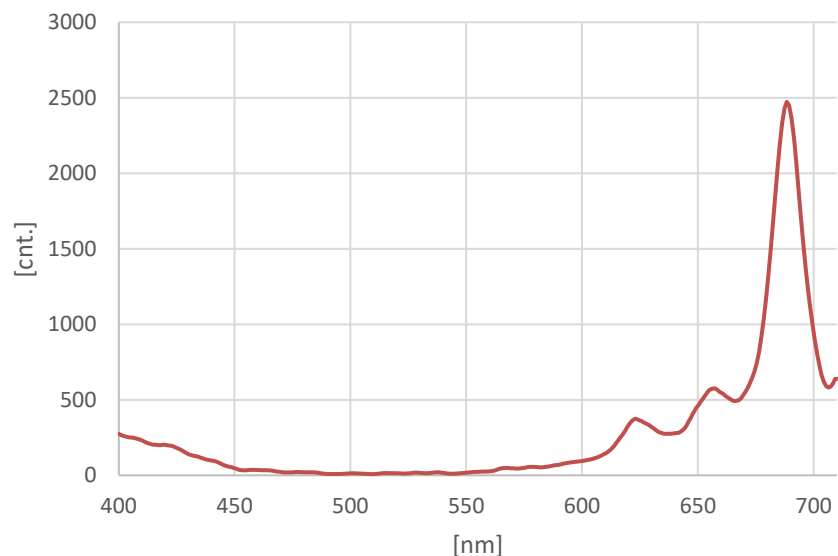


H₂Pc-EHPO	
λ_{\max} (toluen)	713 nm
$\phi_{\text{fluor.}}$ (xylen)	0,55
λ_{em} (polystyren)	722 nm
λ_{em} (PMMA)	713 nm

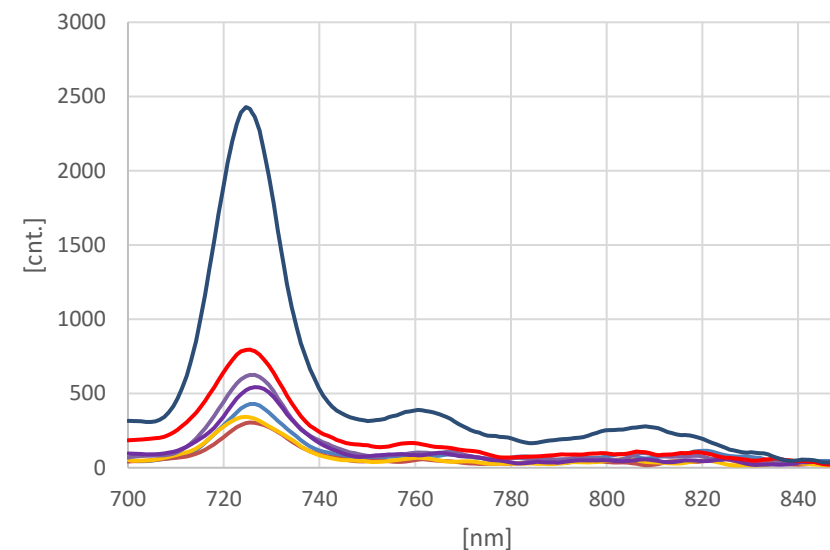
H₂Pc-DTBPO	
λ_{\max} (toluen)	727 nm
$\phi_{\text{fluor.}}$ (xylen)	0,42
λ_{em} (polystyren)	735 nm
λ_{em} (PMMA)	729 nm

Aplikace ftalocyaninu do polyolefinů

- Měření fluorescence po osvitě při 685 nm, emise 725 nm
- Detekce fluorescence s filtrem 725 až 775 nm



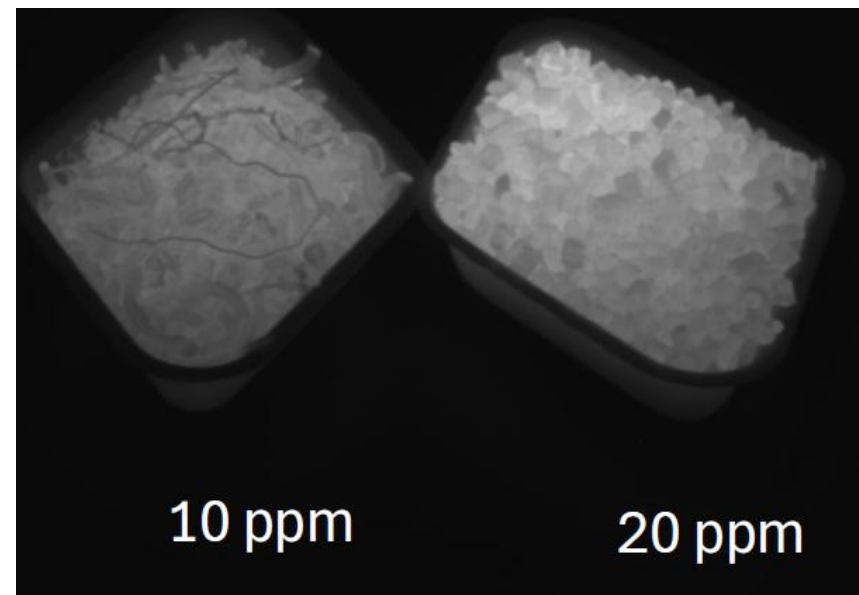
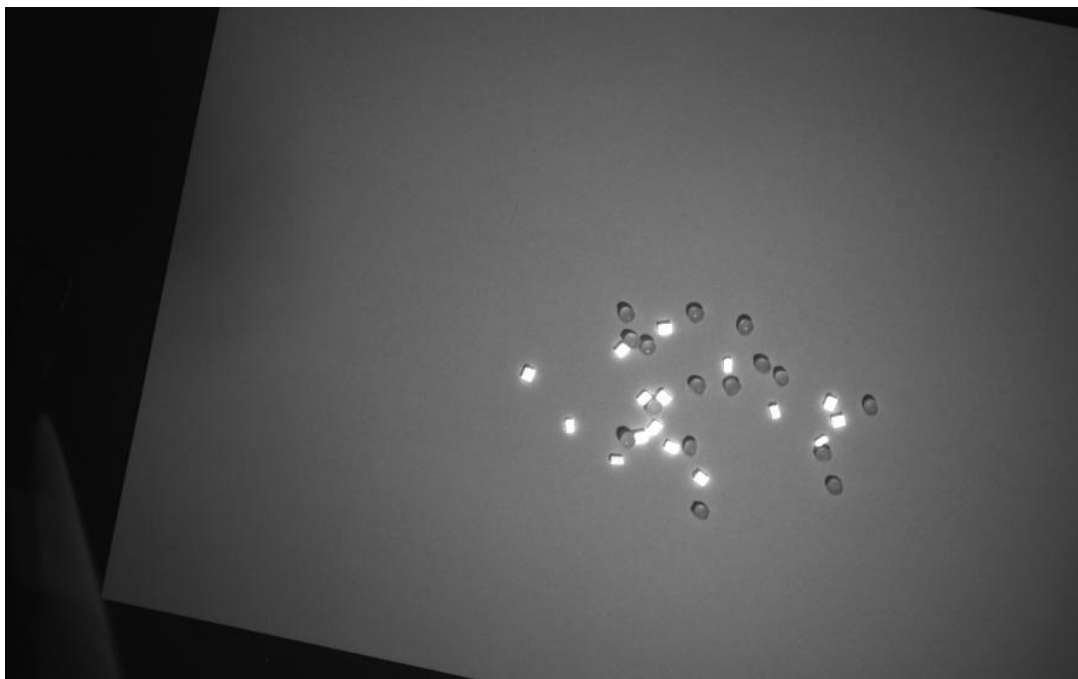
— PP+H2PC-DTBPO 24 ppm



— 625 nm — 635 nm — 645 nm — 655 nm
— 665 nm — 675 nm — 685 nm

Aplikace FTC EHPO do polyolefinů

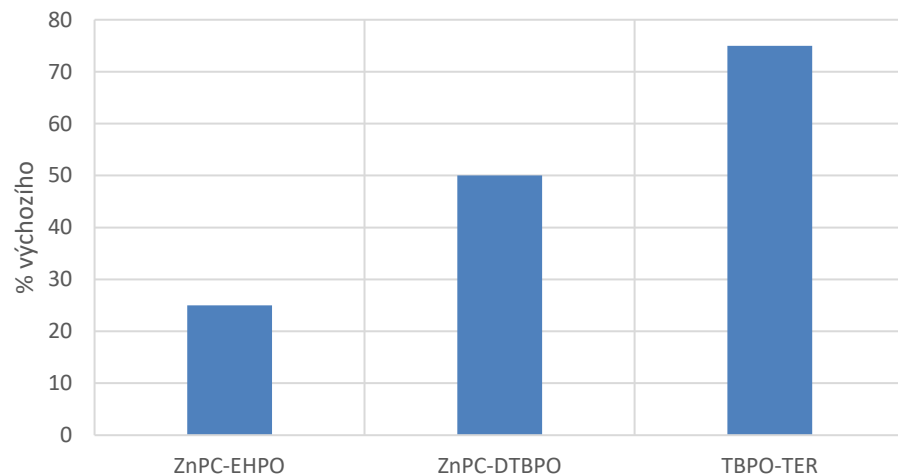
- Zpracování přes koncentrát
- Finální koncentrace 10 až 20 ppm



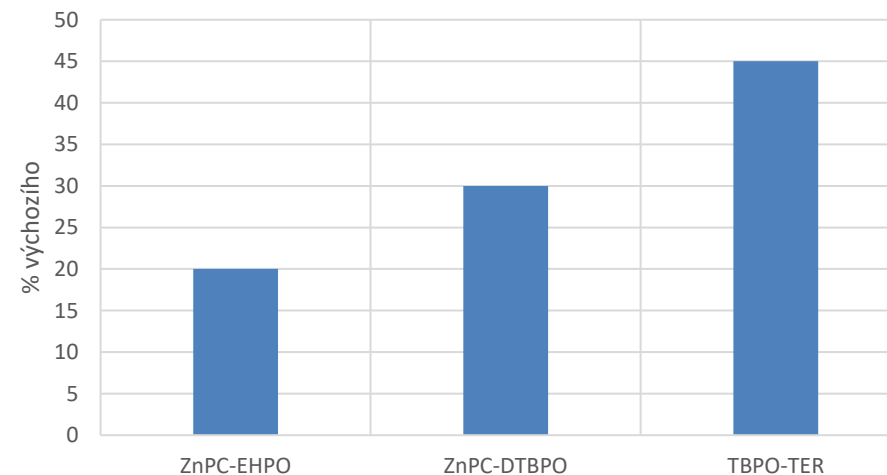
Stabilita markerů ve značených obalech

- Dostatečná odolnost teplotám až do 300 °C
- Světelná stabilita v interiéru 1 až 2 měsíce, dávka 12 kJ/m² ve VIS. Fluorescence je detekovatelná i po výrazném poklesu koncentrace.
- Marker je dostatečně stabilní v rámci běžného recyklačního cyklu
- Nedochozí k jeho kumulaci při recyklaci, degradace identifikuje zvýšenou UV expiraci

Stabilita pod LED osvětlením



Stabilita UV+VIS 120 kJ/m²

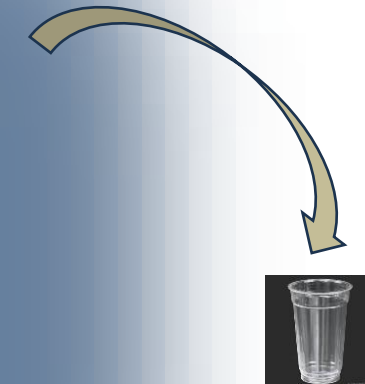


Využití markerů při separaci obalů

MIX značených i
neznačených



Bez odezvy = neodděleno

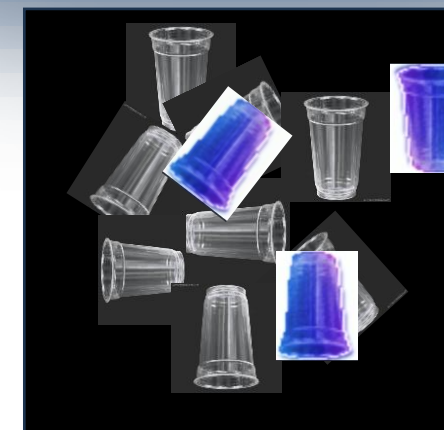


food contact

MIX značených i
neznačených



Odezva markeru = ODDĚLENO



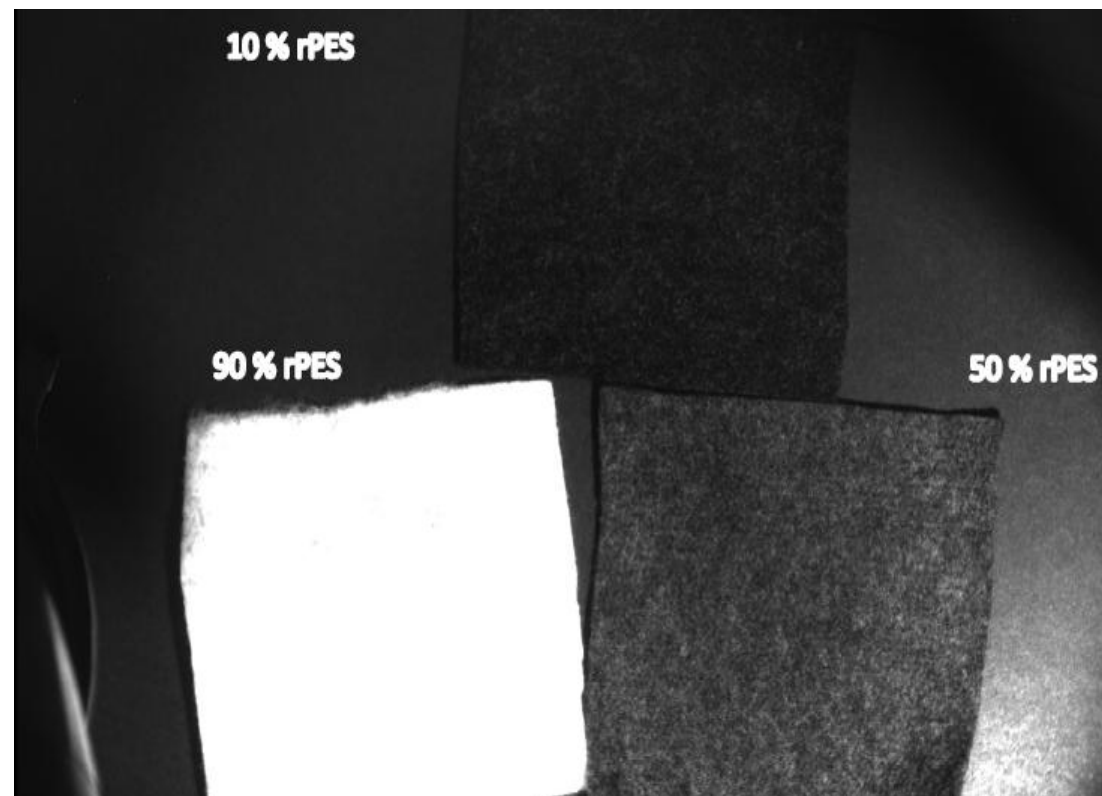
NON food contact



Testování markerů v polyesteru



- Ftalocyaninový derivát zapracován do taveniny PET při výrobě stříže
- Použito pro značení PES v netkaných textiliích – směs markrovaného a černého PES

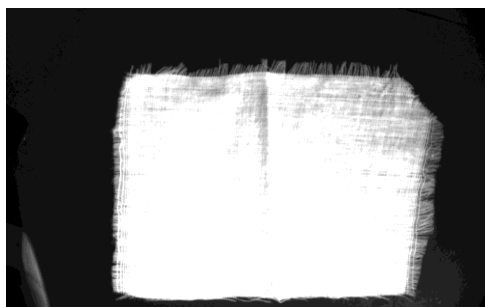


Značení textilních materiálů a stabilita markeru při následných úpravách

- Připravena PES tkanina, zatkáno do černé PES tkaniny – jednoznačná identifikace
- Zatkáno do BA tkaniny – jednoznačná identifikace
- Stabilita v praní 10x 40 °C – OK
- Stabilita po osvitu - 60 W/m², 16 hodin – OK
- Stabilita po peroxidovém bělení – OK
- Stabilita BA/PES – reaktivní nebo kypové nebo disperzní barvení – OK
- Stabilita po finalizaci tkaniny – hydrofobní/nehořlavá úprava - OK



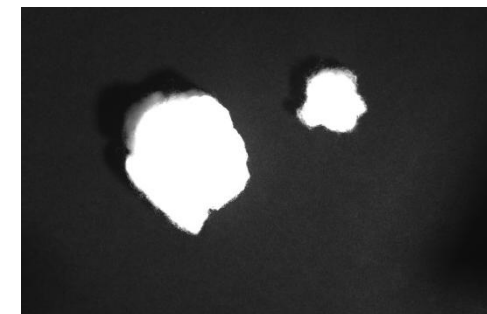
PES neznačená textilie



PES značená celoplošně



BA se značenou PES přízí

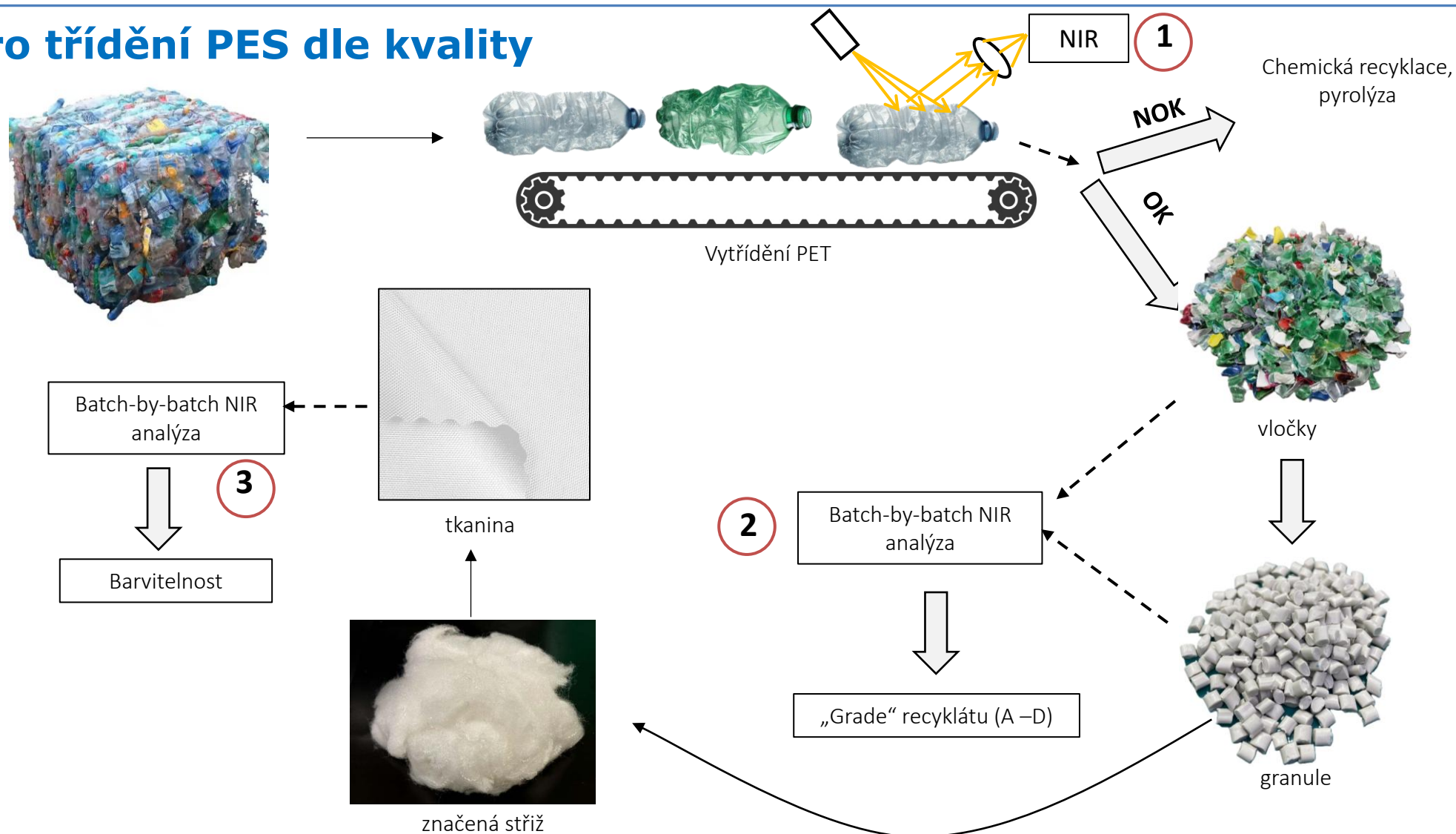


PES stříž z výroby

Testování markerů v polyesteru

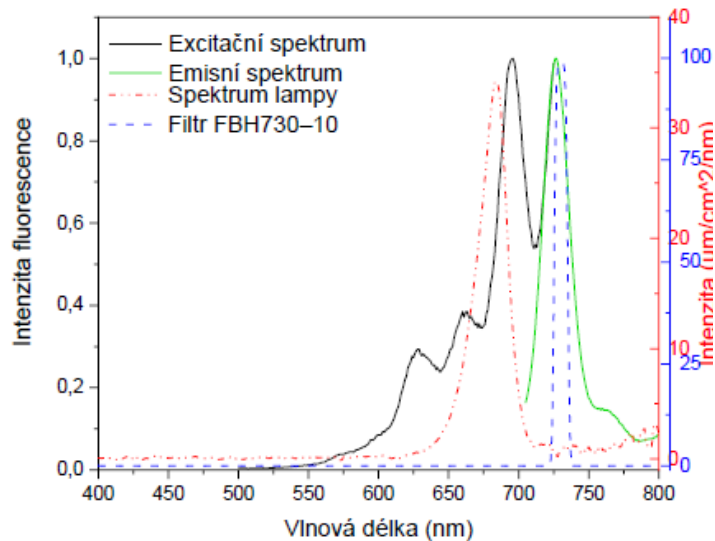


System pro třídění PES dle kvality

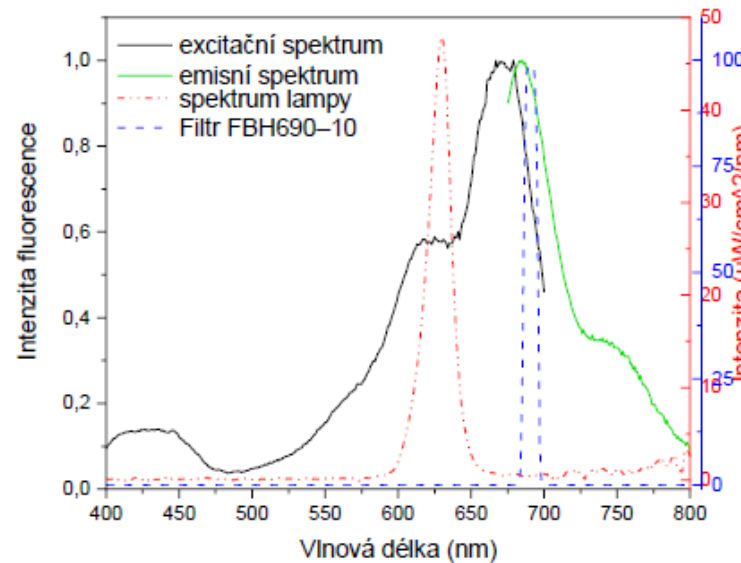


Potisk na obaly

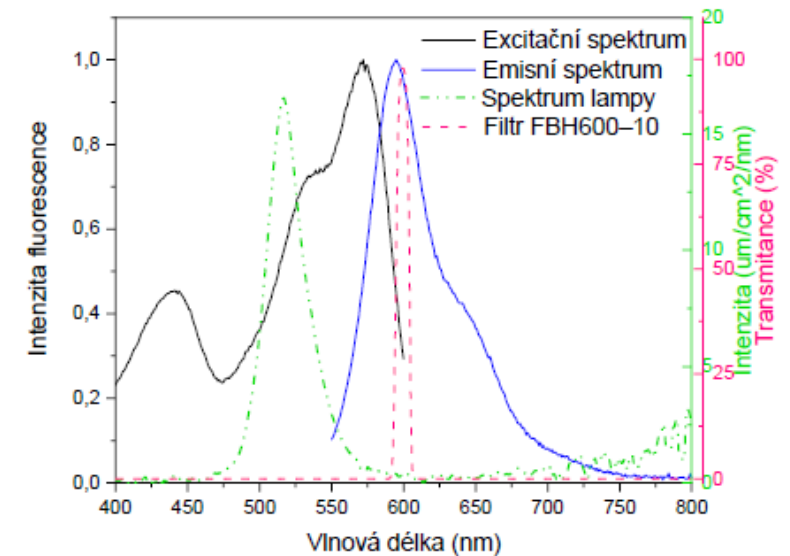
- Navrženy 3 markery se 3 odlišnými oblastmi fluorescence - markery FTC pro 750 nm (M2), terylen pro 700 nm (M3) a perylenová červeň pro 650 nm (M4).
- Aplikace průmyslovými tiskovými postupy – ink jet, flexotisk, sítotisk, ofset



FTC – M2



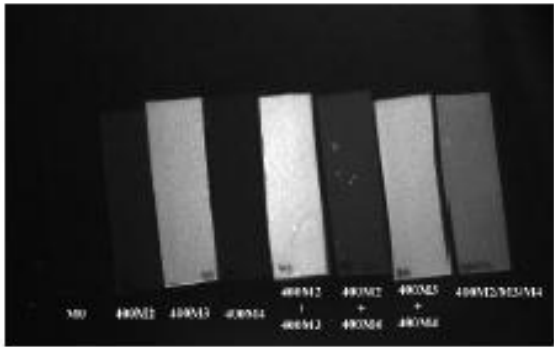
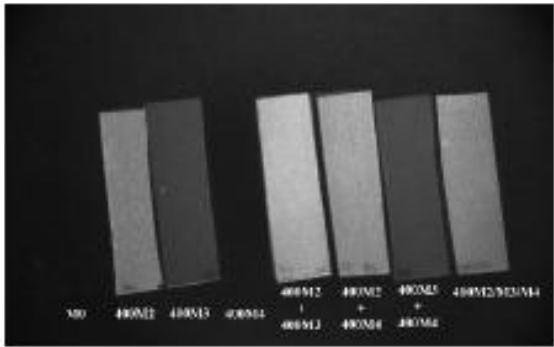
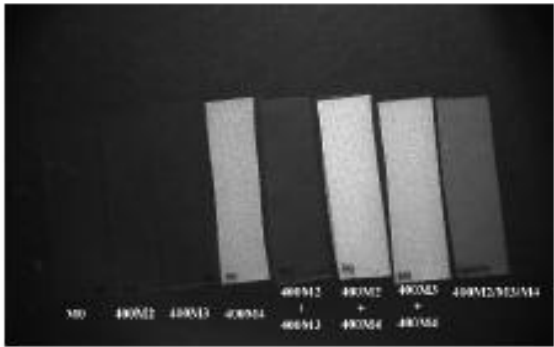
terylene – M3



perylene – M4

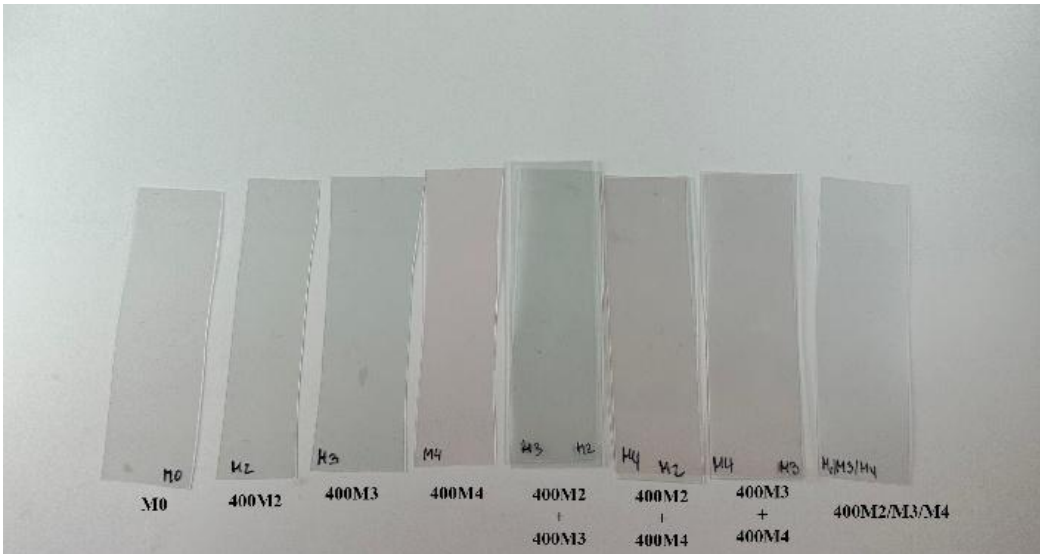
Potisk na obaly

- Kombinace světelného zdroje a vhodného filtru umožňuje „kódování“ – odlišení různých typů markerů

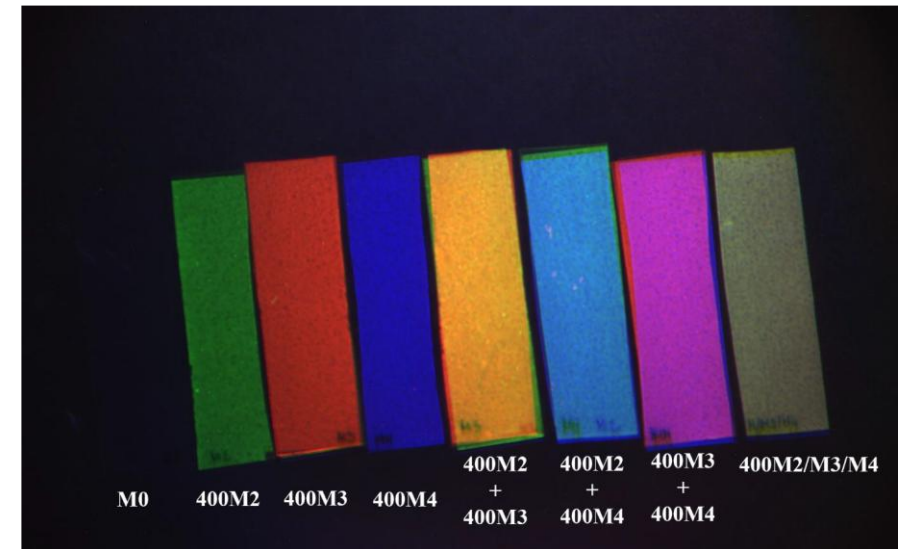
Exc.LED 630 nm	Exc.zdroj LED 685 nm	Exc. zdroj LED 530 nm
Exp. čas 7 999 993 μ s	Exp. čas 1 500 000 μ s	Exp. čas 3 000 000 μ s
Interfer. filtr 690 nm	Interfer. filtr 730 nm	Interfer. Filtr 600 nm
		

Potisk na obaly

- Potisky ve VIS neviditelné, po transformaci kombinace fluorescenci při různých vlnových délkách jsou identifikovatelné barevně odlišitelné kombinace – až 7.
- U obalů na potraviny by přicházel v úvahu i marker s fluorescencí ve VIS, důležitá je stabilita na světle.



Transfer do VIS

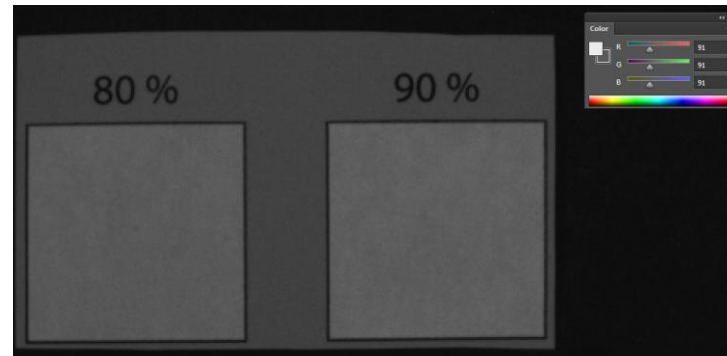
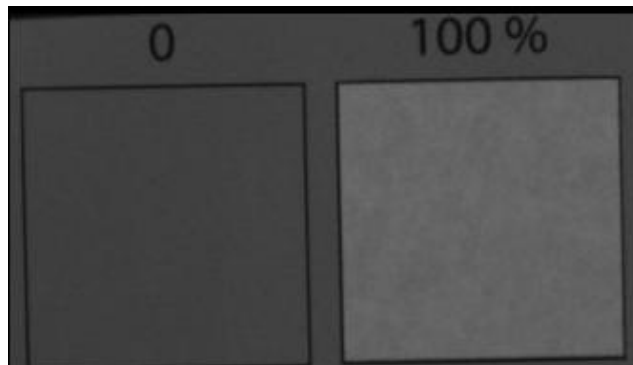
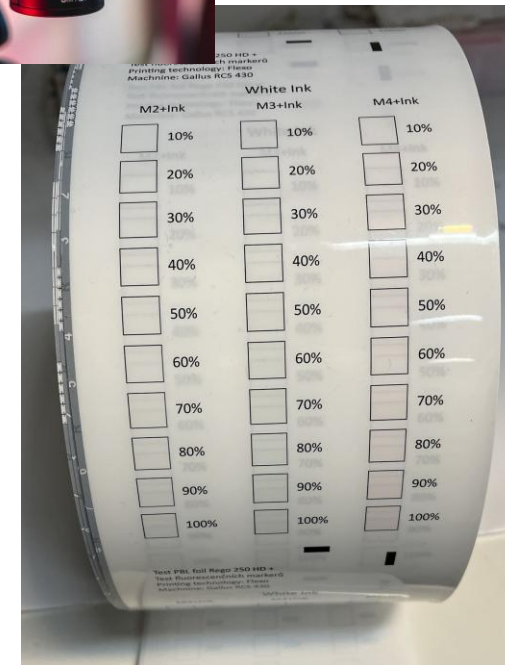


Testování markerů aplikovaných tiskem



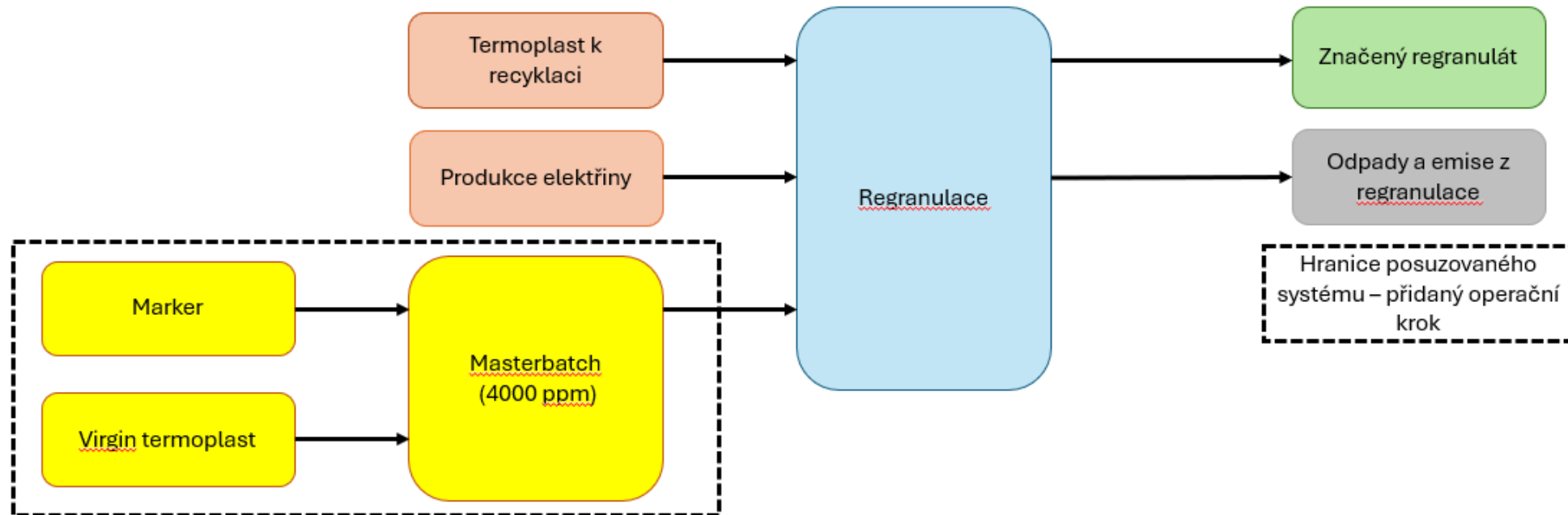
Tiskové techniky

- Sítotisk
- Flexotisk
- Hlubotisk
- Ofset



Zpracování markerů do hmoty termoplastů

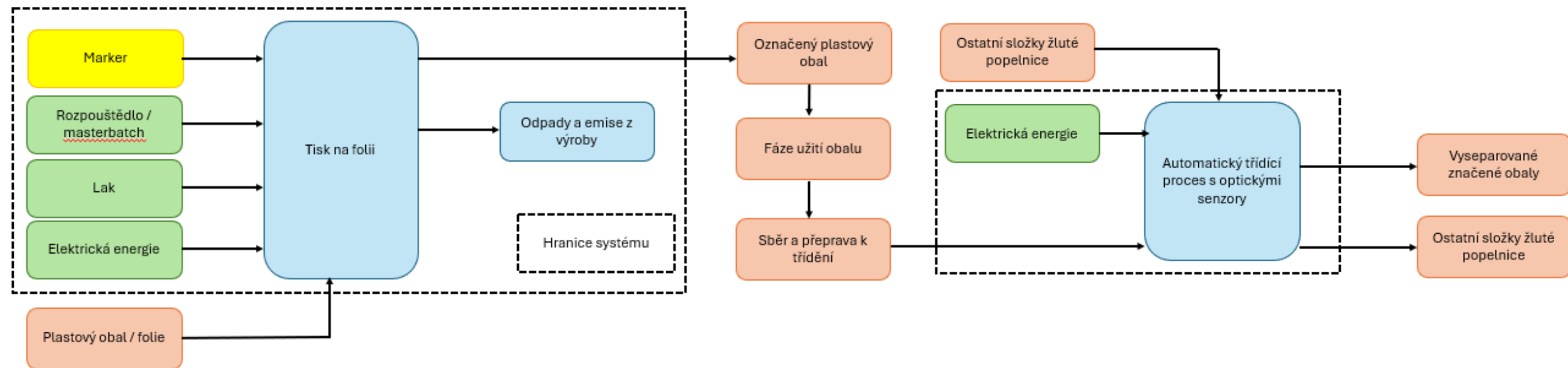
- Dopad zanedbatelný
- 12 kg CO₂ na 1 tunu značeného recyklátu



Aplikace markerů tiskem na obaly

- Dopad závislý na tloušťce značeného obalového materiálu

Scénář	GWP (kg CO ₂ /kg)
Potisk 30 μm (1 t)	1305,0
Potisk 200 μm (1 t)	205,6



Zpracování markerů do hmoty termoplastů

- Regranulát s definovanými vlastnostmi
- Rychlá identifikace i ve výrobku při dávkování regranulátu do 20 %
- PES stříž – identifikovatelné i v textilních výrobcích
- Možnost speciálního značení – ochrana pro výrobky s funkčními vlastnostmi
- Ochrana textilních produktů před paděláním

A dále?

- **Dle potřeb finálních uživatelů**

Zpracování markerů do potisků

- Identifikace speciálního obalu
- Možnost zpracovat do designových prvků
- Při sortování lze oddělit do definovaného systému třídění – food contact, více-druhovému obaly, speciální obaly.
- Značení s ochrannými prvky

A dále?

- **Dle potřeb finálních uživatelů**

Centrum organické chemie s.r.o.

Rybitví č.p. 296

533 54 Rybitví ČR

www.coc ltd.cz



**T A
Č R**

Tento projekt je spolufinancován se státní podporou
Technologické agentury ČR v rámci Programu
Národní centra kompetence (č. projektu TN02000051).