CH 660 709 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 660 709 A5

(51) Int. Cl.[4]: B 44 F 1/12
D 21 H 5/10

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 7444/81

(22) Anmeldungsdatum: 20.11.1981

(30) Priorität(en): 23.12.1980 DE 3048734

(24) Patent erteilt: 15.06.1987

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.06.1987

(73) Inhaber:
G.A.O. Gesellschaft für Automation und Organisation mbH, München 70 (DE)

(72) Erfinder:
Kaule, Wittich, Gauting (DE)
Schwenk, Gerhard, Puchheim (DE)
Stenzel, Gerhard, München 2 (DE)

(74) Vertreter:
Patentanwälte Schaad, Balass, Sandmeier, Alder, Zürich

(54) Aufzeichnungsträger und Verfahren zu seiner Herstellung.

(57) Der Aufzeichnungsträger weist lumineszierende Markierungsstoffe auf, deren An- oder Abwesenheit in bestimmten Bereichen eine kodierte Information darstellt. Den Markierungsstoffen, die chemische Elemente in definierter Konfiguration enthalten, sind Tarnstoffe beigegeben, welche die gleichen chemischen Elemente, jedoch in anderer Konfiguration enthalten, so dass bei Anwendung von in der Chemie üblichen Analyseverfahren die Markierungsstoffe nicht von den Tarnstoffen unterscheidbar sind. Bei einem solchen Aufzeichnungsträger sind die kodierten Informationen gegen Erkennen, Lesen und stoffliche Analyse mit chemischen Untersuchungsmethoden geschützt, so dass eine Nachahmung nahezu unmöglich ist.

PATENTANSPRÜCHE

1. Aufzeichnungsträger mit Informationen, die in codierter Form durch An- bzw. Abwesenheit von aktivierbaren Markierungsstoffen an vorgegebenen Orten vorliegen und weiteren zu deren Tarnung beigegebenen Tarnstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass die Tarnstoffe derart beschaffen sind, dass sie bei Anwendung von in der Chemie üblichen Analyseverfahren die gleichen Ergebnisse liefern, wie die charakteristische physikalische Eigenschaften aufweisenden Markierungsstoffe, jedoch nicht mit gleichen Mitteln und/oder nicht in gleicher Weise aktivierbar sind, wie die Markierungsstoffe.

2. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Tarnstoffe zwischen solchen Orten vorliegen, an denen Markierungsstoffe abgelegt sind.

3. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Information in der Form eines Balkencodes aus Markierungsstoff vorliegt.

4. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Information in der Form eines Matrixcodes aus Markierungsstoff vorliegt.

5. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Teile von visuell erkennbaren auf dem Aufzeichnungsträger aufgedruckten Druckbildern, wie z.B. Seriennummern, mit Tarnstoff und andere Teile der Druckbilder mit Markierungsstoff versehen sind und die Verteilung von Markierungs- und Tarnstoff die codierte Information darstellt.

6. Aufzeichnungsträger nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Information den Aufzeichnungsträger identifizierende Daten darstellt.

7. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Aufzeichnungsträger eine Banknote ist und die Information den Wert der Banknote darstellt.

8. Aufzeichnungsträger nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Markierungsstoffe und Tarnstoffe im Volumen des Aufzeichnungsträgers vorhanden sind.

9. Aufzeichnungsträger nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Markierungsstoffe und Tarnstoffe unsichtbar sind.

10. Aufzeichnungsträger nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Markierungsstoff Luminophore enthält, die Ionen von Seltenerdmetallen in geeigneten Wirtsgittern enthalten.

11. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der entsprechende Tarnstoff die gleichen Seltenerdmetallionen in einem anderen Wirtsgitter enthält.

12. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Markierungsstoff und der Tarnstoff zusätzliche Seltenerdmetalle mit nichtlumineszierenden Eigenschaften enthalten.

13. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Markierungsstoffe quasiresonant lumineszieren.

14. Aufzeichnungsträger nach einem der Ansprüche 1 bis 11 und 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Markierungsstoffe und/oder die Tarnstoffe kristallin synthetisiert sind.

15. Aufzeichnungsträger nach einem der Ansprüche 1 bis 11, 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Masseanteil der Markierungsstoffe und/oder die Tarnstoffe die Nachweisgrenze chemischer Laborverfahren z.B. der Atomspektroskopie erreicht.

16. Aufzeichnungsträger nach einem der Ansprüche 1 bis 11 und 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Markierungsstoffe und ggf. auch die Tarnstoffe mit unsichtbarem Licht anregbar sind und zumindest die Markierungsstoffe nur unsichtbares Licht emittieren.

17. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass er Markierungsstoffe enthält, deren Anregung und Emission im infraroten Bereich des optischen Spektrums erfolgen.

18. Aufzeichnungsträger mit Informationen, die in codierter Form durch An- bzw. Abwesenheit von aktivierbaren Markierungsstoffen an vorgegebenen Orten vorliegen, und weiteren zu deren Tarnung beigegebenen Tarnstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass die charakteristische physikalische Eigenschaften aufweisenden Markierungsstoffe zusammen mit den Tarnstoffen vorliegen, die Markierungsstoffe schmalbandig emittierende Luminophore auf Basis Seltenerdmetallionen in geeigneten Wirtsgittern sind und die Tarnstoffe derart beschaffen sind, dass sie durch eine chemische Analyse nicht oder nur sehr schwer von den Markierungsstoffen unterschieden werden können und nicht lumineszieren.

19. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsträgers nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber den Markierungsstoffen verminderte Aktivierbarkeit der Tarnstoffe durch Beifügung von Lumineszenzkillern bewirkt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Lumineszenzkiller Schwermetalle sind.

21. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsträgers nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber den Markierungsstoffen verminderte Aktivierbarkeit der Tarnstoffe durch eine entsprechende Temperaturbehandlung bewirkt wird.

22. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsträgers nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber den Markierungsstoffen verminderte Aktivierbarkeit der Tarnstoffe dadurch erreicht wird, dass die Seltenerdmetallionen nicht in die Wirtsgitter eingebaut werden, sondern als Verbindungen im Gemenge mit Wirtsgittern vorliegen.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindungen Oxide verwendet werden.

Die Erfindung betrifft einen Aufzeichnungsträger nach den Oberbegriffen der Ansprüche 1 und 18 sowie Verfahren zur Herstellung eines solchen Aufzeichnungsträgers.

Aufzeichnungsträger im Sinne dieser Erfindung sind insbesondere Sicherheitspapiere wie Ausweise oder geldwertes Papier, ferner Schecks, Scheckkarten, Banknoten und dergl.

Solche Sicherheitspapiere und darunter besonders die geldwerten Papiere müssen bekanntlich durch spezielle Sicherheitsmerkmale vor Nachahmung, Fälschung, und Missbrauch geschützt werden. Diese Sicherheitsmerkmale haben im allgemeinen den Charakter einer Information, welche ein oder mehrere Bit umfassen kann. Informationen im Sinne der Erfindung können eine klassifizierende oder eine identifizierende Funktion haben. Klassifizierend sind z.B. Informationen welche das Kreditvolumen von Kredit-Karten festlegen, solche welche eine Wertunterscheidung bei Banknoten anzeigen oder auch Informationen welche bei Passierscheinen den Zugang zu bestimmten Sperrbezirken regeln.

Klassifizierende Informationen im Sinne der Erfindung weisen den Aufzeichnungsträger als ein echtes Exemplar aus einer Gruppe von gleichwertigen Dokumenten aus. Im einfachsten Falle genügt dazu eine Ein-Bit-Information, welche als Echtheitskennzeichen lediglich die Echtheit des Dokumentes sichert.

Demgegenüber weisen identifizierende Informationen im Sinne dieser Erfindung den entsprechenden Aufzeichnungs-

träger als ein bestimmtes Exemplar aus einer Gruppe von ggf. gleichwertigen Aufzeichnungsträgern aus. Ein Beispiel für solche Informationen sind die Seriennummern von Banknoten und ähnlichen Dokumenten.

Die Erfindung betrifft nicht alle Informationen, die zur Echtheitssicherung von Dokumenten verwendet werden können, sondern sie beschränkt sich auf solche Informationen, die in codierter Form vorliegen. Diese Informationen eignen sich besonders für das Absichern von automationsfähigen Wertdrucken weil automatische Prüfgeräte codierte Informationen besonders gut erfassen und verarbeiten können.

Die von der Erfindung betroffenen Informationen unterscheiden sich deshalb grundliegend von bekannten für die visuelle Prüfung vorgesehenen Echtheitsinformationen wie Wasserzeichen oder Stahltiefdruck. Die Echtheitssicherung dieser konventionellen Kennzeichen beruht auf dem hohen handwerklichen Können, welches zu ihrer Herstellung notwendig ist, wie auf dem hohen technischen Aufwand der dabei getrieben werden muss, und der vom Fälscher in praxi nicht aufgewendet werden kann.

Auch die Sicherheit von mit codiertten Informationen abgesicherten Dokumenten hängt entscheidend davon ab, dass es dem Fälscher nicht gelingen kann die Echtheitsinformation zu fälschen oder zumindest in soweit nachzuahmen, dass sie der Prüfautomat für echt erkennt. Man erreicht dies in der Praxis, durch Verwendung unüblicher und sehr schwer erreichbarer Materialien als Markierungsstoff und/oder durch eine sehr aufwendige Herstellungstechnologie für denselben und/oder durch Abstellen auf Eigenschaften der Markierungsstoffe, die messtechnisch schwer erfassbar sind und die zudem so gewählt werden, dass man von ihnen nicht in einfacher Weise auf die Zusammensetzung des Markierungsstoffes rückschliessen kann.

Es ist vorteilhaft, solche Markierungsstoffe auszuwählen, welche visuell nicht erkennbar sind und deren zur Markierung verwendeten Eigenschaften nicht mit menschlichen Sinnen zu erfassen sind. Darüberhinaus ist es für die Echtheitssicherung von grossem Vorteil, wenn der Markierungsstoff weder über seine physikalischen noch über seine chemischen Eigenschaften identifiziert werden kann.

In der Fachwelt sind entsprechende Markierungsstoffe sowie Massnahmen zur Tarnung ihrer physikalischen Eigenschaften bekannt. Sie sind deshalb nicht Gegenstand dieser Erfindung. Gegenstand dieser Erfindung ist das Tarnen chemischer Eigenschaften von an sich bekannten Markierungsstoffen.

So beschreibt z.B. die DE-AS 1 261 790 das Markieren von Banknoten mit radioaktiven und/oder aktivierbaren Substanzen.

Zur Echtheitsprüfung wird deren Strahlung nach Intensität und Energie analysiert. Das Identifizieren der Markierungsstoffe aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften wird erschwert durch Verwenden mehrerer Substanzen als Gemisch. Gegen ein Erkennen der Markierungsstoffe aufgrund einer chemischen Analyse sind mit derartigen Merkmalen ausgestattete Dokumente nicht geschützt.

Auch in der CH-PS 194 466 sind Massnahmen vorgesehen um die Identifizierung des Merkmalstoffes aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften zu unterbinden. Das Patent lehrt Banknotenpapier durch Fluoreszenzstoffe zu sichern, die ein charakteristisches Emissionsspektrum zeigen. Dem hohen Entwicklungsstand der Fluoreszenzanalyse Rechnung tragend, wird das Identifizieren des Merkmalstoffes aufgrund seines Emissionsspektrums dadurch erschwert, dass dieser durch ein Fixiermittel, welches selbst Fluoreszenzstoff sein kann an die Papierfasern gebunden wird. So entsteht eine «Mischfluoreszenz aus deren spektralen Verlauf nur schwer auf die zugrunde liegenden Markierungsstoffe geschlossen werden kann.

Diese Absicherungsmethode aus dem Jahre 1938 kann heutigen Ansprüchen nicht mehr genügen; ferner kann eine Codierung welche über eine Ein-Bit-Information hinausgeht auf die geschilderte Weise grundsätzlich nicht gesichert werden. Das Erkennen des Merkmalstoffes aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften ist nur erschwert, nicht aber verhindert. Gegen ein Identifizieren des Markierungsstoffes aufgrund seiner chemischen Eigenschaften ist ein derartiges Dokument gar nicht geschützt.

In der CH-PS 516 196 werden Aufzeichnungsträger z.B. Banknoten mit schmalbandig lumineszierenden Markierungsstoffen codiert. Der Code besteht dabei aus der An- bzw. Abwesenheit bestimmter Luminophore, die anhand ihrer sehr schmalbandigen Emissionslinien eindeutig erkannt werden können. Die dabei verwendeten Luminophore sind vorzugsweise Seltenerdmetall-Chelate, welche vorwiegend im sichtbaren Bereich des optischen Spektrums (VIS) emittieren.

Die in der Patentschrift beschriebene Lumineszenzcodierung eignet sich sehr gut für das automatische Lesen von Dokumenten; im Rahmen der genannten Erfindung sind die codierten Informationen aber nicht gegen Fälschung und Verfälschung geschützt. Zwar sind die Luminophore selbst ggf. unsichtbar und damit nicht zu erkennen, bei Anregung emittieren sie aber im VIS und können deshalb bemerkt werden. Anschliessend ist das Erkennen der stofflichen Zusammensetzung der Markierungsstoffe mit den Methoden der chemischen Analyse zwar schwierig aber grundsätzlich durchführbar. Unter «chemischer Analyse» verstehen wir hier und im folgenden alle die Verfahren, welche üblicherweise zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung eines Stoffes verwendet werden.

Es war deshalb erstrebenswert, Massnahmen zu treffen, mit denen Aufzeichnungsträger, welche mit Markierungsstoffen codiert sind gegen derartige Analysen geschützt werden können.

Inzwischen sind Verfahren bekannt geworden, mit denen man solche Aufzeichnungsträger gegen eine Analyse aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften schützen kann. Man führt dazu den Markierungsstoffen weitere zu ihrer Tarnung dienende Stoffe bei. Diese Tarnstoffe sind beispw. ebenfalls Luminophore, in deren Emissionsspetrum das bei der Codierung verwendete Signal verborgen werden soll.

Dies kann auf zweierlei Weise geschehen. Einmal verwendet man breitbandig emittierende, z.B. organische Luminophore, und tarnt damit die charakteristische Emissionslinie, welche dann nur als kleine aufgesetzte Spitze auf dem Emissionsspektrum des Tarnstoffes bemerkt werden kann. Alternativ mischt man dem Markierungsstoff ein oder mehrere schmalbandige Luminophore zu, welche bei anderen Wellenlängen emittieren und deren Emissionslinien bei der Echtheitsprüfung nicht ausgewertet werden. Da der Fälscher zwischen Markierungsstoffen und Tarnstoffen vorab nicht unterscheiden kann, wird sowohl die Analyse als auch die Nachahmung wegen der Komplexität der gemessenen Daten wesentlich erschwert.

Allen bekannten Verfahren des Standes der Technik ist gemeinsam, dass sie keinen Schutz gegen eine Identifizierung der chemischen Zusammensetzung und der Struktur des Markierungsstoffes bieten. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Information nicht eine Ein-Bit-Information d.h. ein Echtheitskennzeichen ist, sondern, wenn sie eine Mehr-Bit-Information d.h. ein Losungswort im vorstehend beschriebenen Sinn darstellt.

Wegen der Notwendigkeit besonders geldwertes Papier umfassend gegen Fälschungen, Verfälschungen und Miss-

brauch zu sichern, ist es deshalb ein erstrebenswertes Ziel auch chemische Analysemöglichkeiten, welche Voraussetzung für eine Fälschung oder Verfälschung sein können zu verhindern.

Es ist deshalb die Aufgabe dieser Erfindung durch Markierungsstoffe codierte Informationen auf Aufzeichnungsträgern gegen Erkennen, Lesen und stoffliche Analyse mit chemischen Untersuchungsmethoden zu schützen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch den jeweils kennzeichnenden Teil der unabhängigen Ansprüche gelöst. Weiterbildungen der Erfindung sind den abhängigen Ansprüchen zu entnehmen.

Nach dem Grundgedanken der Erfindung stattet man die Aufzeichnungsträger zusätzlich mit zur Tarnung der aktivierbaren Markierungsstoffe dienenden Stoffe aus, welche bei einer chemischen Analyse die gleichen Ergebnisse liefern wie die Markierungsstoffe, die aber nicht, oder zumindest nicht mit den gleichen Mitteln und in der gleichen Weise aktivierbar sind wie die Markierungsstoffe. Diese Tarnstoffe werden dabei an den gleichen Orten wie die Markierungsstoffe, oder zwischen zwei solchen Orten abgelegt.

Wenn der Code beispw. als Balkencode ausgeführt ist, dann werden die die Information tragenden Balken aus Markierungsstoffen bestehen und die Tarnstoffe können die Zwischenräume zwischen den Balken ausfüllen. Mit chemischen Mitteln kann man dann zwischen den Codebalken und den Tarnbalken nicht unterscheiden. Man erkennt allenfalls eine regelmässige Fläche oder ein regelmässiges Muster aus gleichem Material und kann darin keine Information entdecken.

Gäbe es die Tarnbalken nicht, so könnte man andererseits sehr wohl mit Aussicht auf Erfolg versuchen das Codemuster dadurch zu ermitteln, dass man den Aufzeichnungsträger in kleine Felder aufteilt und diese einzeln analysiert. Dazu kann man ggf. die zur Analyse verwendeten Materialmengen dadurch erhöhen, dass man eine Reihe gleichwertiger Dokumente in derselben Weise aufteilt und entsprechende Felder zusammenführt.

Bezüglich der Codemuster bestehen natürlich keine Einschränkungen. So ist z. B. die Verwendung eines Matrixmusters mit gleichem Vorteil möglich. Dieses kann im einfachsten Fall die Form eines Schachbrettmusters haben in welches die Codierung eingedruckt ist. Die Felder, welche aufgrund der Codierung nicht mit Markierungsstoff beaufschlagt werden, sind erfindungsgemäss mit Tarnstoff versehen. Druckt man den Tarnstoff passergenau zwischen die markierten Bereiche, so erscheint die gesamte informationstragende Fläche chemisch homogen.

Es gehört zum Wesen dieser Erfindung, dass eine Stoffidentifikation von Tarn- und Markierungsstoff im Rahmen einer chemischen Analyse noch nicht zu den Eigenschaften führt, welche zur Markierung herangezogen werden. Es ist ferner möglich, auf eine bestimmte, vorgegebene Form der Markierungen wie z. B. Balken, Quadrate oder dergl. zu verzichten und nur die jeweiligen Codezeichenbereiche selbst vorzugeben. Beispw. kann der Markierungsstoff sowie der Tarnstoff Druckfarben beigegeben werden, mit denen die Ziffern einer Seriennummer gedruckt werden. Die Information liegt dann als Binärinformation nach Massgabe der mit Markierungsstoff ausgestatteten Ziffern im Verhältnis zu den mit Tarnstoff ausgestatteten Ziffern vor.

Bisher wurde von Informationen gesprochen, welche in der Art eines Losungswortes klassifizierend oder identifizierend die Echtheit eines Aufzeichnungsträgers bezeugen. Eine entsprechende Anwendungsmöglichkeit ist die Wertunterscheidung für die einzelnen Untergruppen eines Systems von geldwerten Papieren z. B. Banknoten.

Im Spezialfall des Echtheitszeichens ist für die gesamte Information nur ein einziges Bit-Feld vorgesehen, in dem aufgezeichnet wird, ob das entsprechende Dokument echt oder unecht ist. In diesem Fall ist es direkt einsichtig, dass die erfindungsgemässe Absicherung auch dadurch vorgenommen werden kann, dass man den Tarnstoff an die gleiche Stelle bringt wie den Markierungsstoff. Der Fälscher findet bei seinen Untersuchungen an diesen Stellen dann ein Mehrkomponentensystem, welches naturgemäss schwieriger chemisch zu analysieren ist und ihm auch, falls dies gelingen würde, einen wesentlich höheren Aufwand bei der Nachahmung und Fälschung des Merkmals auferlegt.

Es ist selbstverständlich nicht notwendig, dass der Markierungsstoff sowie der Tarnstoff auf die Oberfläche des Aufzeichnungsträgers aufgetragen bzw. aufgedruckt wird.

Gerade bei Aufzeichnungsträgern aus Papier kann es in bestimmten Fällen vorteilhaft sein, Markierungsstoff und Tarnstoff in das Papiervolumen hineinzubringen. Dies kann z. B. dadurch geschehen, dass die entsprechenden Stoffe schon bei der Papierpräparation der Pulpe zugesetzt werden oder es kann mit Hilfe von Ink-Jet Druckwerken in die noch nicht entwässerte Bahn auf der Papiermaschine geschehen, wie dies z. B. in der Patentanmeldung DE-OS 2 905 491 der Anmelderin ausführlich beschrieben ist.

Im Rahmen dieser Erfindung zu verwendende Markierungsstoffe sind bereits im Stand der Technik genannt. Die Erfindung betrifft die Tarnung dieser Stoffe gegen das Identifizieren ihrer chemischen Eigenschaften.

Im Falle der Markierung mit radioaktiven Isotopen sind erfindungsgemäss als Tarnstoffe die entsprechenden nichtstrahlenden bzw. nichtaktivierbaren Isotope zu verwenden. Diese Isotope sind von den Markierungsstoffen selbsterklärend nicht durch chemische Methoden zu trennen. Die Ausstattung der nicht mit Markierungsstoffen beaufschlagten Bit-Felder mit den chemisch gleichwertigen Tarnstoffen führt dazu, dass die Information mit chemischen Methoden in diesem Falle nicht erreicht werden kann.

Bei der Verwendung von schmalbandig emittierenden Luminophoren als Markierungsstoff, wie sie vorzugsweise durch Seltenerdmetallionen in geeigneten Wirtsgittern gegeben sind, werden dementsprechend Tarnstoffe eingesetzt, welche durch eine chemische Analyse nicht oder nur sehr schwer von den Markierungsstoffen unterschieden werden können, und die trotzdem nicht die gleichen lumineszierenden Eigenschaften haben wie die Markierungsstoffe bzw. ggf. gar nicht lumineszieren. Dazu ist zunächst anzumerken, dass sich die Seltenerdmetalle nur durch eine andere Besetzung innerer Elektronenschalen unterscheiden, und deshalb ein sehr ähnliches chemisches Verhalten zeigen. Sie sind deshalb von Hause aus mit chemischen Methoden nur ausgesprochen schwer zu trennen. Es ist unmittelbar einsichtig, dass eine Analyse, die an sich schon sehr schwierig ist, dadurch erheblich erschwert werden kann, dass man die Anzahl ähnlicher Komponenten erhöht.

Man ist aber nicht darauf beschränkt, die chemische Analyse nur zu erschweren; man kann sie durch geschickte Wahl der Komponenten auch völlig unterbinden; dazu wählt man Tarnstoff und Markierungsstoff derart, dass sie durch chemische Analysemethoden im vorstehend definierten Sinn grundsätzlich nicht unterschieden werden können.

Die zur Markierung verwendeten Eigenschaften der Luminophore sind hochgezüchtet und normalerweise nicht in dieser Weise vorhanden. Die Herstellung erfindungsgemässer Tarnstoffe gelingt deshalb, wenn man bestimmte Teilschritte des Herstellungsverfahrens für die entsprechenden Markierungsstoffe abändert. Nachstehend sind drei wichtige Methoden beschrieben.

Es ist bekannt, dass bei der Herstellung derartiger Lumineszenzstoffe schon geringfügige Verunreinigungen mit sogenannten «Lumineszenzkillern» wie Schwermetallen ausreichen können, um die Lumineszenz dieser Luminophore zu unterbinden; dabei können die geringfügigen Mengen an Lumineszenzkillern durch chemische Analyse nicht ermittelt werden.

Weiter führen die mechanischen Störungen, die durch die Mahlvorgänge bei der Herstellung der Luminophore verursacht werden dazu, dass die Lumineszenzemission auf unverwendbar kleine Intensitätspegel absinkt. Um brauchbare Luminophore zu erhalten, muss man die entsprechenden Pulver nach dem Mahlen einer geeigneten Temperaturbehandlung aussetzen. Wenn man dies unterlässt, hat man zu dem entsprechenden Markierungsstoff einen geeigneten Tarnstoff im Sinne dieser Erfindung hergestellt.

Ferner kann man den Herstellungsprozess so führen, dass die Seltenerdmetalle nicht in die vorgesehenen Wirtsgitter eingebaut sind, sondern als andere Verbindungen z.B. als Seltenerdmetalloxide mit den entsprechenden Wirtsgittern lediglich vermischt sind. Bei einem derartigen Gemenge liegen zwar ggf. die gleichen chemischen Stoffbestandteile vor, so dass es chemisch von einem entsprechenden Fluoreszenzstoff nicht zu unterscheiden ist; da Gitter und Seltenerdmetall-Ion aber nicht physikalisch wechselwirken können, zeigt ein derartiges Gemenge jedoch keine Lumineszenzemission. Die genannten Verfahrensweisen und weitere denkbare lumineszenzverhindernde Massnahmen, die üblicherweise peinlichst vermieden werden, führen zur Erzeugung von im Sinne dieser Erfindung verwendbaren Tarnstoffen.

Damit ist bereits ein erstes und einfaches Verfahren zur Tarnung von Lumineszenzcodes gegen chemische Analyse offenbart.

Man entwickelt einen Seltenerdmetall-Luminophor und stellt gleichzeitig nach einem der beschriebenen Verfahren – oder nach Kombinationen davon – einen passenden Tarnstoff her. Wenn man diesen abwechselnd mit dem Markierungsstoff in ein Codiermuster eindruckt, so entsteht bei einer eventuellen chemischen Untersuchung der Eindruck, dass man ein gleichförmiges Muster, das keine Informationen enthalten kann, vor sich hat.

Natürlich muss weder als Markierungsstoff, noch als Tarnstoff ein Ein-Komponenten-System verwendet werden, sondern man kann in völlig analoger Weise sowohl als Markierungsstoff als auch als Tarnstoff Stoffzusammensetzungen verwenden, die mehrere aktive, bzw. inaktive Komponenten enthalten und damit die Verhältnisse für den Fälscher noch undurchschaubarer zu gestalten.

Für den Fall einer lumineszenzcodierten Information in der Form eines Losungswortes sind dies bereits recht brauchbare und wirksame Tarnungen, die für die meisten in der Praxis auftretenden Aufgabestellungen ausreichen.

Im Gegensatz dazu sind zur Tarnung von Ein-Bit-Informationen d.h. von Echtheitskennzeichen weitere Verbesserungen erstrebenswert, die über die Verwendung von Mehrkomponentensystemen für Markierungsstoff und Tarnstoff in der vorbeschriebenen Weise hinausgehen.

Ein besonders hochwertiges Verfahren zur erfindungsgemässen Tarnung von codierten Informationen mit Tarnstoffen verwendet Markierungsstoffe und entsprechende Tarnstoffe welche jeweils sowohl aktivierbare als auch nicht-aktivierbare Komponenten enthalten.

Markierungs- und Tarnstoffe bestehen dabei aus gleichen Komponenten und sind deshalb durch eine chemische Analyse nicht zu unterscheiden. Weil aber der Markierungsstoff andere Komponenten in aktivierbarer Form enthält als der Tarnstoff ist eine Unterscheidung mit physikalischen Mitteln dennoch möglich.

Durch Verwenden der gleichen Seltenerdmetallionen bzw. -ionenpaare in aktivierbaren und nichtaktivierbaren Komponenten kann man die Unterschiede auf physikalische Effekte höherer Ordnung beschränken und so neben den chemischen gleichzeitig auch die physikalischen Eigenschaften der Markierungsstoffe wirksam tarnen. Dabei ist dem Fachmann klar, dass sich dies mit grösseren Komponentenzahlen in gleicher Weise durchführen lässt.

Man stellt dazu beispw. zunächst einen Stoff A her, der ein Seltenerdmetallion S in einem Wirtsgitter W_1 enthält, was wie folgend dargestellt werden soll: $A \triangleq S - W_1$. Der Stoff kann in aktivierbarer d.h. lumineszenzfähiger Weise hergestellt werden, dann wird er mit einem Stern gekennzeichnet $A^* \triangleq S^* - W_1$ oder in nicht aktivierbarer d.h. nichtlumineszierender Form $A \triangleq S - W_1$, dann wird er ohne Stern dargestellt. In gleicher Weise stellt man einen zweiten Stoff B her, indem man das gleiche Seltenerdmetallion S in ein anderes Wirtsgitter W_2 einbaut und wieder beide Varianten, die aktivierbare mit Stern als $B^* \triangleq S^* - W_2$ und die nichtaktivierbare ohne Stern als $B \triangleq S - W_2$ darstellt.

Zur Codierung kann man nun beispw. für logisch 1 die Kombination A*B verwenden und für logisch 0 die Kombination B*A. Jeweils eine der Kombinationen entspricht der bislang gebrauchten Bezeichnung Markierungsstoff, die anderen der Bezeichnung Tarnstoff. Es ist offensichtlich, dass beide Stoffe chemisch gleich sind. Im Gegensatz zu den Tarnsystemen unterscheiden sich aber auch ihre Emissionsspektren nur in Details höherer Ordnung. So liegen die Emissionslinien in beiden Fällen nahezu an der gleichen Stelle. Sie unterscheiden sich bei entsprechender Wahl der Wirtsgitter ggf. durch Intensität, Abklingzeit und ähnl. schwer feststellbare Einzelheiten der Spektren. Gleichwohl ist es dem Fachmann möglich, mit an sich bekannten Mitteln diese charakterisierenden Details der Spektren für die Prüfung zu verwenden, sofern er das verwendete System als Markierungsstoff und Tarnstoff kennt. Mit dem soeben beschriebenen Tarnverfahren kann man Mehr-Bit-Informationen äusserst wirksam gegen Fälschung, Verfälschung und Missbrauch schützen, weil sowohl die physikalischen als auch die chemischen Eigenschaften der Markierungsstoffe bis auf Effekte höherer Ordnung mit denen der Tarnstoffe übereinstimmen. Der Fälscher wird deshalb bei sehr fachmännischer und gründlicher Untersuchung weder mit physikalischen Mitteln noch mit chemischen Mitteln einen Unterschied zwischen Tarnstoff und Markierungsstoff feststellen können. Es wird ihm deshalb auch nicht möglich sein die Information zu lesen oder gar zu fälschen.

Das genannte System sichert aber auch in hohem Masse Ein-Bit-Informationen d.h. Echtheitskennzeichen; wenn z.B. die Kombination A*B für echt steht, so kann der Fälscher weder mit physikalischen noch mit chemischen Untersuchungen feststellen, ob das Echtheitszeichen die Kombination A*B oder B*A ist. Selbst wenn ihm dies in Teilen bekannt werden sollte, würde er wahrscheinlich bei der Nachahmung ein Stoff A*B* zu entwickeln versuchen, der bei der Echtheitsprüfung ebenfalls auffallen würde. Die Wirtsgitter W_1 und W_2 können bei diesem Tarnverfahren sehr ähnliche Verbindungen sein, die sich z.B. nur durch die Stöchiometrie unterscheiden, sie können aber auch nichtkristalline Stoffe, z.B. Gläser sein. Mit Vorteil ist es auch durchführbar das eine Wirtsgitter (W_1) aus nur einem Teil der Bestandteile des anderen Wirtsgitters (W_2) zusammenzufügen und den verbleibenden Rest der Bestandteile (von W_2) im Gemenge und ohne Wirkung für die Lumineszenz mit abzulegen. Im nachstehend aufgeführten Beispiel 4 ist eine derartige Ausführung der Erfindung detailliert beschrieben.

Trotzdem ist es möglich den Sicherungswert von Markierstoff- und Tarnstoffsystem noch weiter zu erhöhen.

Dazu sei daran erinnert, dass es in der Patentliteratur bekannt ist, entsprechende Lumineszenzcodierungen auch mit quasiresonanten Luminophoren vorzunehmen. Unter quasiresonanten Luminophoren versteht man dabei solche, die ausschliesslich in einem schmalen Wellenlängenbereich anregbar sind und in diesem gleichen oder eng benachbarten Wellenlängenbereich emittieren. Bei diesen Luminophoren wird die Emission durch das um Grössenordnungen intensivere Anregungslicht überdeckt bzw. getarnt. Im Gegensatz zu den üblichen Luminophoren lässt sich das Lumineszenzlicht nicht in einfacher Weise z. B. durch spektrale Bereiche vom Anregungslicht trennen. Deshalb ist auch die Lumineszenzemission dieser Luminophore durch spektrographische Standardverfahren nicht zu erkennen und nicht zu vermessen. Man braucht sehr diffizile Prüfungsvorrichtungen, um derartige Emissionen festzustellen, was z. B.über die Nachleuchtdauer gelingt. Wenn man nun diese an sich bekannten quasiresonanten Luminophore in dem vorstehend genannten Mehr-Komponenten-System zur Markierung und zur Tarnung von Informationen verwendet, so ist damit ein Absicherungsverfahren realisiert, das man praktisch als unverfälschbar bezeichnen kann. Nachstehend wird die Erfindung anhand von drei Stoffbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1:

Ein als Markierungsstoff geeigneter Luminophor mit der chemischen Formel $Y_{2,8}Fe_4In\ O_{12}:Er_{0,2}$ wird wie folgt hergestellt:

63,22 g Yttriumoxid, 7,65 Erbiumoxid, 64 g Eisenoxid, 27,76 Indiumaxid und 60 g entwässertes Natriumsulfat werden innig vermischt, im Aluminiumoxidtiegel 6 Stunden auf 840 °C erhitzt, erneut vermahlen und weitere 14 Stunden auf 1100 °C erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt zerkleinert, mit Wasser das Flussmittel herausgewaschen und bei 100 °C an Luft getrocknet. Zur Erzielung einer möglichst hohen Kornfeinheit wird das Pulver anschliessend in einer Rührwerkskugelmühle vermahlen. Man erhält ein hellgrünes Pulver mit einer mittleren Korngrösse kleiner als 1 µm, das nach Anregung mit sichtbarem Licht im Infrarot bei 1,5 µm lumineszient.

Zur Herstellung einer Offsetdruckfarbe mit erfindungsgemäss eingesetzten Luminophor- und Tarnstoffen werden nun zunächst 100 g eines ölmodifizierten Urethanalkydharzes, 10 g Zirkonoctoat, 60 g Scheuerpaste, 160 g gebleichtes Leinöl, 250 g phenolmodifiziertes Kollophoniumharz und 210 g hochsiedendes aromatenfreies Mineralöl auf einem Dreiwalzenstuhl innig vermischt. In diesen Firnis werden 100 g des Luminophors $Y_{2,8}In\ O_{12}:Er_{0,2}$ zusammen mit 100 g des nachstehend beschriebenen Tarnstoffs und weiteren 100 g des Farbpigments Hostapermblau AR zugegeben. Die so hergestellte Druckfarbe war wie das verwendete Pigment intensiv blau gefärbt.

Als Tarnstoff mischt man Zinkoxid, ein mit Kupfer aktiviertes Zinkulfid mit einem Metallmischoxid welches Cer, Neodym, Lanthan, Terbium, Samarium und Spuren weiterer Elemente enthält. Das handelsübliche Leuchtpigment Zinksulfid lumineszient breitbandig mit grüner Farbe und tarnt damit zusätzlich ohne den Nachweis des Markierungsstoffes zu stören.

Wird mit dieser Farbe bedrucktes Sicherheitspapier in ausreichender Menge chemisch aufgeschlossen und auf seine Zusammensetzung hin untersucht, so erkennt man auch bei qualifizierter Arbeit mit geeigneten Einrichtungen lediglich, dass neben einigen anderen Elementen fast alle Seltenerdmetalle in gleicher Konzentration vorhanden sind. Es ist nahezu unmöglich aus den Analysedaten auf den Markierungsstoff rückzuschliessen.

Beispiel 2:

Als Markierungsstoff wird wieder $Y_{2,8}Fe_4In\ O_{12}:Er_{0,2}$ gemäss Beispiel 1 hergestellt.

Bei der Herstellung des entsprechenden Tarnstoffs werden die gleichen Ausgangsstoffe in gleichem Ansatz innig vermischt und im Aluminiumtiegel 6 Stunden auf 800 °C erhitzt. Nach dem erneuten Vermahlen erfolgt keine weitere Temperaturbehandlung.

Der so hergestellte Tarnstoff zeigt keine merkliche Lumineszenzemission im IR. Mit dem Markierungsstoff wird eine Information in der Form eines Balkencodes auf ein Papier gedrückt. Das Codemuster wird im zweiten Druckgang durch Aufdrucken von Tarnstoff in die nicht mit Markierungsstoff beaufschlagten Stellen ergänzt. Die so behandelte Fläche weist gleiche chemische Eigenschaften auf, die Information ist deshalb mit chemischen Mitteln nicht erkennbar. Andererseits zeigen nur die Markierungsstoffbalken Lumineszenzemission im IR bei 1,5 µm nach entsprechender Anregung. Aufgrund dieses Unterschieds in den physikalischen Eigenschaften von Markierungs- und Tarnstoff kann die Information dennoch mit geeigneten Mitteln gelesen werden.

Beispiel 3:

Als Markierungsstoff wird wieder $Y_{2,8}Fe_4In\ O_{12}:Er_{0,2}$ gemäss Beispiel 1 hergestellt.

Als Tarnstoff wird die Verbindung $(La_{0,45}Y_{0,3}Nd_{0,04}Dy_{0,2}Er_{0,01})_2O_2S$ in an sich bekannter Weise durch Brennen der entsprechenden Seltenerdmetalloxide in Gegenwart schwefelhaltiger Flussmittel kristallin synthetisiert. Markierungsstoff und Tarnstoff werden dem Papierstoff während der Papierherstellung als wässrige Suspension zugeführt. So hergestelltes Papier lässt nach Veraschung und chemischer Analyse im ungünstigsten Fall erkennen, dass fast alle Seltenerdmetalle als Bestandteil vorhanden sind. Auch hier kann man aus den Analysedaten nicht auf den Markierungsstoff zurückschliessen.

Beispiel 4

Es wird ein Tarnsystem aus lumineszierendem Markierungsstoff $Gd_{1,95}Eu_{0.05}O_3/B_2O_3$ und aus einem ebenfalls lumeniszierenden amorphen Tarnstoff $Gd_{1,95}Eu_{0,05}O_3 \cdot 3\ B_2O_3$ hergestellt, wobei sich Markierungsstoff und Tarnstoff wohl in der Abklingzeit nicht aber in ihrer chemischen Summenformel und ebenfalls nicht durch die Wellenlänge der Emissionslinie unterscheiden.

Der Markierungsgrundstoff $Gd_{1,95}Eu_{0,05}O_3/B_2O_3$ wird folgendermassen hergestellt:

europium-aktiviertes Gadoliniumoxid wird nach bekannter Weise durch Fällung der Oxalate aus der wässrigen Lösung der Chloride hergestellt. Die Oxalate werden an Luft bei 1000 °C zu dem Mischoxid zersetzt. 36,2 g des so erhaltenen mit Europium aktivierten Gadoliniumoxids werden mit 20 g Borsäure zu einem homogenen Pulver vermischt, das bei Bestrahlung mit UV-Licht eine starke rote Fluoreszenz aufweist, mit einer Halbwertszeit von 8 ms.

Zur Herstellung des amorphen Tarnstoffes $Gd_{1,95}Eu_{0,05}O_3 \cdot 3\ B_2O_3$ werden 35,34 g Gd_2O_3, 0,88 g Eu_2O_3 und 20 g Borsäure innig miteinander vermischt und in einem Platintiegel 30 Minuten lang auf 1150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man ein farbloses Produkt, das zerkleinert und anschliessend in einer Kugelmühle zu einem feinen Pulver vermahlen wird. Es zeigt unter UV-Licht eine starke rote Fluoreszenz mit einer Halbwertzeit von 2 ms.

Beide Komponenten zeigen nun unter UV-Licht eine starke rote Fluoreszenz, die sich jedoch in ihren Halbwertzeiten beträchtlich unterscheiden. Bei einer gezielten chemischen Analyse ergeben beide Komponenten die gleiche elementare Zusammensetzung.