



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 285 609 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 09 K 11/54

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 09 K / 333 648 2	(22)	17. 10. 89	(44)	19. 12. 90
------	-----------------------	------	------------	------	------------

(71)	siehe (73)
(72)	Helbig, Wolfgang, Prof. Dr. rer. nat. habil.; Kretschmer, Klaus, Dr. sc. nat.; Reimann, Sandra, Dipl.-Chem.; Lohmann, Doris, DD
(73)	Humboldt-Universität zu Berlin, Direktorat für Forschung, Unter den Linden 6, Berlin, 1086, DD

(54)	Mittel zur Markierung von Feststoffoberflächen
------	--

(55) Markierungsmittel; Luminophore; anorganische Salze; UV-Anregung; Gemische; aktivierte Zn/Cd-Salze; Identifizierung; Vergleichsuntersuchung

(57) Die Erfindung betrifft neue Mittel zur Markierung von Feststoffoberflächen auf der Basis von lumineszierenden anorganischen Verbindungen und ihren Gemischen, die sich durch eine einfache und schnelle, am Einsatzort auszuführende Handhabung, einen hohen Identifizierungswert und eine sichere Erkennbarkeit bei UV-Bestrahlung, eine gute Haftfähigkeit auf verschiedensten Substraten sowie eine hohe Langzeitstabilität auszeichnen, in wirtschaftlicher Weise und kostengünstig herstellbar sind und physiologisch verträgliche (nicht toxische) Eigenschaften aufweisen. Die zur Markierung eingesetzten Gemische zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß sie selbst nur eine geringe Eigenfärbung im visuellen Licht aufweisen. Sie sind besonders geeignet für die Markierung kriminalistisch und medizinisch relevanter Gegenstände und Lebewesen. Einzelne verschiedenfarbig lumineszierende Partikel können mikroskopisch oder im Bedarfsfall Lumineszenzmikrospektralanalytisch nachgewiesen und z. B. für die kriminalistische Vergleichsuntersuchung und Identifizierung herangezogen werden.

Patentansprüche:

1. Mittel zur Markierung von Feststoffoberflächen, **gekennzeichnet dadurch**, daß es ein Gemisch von lumineszierenden anorganischen Salzen enthält.
2. Mittel zur Markierung von Feststoffoberflächen nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß es ein Gemisch von Licht unterschiedlicher Wellenlänge emittierenden Salzen enthält.
3. Mittel zur Markierung von Feststoffoberflächen nach den Ansprüchen 1–2, **gekennzeichnet dadurch**, daß es ein Gemisch aus aktivierten Salzen der Erdalkalien und/oder ihrer Nebengruppenelemente Zn und/oder Cd enthält.
4. Mittel zur Markierung von Feststoffoberflächen nach den Ansprüchen 1–3, **gekennzeichnet dadurch**, daß es ein Gemisch aus aktivierten Zn- und/oder Cd-Salzen enthält.
5. Mittel zur Markierung von Feststoffoberflächen nach den Ansprüchen 1–3, **gekennzeichnet dadurch**, daß es ein Gemisch, bestehend aus aktivierten Zn- oder Cd-Salzen und einem Gemisch aus Zn- und Cd-Salzen, enthält.
6. Mittel zur Markierung von Feststoffoberflächen nach den Ansprüchen 1–5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Salze Sulfide, Phosphate, Carbonate, Silicate, Borate, Aluminate und Oxide sind.
7. Mittel zur Markierung von Feststoffoberflächen nach den Ansprüchen 1–6, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Gemisch aus mit Cu-, Ag-, Cr-, Mn-, Fe-, Ce-, Ti- und/oder Al-aktiviertem ZnS und/oder CdS besteht.
8. Mittel zur Markierung von Feststoffoberflächen nach den Ansprüchen 1–7, **gekennzeichnet dadurch**, daß es ein Gemisch von mikropartikularen anorganischen lumineszierenden Salzen enthält.
9. Mittel zur Markierung von Feststoffoberflächen nach den Ansprüchen 1–8, **gekennzeichnet dadurch**, daß es mikropartikulare anorganische lumineszierende Salze mit einer Teilchendurchmesser-Größenverteilung zwischen 1–20 µm, bevorzugt aus 10-µm-Partikeln, enthält.
10. Mittel zur Markierung von Feststoffoberflächen nach den Ansprüchen 1–7, **gekennzeichnet dadurch**, daß es aus einem Gemisch von mikropartikularen anorganischen Salzen und Emulgatoren und/oder Gerüstsubstanzen besteht.
11. Verwendung des Mittels zur Markierung von Feststoffoberflächen, **gekennzeichnet dadurch**, daß es zur Markierung von Gegenständen und Lebewesen einsetzbar ist.
12. Verfahren zur Markierung von Feststoffoberflächen, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Mittel nach den Ansprüchen 1–10 auf Gegenstände oder Lebewesen aufgebracht wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Markieren von Feststoffoberflächen, welches insbesondere für Vergleichsuntersuchungen und Identifizierungen sowie zum Zwecke der Wiedererkennung von Gegenständen und Lebewesen anwendbar ist.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Markierungsmittel finden seit langem in naturwissenschaftlich- und kriminaltechnischen Bereichen breite Anwendung (DE 2557419, DE 2433628, DD 208369, Frei u. Meier, Krimin. 13 [1959] 514, Fröhling, Krimin. 7 [1953] 66, Widmann u. Schade, Krimin. 14 [1940] 82).

Besonders häufig werden für Markierungszwecke unter UV-Bestrahlung lumineszierende Verbindungen (Luminophore) eingesetzt. Von der Vielzahl der bekannten organischen und anorganischen Luminophore (DE 2938558, DE 2660890, OE 2356020, DE 2906505, DE 3417626, ALDRICH-Katalog 1988/89) haben vor allem jene auf organischer Basis, wie z. B. Metallkomplexverbindungen des 8-Oxychinolins (Oxinate) (Stelzer, Bd. 2, Berlin 1979, 103) oder Fluoreszenzfarbstoffe des Xanthen-, Triphenylmethan-, Azin- und Naphthentyps (Widmann u. Schade, Krimin. 14 [1940] 82, Gerdau, Krimin. 11 [1957] 441) für Markierungszwecke bevorzugtes Interesse gefunden.

Diese Markierungsmittel werden in pulverisierter oder flüssiger Form, als Salbenemulsion oder im Sprayverfahren auf die zu markierenden Substrate aufgebracht.

Als hauptsächliche Nachteile dieser in der Praxis eingesetzten Markierungsmittel haben sich vor allem ihre Präsenz in vielen Bereichen des gesellschaftlichen Lebens, z. B. in der Medizin (Desinfektionsmittel), Farben- (Färbemittel), Kosmetik- (Lippenstifte) und Bürochemie (Tinten, Kugelschreiberpasten, Kopierstifte usw.) erwiesen, die einen sicheren und eindeutigen Nachweis bei der Feststellung der Herkunftsidentität in Frage stellen. Außerdem weisen einige dieser Markierungsmittel z. T. erhebliche Mängel hinsichtlich ihrer toxischen Eigenschaften (z. B. Oxinate), geringen Lichtechtheit und Alterungsbeständigkeit (z. B. Fluoreszenzfarbstoffe) sowie auffälligen Eigenfarbe unter Tageslichtbedingungen (z. B. Triphenylmethanfarbstoffe) auf. Es sind weitere Markierungsverfahren bekannt, die auf dem Einsatz wäßriger Lösungen von pH-abhängigen organischen Indikatorfarbstoffen beruhen (Stedry, Krimin. 14 [1960] 204).

Aufgrund der geringen Nachweisempfindlichkeit und umständlichen Handhabung dieser Farbstoffe bleibt ihre Anwendbarkeit auf spezielle Gebiete beschränkt.

Bei anderen Verfahren kommen substantive Markierungsstoffe (Stedry, Krimin. 14 [1960] 204, Widmann u. Schade 14 [1940] 82, Martin, Krimin. 18 [1964] 75), z. B. Ninhydrin oder Silbernitrat, zur Anwendung, die nach einiger Zeit, wenn sie mit Haut bzw. -sekreten reagieren, eine charakteristische Färbung im Tageslicht ergeben. Sie genügen jedoch nicht den Anforderungen bei schnellen Überprüfungsmaßnahmen.

Zur Erhöhung des Beweiswertes werden substantive Markierungsstoffe auch in Kombination mit organischen Farbstoffen eingesetzt. In dieser Mischung unterliegen sie jedoch substrat- und von Umwelteinflüssen abhängigen chemischen Umwandlungsprozessen, so daß aus diesen und vorgenannten Gründen ihr Einsatz nur in begrenzten Fällen vorgenommen werden kann.

Insgesamt kann der Stand der derzeit verfügbaren Markierungsmittel nicht befriedigen, so daß nach geeigneten neuen Stoffsystemen gesucht wird, die vor allem neben einer spezifischen Nachweisführung auch einen höheren Identifizierungswert aufweisen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein neues Mittel zur Markierung von Feststoffoberflächen bereitzustellen, welches eine hohe Wiedererkennungsrate gewährleistet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Markierungsmittel auf der Basis von lumineszierenden Verbindungen zu entwickeln, die eine hohe Wiedererkennungsrate und einen hohen Identifizierungswert der Markierung gewährleisten. Außerdem sollen sie eine schnelle und einfache Sichtbarmachung im UV-Licht, eine hohe Leuchtintensität und eine gute Haftfähigkeit auf unterschiedlichsten Substraten aufweisen, wobei toxisch, kanzerogene und mutagene Wirkungen bei Mensch und Tier auszuschließen sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Markierungsmittel, die ein Gemisch von lumineszierenden anorganischen Verbindungen enthält, gelöst.

Besonders vorteilhaft ist es, Gemische aus aktivierten Salzen der Erdalkalien und/oder ihrer Nebengruppenelemente Zn und Cd einzusetzen, da diese eine hohe Wiedererkennungsrate und einen hohen Identifizierungswert sichern und außerdem eine gute Haftfähigkeit und Langzeitstabilität auf unterschiedlichsten Feststoffoberflächen aufweisen.

Als Salze können Sulfide, Phosphate, Carbonate, Silicate, Borate, Aluminate und Oxide eingesetzt werden, die mit Cu, Ag, Cr, Mn, Fe, Ce, Ti und/oder Al aktiviert sind.

Insbesondere werden wegen ihrer hohen Leuchtdichte und der damit verbundenen hohen Wiedererkennungsrate als lumineszierende anorganische Salze nachstehend aufgeführte Verbindungen, bestehend aus mit Cu-, Ag-, Mn- und/oder Al-aktivierten Zn-, Cd- oder Zn/Cd-Salzen, vorzugsweise -Sulfide, bzw. Gemische davon im Mischungsverhältnis 1:9 bis 9:1 (m/m) mit einer Korngrößenverteilung zwischen 1 bis 20 µm eingesetzt, die je nach Zusammensetzung im blauen 1-4, grünen 5-9, gelben 10-13 und/oder roten 14-16 Spektralbereich Licht emittieren.

- (1) (ZnS:Ag)
- (2) (ZnS:Ag, Al)
- (3) (Ca₂MgSiO₆:Ce)
- (4) ((Ca, Mg)₂SiO₄:Ti)
- (5) ((Zn_{1-b}, Cd_b)S:Cu, Al) $0 < b < 0,1$
- (6) ((Zn_{1-c}, Cd_c)S:Cu) $0 < c < 0,1$
- (7) ((Zn_{1-d}, Cd_d)S:Ag) $0,3 < d < 0,5$
- (8) ((Zn_{1-e}, Cd_e)S:Ag, Al) $0,3 < e < 0,5$
- (9) (Zn₂SiO₄:Mn)
- (10) ((Zn_{1-f}, Cd_f)S:Ag) $0,5 < f < 0,7$
- (11) ((Zn_{1-g}, Cd_g)S:Ag, Al) $0,5 < g < 0,7$
- (12) ((Zn_{1-h}, Cd_h)S:Cu) $0,1 < h < 0,2$
- (13) ((Zn_{1-i}, Cd_i)S:Cu, Al) $0,1 < i < 0,2$
- (14) ((Zn_{1-j}, Cd_j)S:Ag) $0,65 < j < 0,9$
- (15) (Zn₃(PO₄)₂:Mn)
- (16) (Cd₂B₂O₆:Mn)

Unter den blauen Licht emittierenden Luminophoren werden vom Standpunkt der Leuchtdiode aus betrachtet bevorzugt die Luminophore 1-2 als Markierungsstoffe verwendet. In gleicher Weise finden bei den grünen Markierungsstoffen bevorzugt das Luminophor 5, bei den gelben Markierungsstoffen bevorzugt das Luminophor 10 und bei den roten Markierungsstoffen bevorzugt das Luminophor 14 Anwendung.

Eine besonders sichere und eindeutige Identifizierung wird erzielt, wenn die einzelnen Markierungsluminophore, die jeweils Licht unterschiedlicher Wellenlänge emittieren, im Gemisch, vorzugsweise im Mischungsverhältnis 1:1 (m/m), eingesetzt werden. Vorteilhaft ist es, wenn die Luminophoren Gemische eine Teilchendurchmesser-Größenverteilung von 1-20 µm, vorzugsweise 10 µm, aufweisen.

Anhand charakteristischer, von den einzelnen Markierungsstoffen bei UV-Anregung ausgehender Fluoreszenzstrahlung wird eine sichere Identifizierung erreicht, wobei der Informationsgehalt vor allem durch eine mikroskopische bzw. fluoreszenzmikrospektralanalytische Betrachtung einzelner Partikel von (binären) Substanzgemischen erhöht werden kann.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen anorganischen Salze über einen langen Zeitraum eine hohe Leuchtintensität und -stabilität sowie Haftfähigkeit auf den verschiedensten Feststoffoberflächen, wodurch eine breite Anwendung der diese Salze enthaltenden Markierungsmittel gewährleistet wird. Zur Markierung von Gegenständen und Lebewesen wird das Markierungsmittel bevorzugt als mikropartikuläres Pulver mittels Feinhaarpinsel oder Pulverzerstäuber oder auch als Salbenemulsion auf das zu markierende Substrat aufgebracht. Ihr Nachweis war noch nach mehreren Tagen möglich. Die in pulverisierter Form angewendeten Markierungsmittel eignen sich auch hervorragend zur Markierung von Innenräumen und größeren Geländeflächen. Die Herstellungskosten der eingesetzten anorganischen Luminophore sind relativ gering.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Mit einem binären Markierungsstoffgemisch (Mischungsverhältnis 1:1; m/m) der chemischen Zusammensetzung von $(\text{Zn}_{1-j}, \text{Cd}_j)\text{S}:\text{Ag}$; $0,65 < j < 0,9$) und $(\text{Zn}_{1-f}, \text{Cd}_f)\text{S}:\text{Ag}$; $0,5 < f < 0,7$), aufgebracht als mikropartikuläres Pulver, wird eine Banknote oberflächlich präpariert und anschließend von mehreren Personen mit den Fingern berührt. Die Wiedererkennungsrates bei allen Personen betrug 100%, nachdem die charakteristische rote und gelbe Fluoreszenzfarbe der eingesetzten Markierungsstoffe der angegebenen Zusammensetzung unter UV-Bestrahlung (254 nm) nachgewiesen werden konnte.

Beispiel 2

Mit einem binären Markierungsstoffgemisch (Mischungsverhältnis 1:2; m/m) der chemischen Zusammensetzung $(\text{ZnS}:\text{Ag})$ und $(\text{Zn}_{1-b}, \text{Cd}_b)\text{S}:\text{Cu}, \text{Al}$; $0 < b < 0,1$), aufgebracht als mikropartikuläres Pulver, wird ein Kunstgegenstand aus weißem Marmor präpariert und anschließend von mehreren Personen mit den Fingern berührt. Die Wiedererkennungsrates bei allen Personen betrug 100%, nachdem die charakteristische blaue und grüne Fluoreszenzfarbe einzelner Partikel der im Gemisch eingesetzten Markierungsstoffe der angegebenen Zusammensetzung mikroskopisch (Vergrößerung 1:25) unter UV-Bestrahlung (254 nm) nachgewiesen werden konnte.

Beispiel 3

Ein binäres Markierungsgemisch (Mischungsverhältnis 1:5; m/m) der chemischen Zusammensetzung $(\text{Zn}_{1-j}, \text{Cd}_j)\text{S}:\text{Ag}$; $0,65 < j < 0,9$) und $(\text{Zn}_{1-f}, \text{Cd}_f)\text{S}:\text{Cu}, \text{Al}$; $0 < f < 0,1$), das in einem Einbettungsmittel (Lanolin) enthalten ist, wird auf die zu markierenden Hautpartien unsichtbar aufgetragen. Unter UV-Licht ist die Hautmarkierung durch eine rötlich gelbe Fluoreszenz sofort sichtbar und mehrere Tage nachweisbar.