

Phosphoreszierende Pigmente als Erkennungsmittel für die automatische Briefsortierung = Pigments phosphorescents comme moyens de détection pour le tri automatique des lettres

Autor(en): **Wüthrich, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Technische Mitteilungen / Schweizerische Post-, Telefon- und
Telegraphenbetriebe = Bulletin technique / Entreprise des postes,
téléphones et télégraphes suisses = Bollettino tecnico / Azienda
delle poste, dei telefoni e dei telegrafi svizzeri**

Band (Jahr): **41 (1963)**

Heft 7

PDF erstellt am: **28.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-874332>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

TECHNISCHE MITTEILUNGEN

BULLETIN TECHNIQUE

PTT

BOLLETTINO TECNICO

Herausgegeben von den Schweizerischen Post-, Telephon- und Telegraphen-Betrieben - Publié par l'entreprise des postes, téléphones et télégraphes suisses. - Pubblicato dall'Azienda delle poste, dei telefoni e dei telegrafi svizzeri

M. Wüthrich, Bern

656.835.183.32.535.373

Phosphoreszierende Pigmente als Erkennungsmittel für die automatische Briefsortierung

Pigments phosphorescents comme moyens de détection pour le tri automatique des lettres

1. Einleitung

Für die automatische Briefsortierung bedeutet die Erkennungsmöglichkeit der aufgeklebten Briefmarke ein wesentliches Erfordernis. Durch eine Abtastvorrichtung, an der die Briefe mit einer Geschwindigkeit von 2,5 m/s vorbeilaufen, soll festgestellt werden, ob sie mit einer Briefmarke frankiert sind, aber zugleich auch, an welcher Stelle sich das Wertzeichen befindet, damit die Briefe allenfalls durch anschließendes, entsprechendes Drehen und Wenden auch automatisch abgestempelt werden können. Die Briefmarke muss somit ein Kriterium aufweisen, das beim Durchlaufen in der Abtastvorrichtung einen elektrischen Impuls auslöst, der die erwähnte mechanische Weiterbehandlung des Briefes steuert.

Als Erkennungsmittel für die Briefmarken sind im Auslande schon verschiedene Verfahren erprobt worden, so zum Beispiel Streifen von elektrisch leitendem Material, magnetische Streifen, die sich im Briefmarkenpapier befinden, optische Methoden, bei denen sich das Markenbild durch besondere Merkmale, Grösse, Lichtabsorption usw., auszeichnet. Am aussichtsreichsten für die praktische Anwendung erscheinen heute jedoch die sogenannten Lumineszenzverfahren.

2. Das Wesen der Lumineszenz

Es gibt Stoffe anorganischer oder organischer Zusammensetzung, welche die besondere Eigenschaft aufweisen, dass sie beim Bestrahlen mit kurzwelligem Licht (meist Ultraviolett = UV) oder anderen Strahlungsarten ein Licht von grösserer Wellenlänge aus-

1. Introduction

Une des exigences essentielles du tri automatique des lettres est la possibilité de déterminer l'emplacement du timbre collé. Un dispositif d'exploration devant lequel les lettres passent à une vitesse de 2,5 m/s doit permettre de constater si elles sont affranchies au moyen d'un timbre et où se trouve ce timbre, de sorte que les lettres peuvent au besoin être tournées et retournées pour être ensuite oblitérées automatiquement. Le timbre doit donc présenter un critère, qui, en passant par le dispositif d'exploration, déclenche une impulsion électrique commandant le traitement mécanique ultérieur précité.

Différents procédés ont déjà été éprouvés à l'étranger comme moyens de détection des timbres-poste, par exemple des bandes de matière conductrice, des bandes magnétiques noyées dans le papier du timbre, des procédés optiques dans lesquels la vignette du timbre présente des caractéristiques spéciales, un format particulier, absorbe la lumière, etc. Les procédés fondés sur la luminescence paraissent aujourd'hui les plus prometteurs dans l'application pratique.

2. La nature de la luminescence

Il existe des substances de composition organique ou anorganique qui ont la propriété, lorsqu'elles reçoivent des rayons de lumière à ondes courtes (surtout des rayons ultraviolets = UV) ou d'autres radiations, d'émettre une lumière de plus grande longueur d'onde, encore située le plus souvent dans la partie visible du spectre. Pareilles substances sont appelées luminophores. La lumière émise est qualifiée

senden, das meist im sichtbaren Teil des Spektrums liegt. Solche Stoffe werden Luminesphore genannt. Das ausgesandte oder emittierte Licht heisst Lumineszenzstrahlung. Dieser Leuchtprozess geht ohne gleichzeitige Wärmeausstrahlung vor sich. Es handelt sich somit um eine nichtthermische Strahlung von Photonen (Lichtquanten), deren Qualität und Quantität streng von der Natur des emittierenden Stoffes abhängig sind; dies im Gegensatz zur thermischen Strahlung, deren Eigenschaften hauptsächlich von der Temperatur des strahlenden Körpers abhängen. Man hat das Licht der Lumineszenzstrahlung auch «kaltes Licht» genannt.

Ausser der auf physikalischem Wege angeregten Lumineszenz gibt es noch die sogenannte Chemilumineszenz, bei der das Leuchten aus einer chemischen Reaktion entsteht. Eine besondere Form der Chemilumineszenz stellt die Biolumineszenz dar, bei der die Leuchtursache eine biochemische Oxydationsreaktion ist. Als Beispiele für diese Biolumineszenz seien die Leuchtphänomene des Leuchtkäfers, von Tiefseefischen und gewissen Pilzen und Bakterien genannt. Es werden noch weitere Lumineszenzarten unterschieden, die aber wenig bekannt sind oder sogar irreführende Bezeichnungen tragen, weshalb sie hier nicht erwähnt werden.

Kehren wir zur physikalisch erzeugten Lumineszenz zurück, die wir noch weiter zu unterteilen haben. Es ist zu unterscheiden zwischen

- einer Lumineszenz, die nur so lange andauert, als der leuchtende Stoff von aussen angeregt wird, der sogenannten Fluoreszenz und
- einer solchen, die über die Anregungszeit hinaus weiterdauert und Phosphoreszenz (Nachleuchten) genannt wird.

Man kann somit die Leuchtstoffe (Luminesphore) in fluoreszierende Stoffe oder Fluorophore und phosphoreszierende Stoffe oder Phosphore aufteilen. Die genaue Definition sagt, dass bei der Fluoreszenz der angeregte Zustand der Atome des Luminesphors 10^{-8} s oder weniger lang, bei der Phosphoreszenz jedoch länger als 10^{-8} s dauert. Dies bedeutet, dass die meisten sogenannten fluoreszierenden Substanzen eigentlich Phosphore sind, da der angeregte Zustand länger als 10^{-8} s anzudauern pflegt. In der Praxis wird man aber solche Luminesphore, bei denen visuell kein Nachleuchten erkennbar ist, trotzdem zu den Fluoreszenzstoffen zählen. Es sei hier noch beigefügt, dass der Ausdruck «Phosphore» wohl von der Bezeichnung für das chemische Element Phosphor abgeleitet ist; die Leuchterscheinung, die der weisse Phosphor zeigt, hat jedoch nichts mit der Phosphoreszenz zu tun, sondern es handelt sich um eine Chemilumineszenz (Leuchten infolge Oxydation durch den Luftsauerstoff).

3. Fluoreszenz und Phosphoreszenz in der Markenerkennung

Für die Zwecke der Briefmarkenerkennung werden entweder fluoreszierende oder phosphoreszierende

de radiation luminescente. Cette luminescence n'est pas accompagnée d'une émission de chaleur. Il s'agit donc d'une radiation non thermique de photons, dont la qualité et la quantité dépendent strictement de la nature de la substance émettrice, cela contrairement à la radiation thermique, dont les propriétés dépendent principalement de la température du corps émetteur. Pour ce motif, la radiation luminescente a aussi été appelée «lumière froide».

En dehors de la luminescence excitée par voie physique, il y a encore la luminescence dite chimique, où la luminosité est engendrée par une réaction chimique. Une forme spéciale de cette luminescence est la bioluminescence, qui résulte d'une réaction d'oxydation biochimique. Comme exemples de bioluminescence, citons la luminosité des coléoptères luisants, des poissons des profondeurs marines et de certains champignons et bactéries. On différencie encore d'autres sortes de luminescence; comme elles sont toutefois peu connues ou portent même des désignations prêtant à confusion, nous renonçons à les mentionner ici.

Si nous revenons à la luminescence dérivant d'un phénomène physique, nous devons encore distinguer

- une luminescence dont la durée est limitée à celle de l'excitation extérieure de la substance lumineuse, la fluorescence et

- une luminescence qui continue après le temps d'excitation et est alors appelée phosphorescence (phosphorescence rémanente).

On peut donc diviser les luminesphores en matières fluorescentes ou fluorophores et en matières phosphorescentes ou phosphores. La définition exacte dit que pour la fluorescence l'état d'excitation des atomes du luminesphore dure 10^{-8} s ou moins, pour la phosphorescence plus de 10^{-8} s. Cela signifie que la plupart des substances dites fluorescentes sont en vérité phosphorescentes, car leur état d'excitation dure en général plus de 10^{-8} s. En pratique, on regarde toutefois comme substances fluorescentes celles dont la luminosité rémanente ne peut pas être constatée visuellement. Ajoutons encore que l'expression «phosphores» dérive sans doute du nom de l'élément chimique phosphore; la luminosité du phosphore blanc n'a toutefois rien à voir avec la phosphorescence proprement dite, car il s'agit d'une luminescence chimique (oxydation par l'oxygène de l'air).

3. Fluorescence et phosphorescence dans la détection des timbres-poste

La détection des timbres-poste s'opère au moyen de substances fluorescentes ou phosphorescentes. Dans les deux systèmes par luminescence, les dispositifs d'exploration (*fig. 1*) ne se différencient que par le fait que, dans le principe fluorescent, l'excitation par la lumière ultra-violette se fait en même temps que la luminosité est recueillie par une cellule photo-électrique. Devant celle-ci doit alors être enclenché un filtre imperméable à la lumière UV, afin que la

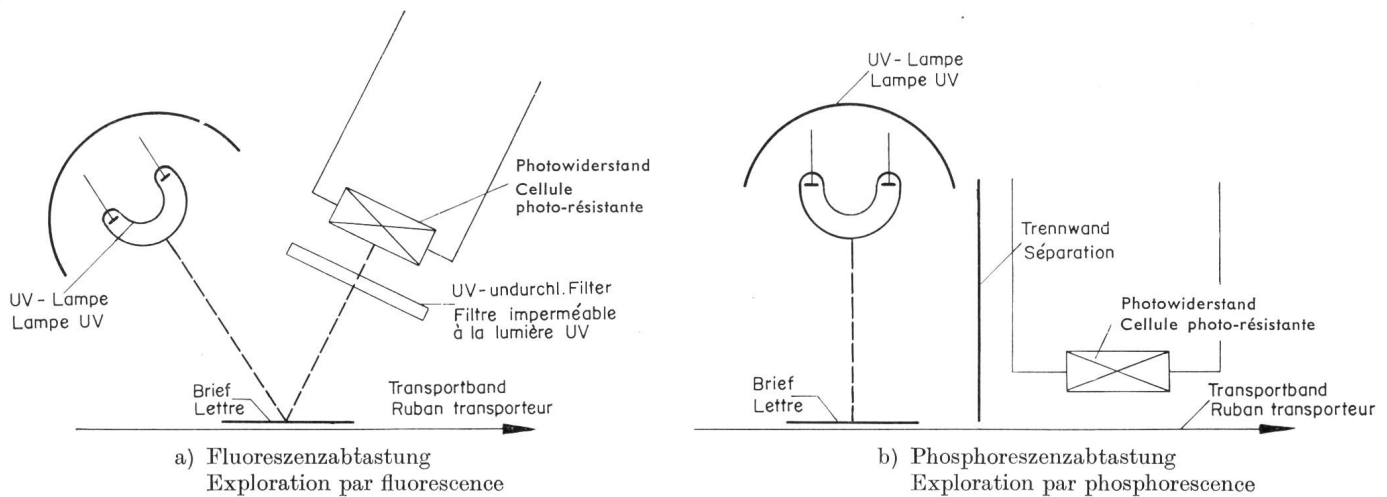


Fig. 1. Schema der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzabtastung – Schéma de l'exploration par fluorescence et phosphorescence

Stoffe verwendet. Die Abtastvorrichtungen (*Fig. 1*) unterscheiden sich bei den beiden Lumineszenzsystemen nur dadurch, dass beim Fluoreszenzprinzip gleichzeitig mit UV-Licht angeregt und das entstehende Fluoreszenzlicht von einer Photozelle aufgenommen wird. Dieser muss dann ein UV-undurchlässiges Filter vorgeschaltet werden, damit nur die sichtbare Fluoreszenzstrahlung auf die Zelle einwirkt. Bei der Phosphoreszenzabtastung hingegen ist der Beleuchtungs- vom Auswerteteil der Photozelle räumlich getrennt. Die zum Nachleuchten angeregte Briefmarke wird also zeitlich später an der Photozelle vorbeigeführt.

Für die Fluoreszenzabtastung stehen im Prinzip zahlreiche fluoreszierende Substanzen zur Verfügung, da sehr viele Naturstoffe fluoreszierende Eigenschaften aufweisen. Es handelt sich dabei meist um organische Verbindungen. Heute werden aber praktisch meist synthetische Verbindungen angewendet, da es der chemischen Industrie gelungen ist, auf diesem Weg besonders stark fluoreszierende Stoffe zu erzielen. Die Fluoreszenzabtastung wird heute in Deutschland bereits angewandt, und andere Länder werden folgen. Dazu enthalten die deutschen Briefmarken einen kräftig gelb fluoreszierenden Stoff, Lumogen genannt, der während der Fabrikation des Briefmarkenpapiers im Papierbrei erzeugt wird. Dieser Stoff befindet sich an den Papierfasern adsorbiert und durchdringt somit das Briefmarkenpapier vollständig. Da der im Tageslicht enthaltene Anteil an UV-Strahlung das Lumogen bereits leicht zum Fluoreszieren anregt, weisen die lumogenhaltigen Briefmarken eine gelbliche Eigenfarbe auf, was vom ästhetischen Gesichtspunkt aus als Nachteil empfunden wird.

Für die Phosphoreszenzabtastung ist wiederum zwischen Stoffen organischer oder anorganischer Natur zu wählen. Organische Naturstoffe, die kräftig phosphoreszieren, sind kaum bekannt; dagegen sind einige synthetische Produkte auf Kunstharzbasis geschaffen worden, die gut nachleuchten. Die massgebenden Vertreter der Phosphore sind anorganischer

radiation fluorescente visible agisse seule sur la cellule. En revanche, dans l'exploration par phosphorescence, l'exposition aux rayons est séparée du champ d'action de la cellule photo-électrique. Le timbre devenu phosphorescent passe plus tard devant la cellule photo-électrique.

L'exploration par fluorescence peut s'effectuer en principe au moyen de nombreuses substances, car un très grand nombre de matières naturelles sont fluorescentes. Il s'agit le plus souvent de combinaisons organiques. Mais aujourd'hui on fait presque toujours usage de combinaisons synthétiques, car l'industrie chimique a réussi à obtenir synthétiquement des produits particulièrement fluorescents. L'exploration par fluorescence est déjà pratiquée en Allemagne, et d'autres pays suivront. A cet effet, les timbres-poste allemands renferment une matière appelée «Lumogen», à forte fluorescence jaune, qui est introduite dans la pâte à papier pendant la confection même du papier à timbres. Cette substance se trouve sur les fibres du papier, de sorte que celui-ci en est complètement imprégné. Comme la proportion de rayons ultra-violets contenue dans la lumière naturelle rend le «Lumogen» déjà légèrement fluorescent, les timbres qui renferment de cette matière sont un peu jaunâtres, ce qui est ressenti comme un désavantage du point de vue esthétique.

En ce qui concerne l'exploration par phosphorescence, il faut aussi choisir entre des matières organiques ou anorganiques. On ne connaît guère de matières organiques naturelles qui aient une vive phosphorescence; en revanche, il a été créé quelques produits à base de résine synthétique, qui ont une bonne luminosité rémanente. Les sortes principales de ces matières phosphorescentes sont anorganiques. Comme ces substances sont déjà très employées dans l'industrie, leur fabrication et leur mode d'action ont fait l'objet d'études intensives ces dernières années.

Lorsqu'il s'est agi de trouver une substance lumineuse appropriée pour le tri automatique des lettres envisagé en Suisse, tous les intéressés ont été d'avis dès le début que seule une substance phosphorescente

Natur. Da solche Stoffe bereits ein mannigfaltiges Anwendungsgebiet in der Industrie aufweisen, ist deren Herstellungs- und Wirkungsweise in den letzten Jahren intensiv erforscht worden.

Als es galt, für die in der Schweiz vorgesehene automatische Briefsortierung einen passenden Lumineszenzstoff zu finden, stand für alle an dieser Entwicklung näher Beteiligten schon von Anfang an fest, dass nur eine phosphoreszierende Substanz die Markenerkennung genügend zuverlässig gestatte. Die Vorteile des Phosphoreszenzprinzips gegenüber der Fluoreszenz gehen aus den später folgenden Erörterungen hervor.

4. Aufbau und Eigenschaften der Phosphore

Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich im wesentlichen auf die anorganischen Phosphore, da bei den organischen einige Abweichungen auftreten.

Die Erscheinung der Phosphoreszenz ist an einen kristallinen Zustand der emittierenden Substanz gebunden. Im allgemeinen sendet ein Phosphor bei Anregung eine wesentliche Lumineszenz nur aus, wenn er einen hohen Grad von Kristallinität aufweist. Die Phosphoreszenz ist meist eine Volumenerscheinung, das heisst, sie entsteht auch im Innern des Kristalls und nicht nur an dessen Oberfläche. Als Beweise für diese Behauptung gelten folgende Beobachtungen:

1. Je tiefer die anregende Strahlung in den Kristall eindringt, um so stärker ist die Phosphoreszenz.
2. Die Phosphoreszenz bleibt erhalten, wenn die Kristalle chemisch an der Oberfläche angegriffen, das heisst angelöst und dadurch verkleinert werden.
3. Zerkleinert man die Kristalle auf mechanischem Weg, so nimmt die Phosphoreszenz ab, da dadurch das Kristallgitter gestört wird.

Phosphore sind hochreine, gut kristallisierte Verbindungen, die bis zu 1%, meist aber viel weniger, eines Fremdstoffes, eines sogenannten Aktivators, enthalten. An die Reinheit des Phosphors müssen sehr hohe Anforderungen gestellt werden, sollten doch die Verunreinigungen (ausser dem Aktivator) 0,0001% nicht übersteigen.

Als wichtigste Vertreter der Phosphore seien hier genannt:

Zinksulfid (ZnS), Zinkfluorid (ZnF₂), Zinkselenid (ZnSe), Strontiumsulfid (SrS), Calciumoxyd (CaO), Zinkoxyd (ZnO), Magnesiumoxyd (MgO),

sodann Kombinationen von

ZnS + CdS, ZnO + SiO₂, ZnO + BeO + SiO₂ usw.

Als Aktivatoren dienen meist Metallsalze von Kupfer, Silber, Mangan usw. Für die Herstellung wird oft noch ein Flussmittel zugegeben, da die Rohstoffe bei höheren Temperaturen zusammengeschmolzen werden.

Einen Zinksulfid-Phosphor erhält man zum Beispiel durch Zusammenschmelzen von 100 g ZnS + 2 g NaCl + 0,02 g CuCl₂.

permettait de détecter le timbre-poste avec une sûreté suffisante. Les avantages de la phosphorescence sur la fluorescence ressortent de ce qui sera encore dit plus bas.

4. Structure et propriétés des substances phosphorescentes

Les considérations suivantes se rapportent surtout aux substances phosphorescentes anorganiques, car les organiques ont parfois des propriétés différentes.

Le phénomène de la phosphorescence est lié à l'état cristallin de la substance émettrice. En général, une telle matière activée ne devient sensiblement luminescente que si elle présente un haut degré de cristallinité. La phosphorescence est en général un phénomène affectant toute la masse, c'est-à-dire qu'elle se produit aussi à l'intérieur du cristal, et non seulement à sa surface. En font foi les observations suivantes:

1. Plus la radiation activante pénètre profondément dans le cristal, plus la phosphorescence est forte.
2. La phosphorescence demeure lorsque les cristaux sont attaqués chimiquement à la surface, c'est-à-dire qu'ils sont érodés chimiquement et deviennent plus petits.
3. Lorsqu'on désagrège les cristaux mécaniquement, la phosphorescence diminue, car le réseau cristallin est alors déformé.

Les substances phosphorescentes sont des combinaisons extrêmement pures et bien cristallisées, qui contiennent jusqu'à 1%, mais souvent beaucoup moins, d'un corps étranger, appelé activateur. Il faut exiger une très grande pureté de la substance phosphorescente, les impuretés (hormis l'activateur) ne devant pas excéder 0,0001%.

Comme principales substances phosphorescentes, nous mentionnons ici:

le sulfure de zinc (ZnS), le fluorure de zinc (ZnF₂), le sélénure de zinc (ZnSe), le sulfure de strontium (SrS), l'oxyde de calcium (CaO), l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de magnésium (MgO),

ainsi que les combinaisons de

ZnS + CdS, ZnO + SiO₂, ZnO + BeO + SiO₂, etc.

Comme activateurs, on emploie le plus souvent des sels métalliques, par exemple de cuivre, d'argent, de manganèse, etc. Pour la fabrication, on ajoute souvent un fondant, car les produits bruts doivent être fondus ensemble à de hautes températures.

On obtient, par exemple, un sulfure de zinc phosphorescent en fondant ensemble 100 g de ZnS + 2 g de NaCl + 0,02 g de CuCl₂.

La fabrication de bonnes matières phosphorescentes exige une grande expérience, car il faut non seulement mélanger exactement les substances de départ mais aussi accorder ses soins au mode de chauffage, au matériel du creuset, au refroidissement, etc. Par une combinaison judicieuse des matières de base et par leur traitement, on peut fabriquer des

Die erfolgreiche Herstellung guter Phosphore setzt grosse Erfahrung voraus, da es nicht nur auf die richtige Mischung der Ausgangssubstanzen ankommt, sondern auch auf die Erhitzungsart, das Tiegelmateriale, die Abkühlung und anderes. Durch entsprechende Kombination und Behandlung der Ausgangsmaterialien können viele Phosphore mit den verschiedensten Eigenschaften hergestellt werden, die namentlich in der Wellenlänge des emittierten Lichtes, der Nachleuchtdauer, der Haltbarkeit usw. den meisten Erfordernissen angepasst werden können. Phosphore finden heute in der Industrie zahlreiche Anwendungen. So dienen sie als Leuchtschirme in Oszillographen und Fernsehbirnen. Als Beläge in Leuchtstoffröhren sind sie bald in jedem Haus zu finden. Die Leuchtstärken von Uhren sind Phosphore, die eine geringe Menge eines radioaktiven Stoffes zur Anregung eines Jahre anhaltenden Phosphoreszenzleuchtens enthalten.

5. Die Auswahl eines für die Markenerkennung in der Schweiz geeigneten Phosphors

Die Auswahl eines geeigneten Phosphors setzt die Prüfung der in Frage kommenden Verbindungen voraus. Ein wesentlicher Teil unserer Aufgabe bestand daher darin, die Phosphore mit den für unseren Fall geforderten Eigenschaften herauszufinden. Zu diesem Zweck mussten folgende Prüfungen vorgenommen werden:

- a) Chemische Zusammensetzung
- b) Korngrösse
- c) Intensität und Zusammensetzung der Phosphoreszenzstrahlung
- d) Nachleuchtdauer
- e) Giftigkeit, Radioaktivität
- f) Beständigkeit gegen Bestrahlung und Luftfeuchtigkeit

Schliesslich war bei der endgültigen Beurteilung auch der Preis zu berücksichtigen.

Zu a) Die chemische Zusammensetzung wurde, soweit sie uns unbekannt war, nach qualitativen und quantitativen Gesichtspunkten bestimmt. Für eingehendere Untersuchungen wurde auch die Röntgenfeinstrukturanalyse angewandt.

Zu b) Die Korngrösse wurde mikroskopisch ausgemessen, wobei die oberen und unteren Extremwerte und die durchschnittliche Korngrösse ermittelt wurden.

Zu c), d) Für die Untersuchung der Phosphoreszenzstrahlung verwendeten wir eine einfache Anordnung, bestehend aus einer Ultraviolettlampe und einer abgeschirmten Selen-Photozelle in Verbindung mit einem Kathodenstrahl-Oszillographen (KO). Die rechteckige Photozelle wies eine wirksame Fläche von $1,8 \text{ cm} \times 3,8 \text{ cm} = 6,8 \text{ cm}^2$ auf. Der Rand der Zelle wurde mit schwarzem Samt beklebt, damit sie lichtdicht auf das zu messende Papier aufgelegt werden konnte.

Das Messprinzip war folgendes: Das zu prüfende,

produkt phosphorescentes ayant les propriétés les plus diverses, adaptées à la plupart des exigences concernant la longueur d'onde de la lumière émise, la durée de la luminosité rémanente, la durabilité du produit, etc. Les matières phosphorescentes trouvent aujourd'hui de nombreuses applications dans l'industrie. Elles servent d'écrans fluorescents dans les oscillographes et dans les tubes de télévision. On les trouvera bientôt dans toutes les maisons comme enduits des tubes pour l'éclairage fluorescent. Les chiffres luminescents des montres sont formés d'un produit phosphorescent qui contient une minime quantité d'une substance radioactive, capable d'exciter la luminosité pendant des années.

5. Le choix d'une matière phosphorescente, appropriée pour la détection des timbres-poste en Suisse

Le choix d'une matière phosphorescente appropriée exige l'examen des combinaisons entrant en ligne de compte. Une partie importante de notre tâche a donc consisté à chercher les matières ayant les propriétés requises pour nos besoins. A cet effet, les analyses suivantes ont été nécessaires:

- a) composition chimique
- b) granulation
- c) intensité et composition de la radiation phosphorescente
- d) durée de la luminosité rémanente
- e) toxicité, radioactivité
- f) résistance aux radiations et à l'humidité de l'air

Enfin, le prix du produit devait aussi entrer en considération pour l'appréciation définitive.

a) En tant qu'elle nous était inconnue, la composition chimique a été déterminée tant qualitativement que quantitativement. Pour les recherches approfondies, nous avons aussi recouru à l'analyse radiographique de la microstructure.

b) La granulation a été mesurée microscopiquement, de façon à déterminer les dimensions minimums et maximums et la granulation moyenne.

c), d) Pour analyser la radiation phosphorescente, nous avons employé une installation simple, formée d'une lampe ultra-violette et d'une cellule photo-électrique au sélénium avec écran, en union avec un oscillographe cathodique. La cellule rectangulaire avait une surface effective de $1,8 \text{ cm} \times 3,8 \text{ cm} = 6,8 \text{ cm}^2$. Le bord de la cellule était revêtu de velours noir, rendant la cellule étanche à toute lumière étrangère lorsqu'elle était posée sur le papier à mesurer.

Le mesurage s'effectuait en principe comme suit: Le papier phosphorescent à examiner était posé sur un fond noir et éclairé de biais par une lampe UV placée plus haut. La cellule photo-électrique était posée sur le papier dans le champ des rayons UV. Toute tension provoquée par la lumière dans la cellule était signalée par l'oscillographe et pouvait être

phosphoreszierende Papier wurde auf eine schwarze Unterlage gelegt und schräg von oben mit einer UV-Lampe bestrahlt. Die Photozelle wurde im Bereich der UV-Strahlung auf das Papier gebracht. Eine durch Licht in der Photozelle erzeugte Spannung zeigte der KO an und konnte in Millivolt auf der beleuchteten Skala abgelesen werden. Der Elektronenstrahl bestrich die waagrechte Mittellinie der Skala mit einer Geschwindigkeit von 1 cm/s. Eine an den KO angelegte, von der Photozelle erzeugte Spannung bewirkte nun, dass der Elektronenstrahl vertikal abgelenkt wurde. Die Grösse des Ausschlages konnte durch verschiedene Empfindlichkeitsstufen reguliert werden. Solange nun die Photozelle unbewegt auf dem zu messenden Papier lag, erfolgte kein Ausschlag, da der Teil des Papiers, den sie bedeckte, von den UV-Strahlen nicht erreicht werden konnte. Zog man jedoch die Zelle rasch, ohne sie abzuheben, um Zellenbreite über das Papier, so gelangte ein angeregter Teil des Phosphors in den Erfassungsbereich der Zelle, während gleichzeitig für diese Papierfläche die direkte UV-Strahlung abgehalten wurde. Man erhielt somit aus der Photozelle eine Photospannung, die in Sekundenbruchteilen ihren Höchstwert erreichte und dann, dem Verlauf der Phosphoreszenz entsprechend, abklang.

Die erreichte maximale Photospannung gibt uns ein Mass für die Intensität der Phosphoreszenzstrahlung, während die sogenannte Halbwert-Nachleuchtzeit, das heisst die Zeit, in der die Leuchtstärke auf den halben Wert gesunken ist, Aufschluss über die Nachleuchtdauer erteilt. Natürlich konnten mit dieser einfachen Vorrichtung keine Absolutmessungen der Phosphoreszenzstrahlung vorgenommen werden; dagegen genügte sie für Vergleichsmessungen vollständig. Diese Messungen haben sich jedenfalls als gut reproduzierbar erwiesen. Die entsprechenden Oszillogramme wurden teilweise photographisch festgehalten.

Die genaue Zusammensetzung der emittierten Strahlung konnten wir nicht ermitteln, da wir hierfür nicht eingerichtet waren. Immerhin liess sich der ungefähre spektrale Hauptanteil aus der Farbe des Phosphoreszenzlichtes abschätzen. Vom später voraussichtlich zur Anwendung gelangenden Phosphor konnten wir dann in den physikalischen Laboratorien der *Ciba AG*, Basel, Emissions- und Anregungsspektren aufnehmen lassen.

Zu e) Eine allfällig vorhandene Giftigkeit der Phosphore ergab sich aus ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften. Mit dem Geigerzähler wurden zudem alle untersuchten Phosphore auf Radioaktivität hin geprüft.

Zu f) Für die Prüfung der Lichtbeständigkeit wurden Papierproben, die mit den Phosphoren behandelt waren, natürlichem und künstlichem Tageslicht und starkem Ultraviolettlicht ausgesetzt. Die Prüfung auf Feuchtigkeitsbeständigkeit geschah in 100% feuchten Kammern oder im Freien unter Glas, wo gleichzeitig auch das Tageslicht einwirkte.

lue en millivolts sur l'échelle éclairée. Le faisceau électronique balayait la ligne médiane horizontale de l'échelle à une vitesse de 1 cm/s. Une tension engendrée par la cellule et agissant sur l'oscillographe faisait dévier verticalement le faisceau électronique. La déviation pouvait être réglée par divers échelons de sensibilité. Aucune déviation n'avait lieu tant que la cellule était immobile sur le papier à mesurer, car la portion de papier qu'elle recouvrait ne pouvait pas être atteinte par les rayons UV. Mais si l'on déplaçait rapidement la cellule sur le papier sans la soulever, sur une distance égale à une largeur de cellule, une partie activée de la matière phosphorescente entraînait dans le champ de la cellule, alors que la radiation directe UV était interceptée simultanément pour cette portion du papier. On obtenait ainsi à partir de la cellule une tension photo-électrique, qui atteignait son maximum en une fraction de seconde pour s'affaiblir ensuite, selon l'allure de la phosphorescence.

La tension maximum atteinte nous donne la mesure de l'intensité de la radiation phosphorescente, alors que la période de demi-phosphorescence, c'est-à-dire le temps pendant lequel la luminosité diminue de moitié, renseigne sur la durée de la phosphorescence rémanente. Il va de soi que ce simple dispositif ne permettait pas d'effectuer des mesurages absolus de la radiation phosphorescente; en revanche, il suffisait amplement pour des mesurages de comparaison. Ils se révélèrent en tout cas faciles à reproduire. Les oscillogrammes ont été en partie photographiés.

Nous n'avons pas pu déterminer la composition exacte de la radiation émise, car nous n'avions pas l'installation voulue. Toutefois, la partie principale du spectre a pu être estimée approximativement d'après la couleur de la lumière phosphorescente. Le produit phosphorescent que nous avons plus tard envisagé d'introduire dans la pratique a ensuite donné lieu à des photographies du spectre d'émission et d'excitation dans les laboratoires de physique de la *Ciba S.A.*, à Bâle.

e) Une certaine toxicité des matières phosphorescentes pouvait dériver, le cas échéant, de leurs propriétés chimico-physiques. Toutes les matières phosphorescentes analysées ont en outre été examinées au compteur Geiger quant à leur radioactivité.

f) Pour le contrôle de la résistance à la lumière, des échantillons de papier traités avec les matières phosphorescentes furent exposés à la lumière naturelle et artificielle ainsi qu'à une forte lumière ultraviolette. L'examen de la résistance à l'humidité s'opéra dans des chambres humides à 100% ou en plein air, sous verre, avec action simultanée de la lumière du jour.

A la recherche de matières phosphorescentes, nous avons très tôt accordé notre attention à des combinaisons organiques qui, sous forme de résines synthétiques, possèdent une phosphorescence remarquable. Il s'agit soit de résines de formaldéhyde d'urée, avec des acides sulfoniques de naphtylamine comme activateurs, ou de cyanurates de mélamine. Les premiers

Auf unserer Suche nach Phosphoren wurden wir schon früh auf organische Verbindungen aufmerksam, die in Form von Kunstharzen eine bemerkenswerte Phosphoreszenz aufweisen. Es handelt sich bei diesen Stoffen entweder um Harnstoff-Formaldehyd-Harze, mit Naphthylamin-Sulfosäuren als Aktivatoren, oder Melamin-Cyanurate. Die erstgenannten wurden in England unter dem Namen Lettalite entwickelt. Nach Angaben der *Post Office Research Station* in Dollis Hill, London, stellten wir in unserem Laboratorium selbst ein solches Harz her und prüften seine verschiedenen massgebenden Eigenschaften. *Figur 2* zeigt das Oszillogramm (dreifach wiederholt) dieses Phosphors. Charakteristisch für die Phosphore dieses Typs sind die verhältnismässig langen Abklingzeiten. Sie brauchen allerdings auch eine etwas längere Anregungszeit als die anorganischen Phosphore. Ein grosser Vorteil der organischen Phosphore ist ihre Mahlbarkeit bis zum feinsten Pulver, ohne dass sie dabei an Intensität der Phosphoreszenz verlieren. Dieser Punkt ist für die Applikation der Phosphore auf das Briefmarkenpapier wichtig, worüber das nächste Kapitel näheren Aufschluss geben wird. Leider zeigten dann die Kunstharz-Phosphore einen schwerwiegenden Nachteil, indem sie sich als nicht licht- und feuchtigkeitsbeständig erwiesen.

In der *Figur 3* ist das Oszillogramm des gleichen Phosphors wie für *Figur 2* wiedergegeben, nachdem er während dreier Tage dem Tageslicht ausgesetzt war. Die Phosphoreszenz ist auf $\frac{1}{35}$ des Anfangswertes abgefallen, also unbrauchbar klein geworden. Auch die Beständigkeit gegen UV-Licht und Feuchtigkeit, je für sich allein, war entsprechend schlecht. Der Melamin-Cyanurat-Phosphor verhielt sich bereits besser. Nach fünf Tagen Belichtung mit Tageslicht betrug die Phosphoreszenz-Intensität noch die Hälfte des Ausgangswertes.

Wir entschlossen uns dann, die organischen Phosphore vorläufig ausser Betracht zu lassen, da sich infolge ihrer Unbeständigkeit in der praktischen Anwendung auf den Briefmarken Schwierigkeiten ergeben könnten.

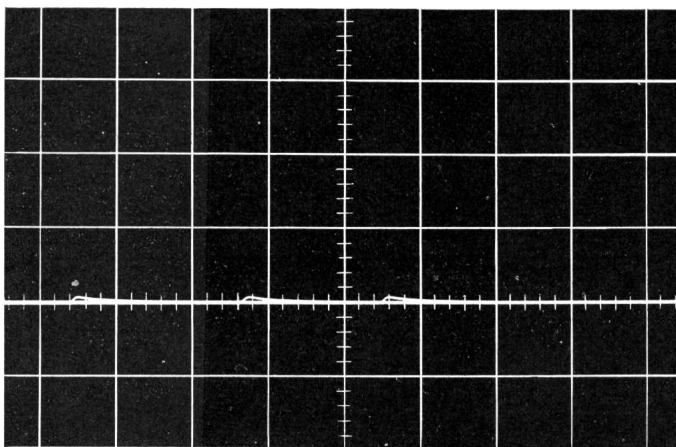


Fig. 3. «Lettalite»-Phosphor nach dreitägiger Einwirkung von Tageslicht
Un produit «Lettalite» après trois jours d'exposition à la lumière naturelle

nommés ont été conçus en Angleterre sous le nom de «Lettalite». Nous fondant sur les données fournies par le *Laboratoire de recherches postales* de Dollis Hill, à Londres, nous avons confectionné nous-mêmes pareille résine dans notre laboratoire et examiné ses propriétés déterminantes. La *figure 2* présente l'oscillogramme de ce produit phosphorescent (répété trois fois). Les matières de ce type se caractérisent

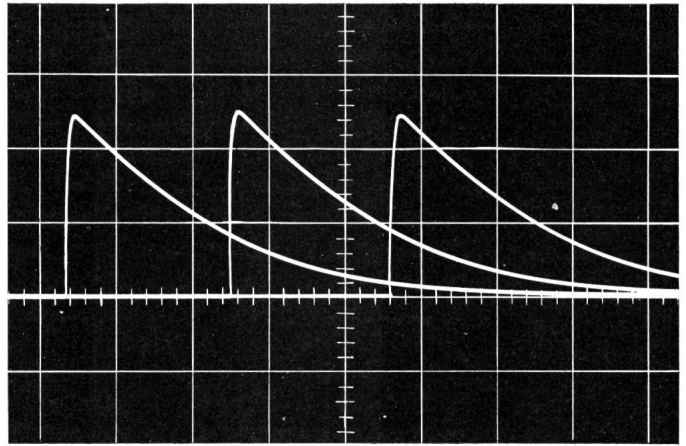


Fig. 2. Oszillogramm eines «Lettalite»-Phosphors
Oscillogramme d'un produit phosphorescent «Lettalite»

par la durée relativement longue de l'affaiblissement de la phosphorescence. Elles ont toutefois besoin aussi d'une période d'excitation un peu plus longue que les matières anorganiques. Un gros avantage des substances phosphorescentes organiques est la possibilité de les broyer jusqu'en une poudre très fine, sans qu'elles perdent pour autant de leur phosphorescence. Ce point est important pour l'application de ces matières sur les timbres-poste; nous y reviendrons au chapitre suivant. Malheureusement, le grave désavantage des résines synthétiques phosphorescentes résulte du fait qu'elles ne résistent ni à la lumière ni à l'humidité.

La *figure 3* montre l'oscillogramme de la même substance phosphorescente qu'à la *figure 2*, après que cette matière a été exposée trois jours à la lumière naturelle. La phosphorescence est tombée au $\frac{1}{35}$ de son intensité primitive, de sorte qu'elle n'est pratiquement plus utilisable. La résistance tant à la lumière UV qu'à l'humidité était mauvaise aussi. Le cyanurate de mélamine se comportait déjà mieux. Après cinq jours d'exposition à la lumière naturelle, la phosphorescence atteignait encore en intensité la moitié du chiffre du début.

Nous avons alors décidé de laisser provisoirement de côté les matières phosphorescentes organiques, trop instables pour être employées sans difficultés sur les timbres-poste.

Nous nous sommes alors tournés vers les matières phosphorescentes anorganiques, parmi lesquelles les substances à base de sulfure de zinc promettaient le plus de succès. Une enquête faite auprès de nom-

Wir wandten uns nun den anorganischen Phosphoren zu, unter denen vor allem die auf der Basis von Zinksulfid aufgebauten Stoffe aussichtsreich erschienen. Eine Umfrage bei zahlreichen einschlägigen Firmen des In- und Auslandes ergab, dass wir unsere Auswahl unter einer Anzahl Zinksulfidproben treffen konnten. Der grösste Teil dieser Produkte fiel aber bereits infolge zu grober Körnung ausser Betracht, da eine nachträgliche mechanische Zerkleinerung, wie bereits erwähnt, zu einer Abnahme der Phosphoreszenz führt. Es blieben nur zwei Präparate, die unseren Anforderungen entsprachen. Das eine, das «Helecon Pigment 1953», erhielten wir durch die europäische Vertretung der *United States Radium Corporation* in Genf. Das andere lieferte uns die Firma *Radium-Chemie* in Teufen (AR). Diese beiden Produkte wurden nun eingehend geprüft. Nachstehend sind die wichtigsten Untersuchungsergebnisse zusammengestellt. Da die beiden Produkte weitgehend übereinstimmende Eigenschaften aufweisen, erwähnen wir nur die Werte des Schweizer Präparates.

Aussehen: Hell-grünlichgelbes, feines Pulver.

Chemische Zusammensetzung: Reines Zinksulfid, das in Form eines Gemisches zweier Kristallmodifikationen vorliegt. Bei diesen Modifikationen handelt es sich um hexagonalen Wurtzit (α -ZnS) und um kubische Zinkblende oder Sphalerit (β -ZnS). Die α -Modifikation stellt die wirksamere Form dar. Als Aktivator ist Kupfer beigefügt worden.

Korngrösse: $\frac{1}{4}$ bis $2\frac{1}{2}$ μm , vereinzelte Körner bis 10 μm . Hauptmenge bei 2 μm .

Phosphoreszenzstrahlung: Das Phosphoreszenzlicht ist von grüngelber Farbe. Die *Figur 4* vermittelt ein Bild vom Verlauf der Leuchtcurve. Ein Vergleich mit dem Kunstharz-Phosphor in *Figur 2* zeigt vor allem das raschere Abfallen der Phosphoreszenz beim ZnS-Phosphor. Die Halbwertszeit beträgt nur etwa $\frac{1}{10}$ s, doch zeigte sich bei den praktischen Versuchen, dass dieser Wert ausreichend ist. Die spektrale Zusammensetzung des Phosphoreszenzlichtes zeigt *Figur 5*. Bei 525 nm ist ein scharfes Maximum zu beobachten. Das entsprechende Anregungsspektrum geht aus *Figur 6* hervor. Eine Ultraviolettlichtquelle, die Licht von hauptsächlich 335 nm Wellenlänge ausstrahlt, ist allerdings nicht erhältlich. In der Praxis ist man auf die Quarzlampe mit einem Strahlungsmaximum bei 366 nm angewiesen, die eine gute Anregung ergeben. Interessehalber sei hier noch beigefügt, dass die meisten Phosphore auch Fluoreszenzeigenschaften aufweisen. In unserem Fall wird mit der erwähnten Quarzlampe eine kräftige, blaue Fluoreszenzstrahlung bei etwa 425 nm hervorgehoben (*Figur 7*).

Nachleuchtdauer: Eine genaue Bestimmung der Halbwertszeit (im physikalischen Labor der Ciba AG) ergab 80 ms. *Figur 8* zeigt das Abklingen der Phosphoreszenz.

breuses maisons suisses et étrangères nous permit de choisir parmi plusieurs spécimens de sulfure de zinc. La plupart de ces produits n'entraient toutefois pas en considération en raison de leur granulation trop forte, étant donné, comme nous l'avons déjà dit, qu'un broyage mécanique ultérieur en diminue la phosphorescence. Il ne restait finalement que deux préparations, qui répondaient à nos exigences. L'une, dénommée «Helecon Pigment 1953» nous fut fournie par le représentant européen de l'*United States Radium Corporation* à Genève. Nous reçûmes l'autre de la maison *Radium-Chemie*, à Teufen (AR). Ces deux produits ont alors été examinés minutieusement. Les principaux résultats de l'analyse sont récapitulés ci-après. Comme leurs propriétés concordent dans une large mesure, nous ne mentionnons que les caractéristiques de la préparation suisse.

Aspect: jaune verdâtre clair, poudre fine.

Composition chimique: Sulfure de zinc pur se présentant sous la forme d'un mélange de deux variantes cristallines. Il s'agit ici de Wurtzit hexagonal (α -ZnS) et de blende cubique ou Sphalerit (β -ZnS). La variante α est la forme la plus efficace. Du cuivre y a été ajouté comme activateur.

Granulation: $\frac{1}{4}$ à $2\frac{1}{2}$ μm , quelques grains ont jusqu'à 10 μm . La majeure partie mesure environ 2 μm .

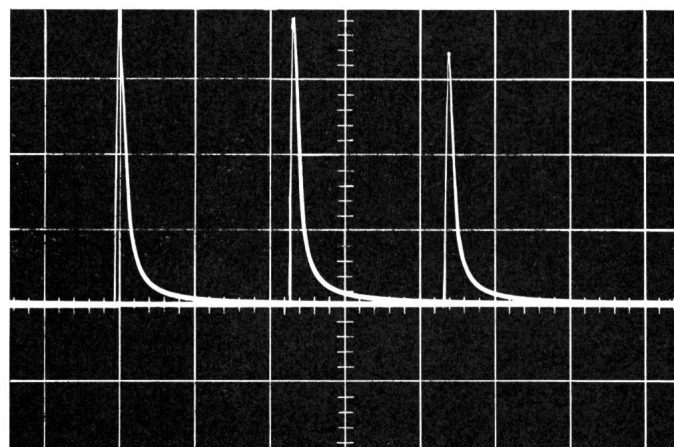


Fig. 4. Oscillogramm des ZnS-Phosphors der Firma Radiochemie, Teufen
Oscillogramme du produit phosphorescent ZnS de la maison Radiochemie, Teufen

Radiation phosphorescente: La lumière phosphorescente est jaune verdâtre. La *figure 4* donne une image de la courbe de la luminosité. Une comparaison avec la matière phosphorescente de résine synthétique de la *figure 2* montre surtout la décroissance plus rapide de la phosphorescence, dans le cas du ZnS. La période de demi-phosphorescence n'est que de $\frac{1}{10}$ s environ, mais les essais pratiques ont révélé que cette durée suffit. La *figure 5* montre la composition spectrale de la lumière phosphorescente. Un maximum net est observé à 525 nm. Le spectre

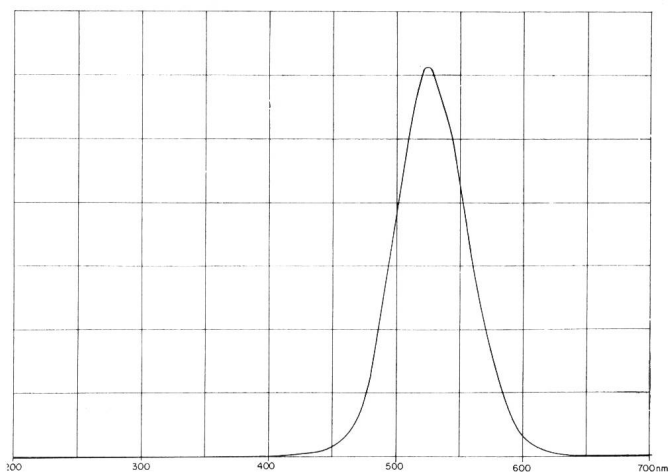


Fig. 5. Phosphoreszenzspektrum des Leuchtstoffes «Teufen», angeregt mit 335 nm
Spectre de la phosphorescence du produit «Teufen», excité à 335 nm

Giftigkeit, Radioaktivität: ZnS:Cu-Phosphore sind ungiftig und dürfen daher auch in der Spielzeugindustrie verwendet werden. Sie zersetzen sich sogar in verdünnten Säuren nur sehr langsam. Irgendwelche radioaktiven Zusätze sind nicht vorhanden. Über die Unschädlichkeit dieses Stoffes in gesundheitlicher Hinsicht liegt zudem ein Attest des *Eidgenössischen Gesundheitsamtes* vor. Es sei hier ebenfalls erwähnt, dass der untersuchte Phosphor auch in keiner Weise schädlich auf das Papier oder die Farbstoffe der Briefmarken einwirken kann.

Licht- und Feuchtigkeitsbeständigkeit: Der Zink-sulfidphosphor hat sich als vollständig lichtbeständig, sowohl gegen Ultraviolett- als auch Tageslicht, erwiesen. Auch gegen Feuchtigkeit im Dunkeln ist er längere Zeit beständig. Hier trat dann allerdings eine Nebenerscheinung auf, indem sich das Bindemittel zersetzte und das Pigment infolgedessen abkredete. Nicht völlig beständig ist das Pigment, wenn Licht und Feuchtigkeit gleichzeitig einwirken. So zeigte

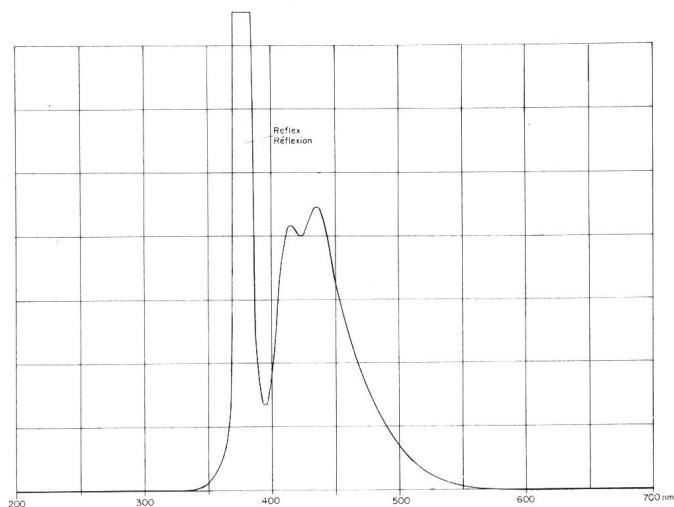


Fig. 7. Fluoreszenzspektrum des Leuchtstoffes «Teufen», angeregt mit 375 nm
Spectre de la fluorescence du produit «Teufen» à 375 nm

d'excitation correspondant ressort de la *figure 6*. On ne peut pas, il est vrai, obtenir une source de lumière ultra-violette émettant des rayons ayant principalement 335 nm de longueur d'onde. Dans la pratique, on doit recourir à la lampe de quartz, dont le maximum de radiation est de 366 nm environ, ce qui donne une bonne excitation. Ajoutons ici, à titre d'information, que la plupart des matières phosphorescentes ont aussi des propriétés de fluorescence. Dans notre cas, la lampe de quartz suscite à 425 nm environ une vive radiation fluorescente bleue (*figure 7*).

Durée de la luminosité rémanente: La détermination exacte de la période de demi-phosphorescence (au laboratoire de physique de la Ciba S.A.) a donné 80 ms. La *figure 8* montre l'affaiblissement de la phosphorescence.

Toxicité, radioactivité: Les produits phosphorescents ZnS:Cu ne sont pas nocifs et peuvent être employés dans l'industrie des jouets. Même dans des

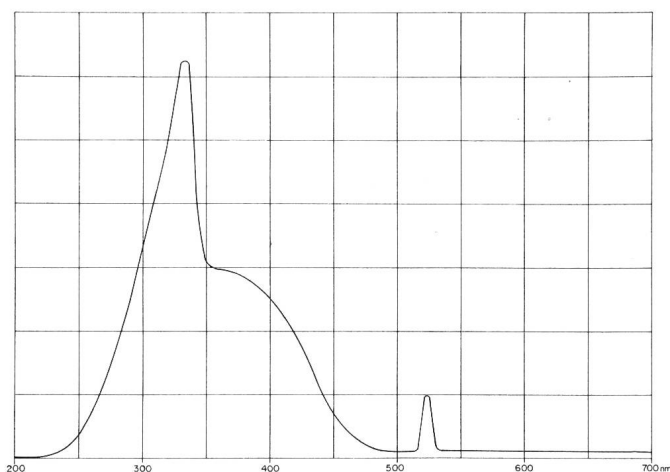


Fig. 6. Anregungsspektrum der Phosphoreszenz 525 nm für den Leuchtstoff «Teufen»
Spectre d'excitation de la phosphorescence à 525 nm pour le produit «Teufen»

acides dilués, ils ne se décomposent que très lentement. Ils ne contiennent aucune addition de substance radioactive. L'innocuité de cette matière est en outre confirmée par une attestation du *service fédéral de l'hygiène publique*. Mentionnons aussi que le produit analysé n'a aucun effet préjudiciable sur le papier ou les couleurs des timbres-poste.

Résistance à la lumière et à l'humidité: Le sulfure de zinc phosphorescent résiste parfaitement à la lumière, tant aux rayons ultra-violet que à la lumière naturelle. Dans l'obscurité, il résiste assez longtemps à l'humidité. Ici se manifesta toutefois le phénomène secondaire que le liant se décomposa, ce qui amène l'effritement du pigment. Le pigment n'est pas entièrement stable lorsque la lumière et l'humidité agissent simultanément. C'est ainsi qu'un papier enduit de ce produit et exposé aux variations du temps pendant 30 jours ne présentait plus qu'une faible

ein mit diesem Phosphor überzogenes Papier nach 30 Tagen Bewitterung nur noch schwache Phosphoreszenz. Das Papier war nach diesem Versuch weitgehend verwittert und das Pigment stark am Abkreiden. Diese extreme Beanspruchung darf jedoch als in der Praxis nicht vorkommend bezeichnet werden.

Die Eigenschaften des untersuchten Zinksulfidphosphors lassen ihn für die Markenerkennung als gut geeignet erscheinen.

6. Die Applikation des Phosphors

Das einfachste Verfahren, um das ZnS-Pigment in das Briefmarkenpapier zu bringen, wäre, das Pigment während der Papierfabrikation dem Papierbrei beizumischen, so dass das fertige Papier vollständig vom Phosphor durchsetzt würde. Dieser Weg wurde aber nicht beschritten, weil auf diese Weise viel zuviel vom wertvollen ZnS-Pigment nutzlos verbraucht würde. Abgesehen vom Verlust, der durch das ablaufende Wasser aus dem Papierbrei entstände, wäre das auch im Innern des Papiers vorhandene Pigment zur Hauptsache wirkungslos, da es von der obersten Faser- und Pigmentschicht überdeckt ist. Es genügt, wenn das Briefmarkenpapier auf seiner bildseitigen Oberfläche phosphoreszierende Eigenschaften aufweist. Daher wurde versucht, das Pigment in möglichst dünner Schicht auf die Papieroberfläche aufzubringen. Dies gelang, indem in der Trockenpartie der Papierfabrikation ein Aufstrich hergestellt wurde. Dazu diente das Oberflächenleimwerk, das für die Veredelung der Papieroberfläche benutzt wird und unter anderem für den Kreideaufstrich auf Briefmarkenpapier dient. Solches Papier wird für den Ätztiefdruck benötigt. Durch entsprechende Versuche musste natürlich die optimale Pigmentkonzentration ermittelt werden. Das so hergestellte Briefmarkenpapier unterscheidet sich äusserlich nicht vom bisher verwendeten Papier. Die weisse Grundfarbe bleibt voll erhalten. Der Druck der Marken kann anschliessend wie gewohnt erfolgen.

Ein zusätzliches Problem stellten die Briefumschläge und Postkarten, die nicht mit einem Wertzeichen frankiert werden, sondern an dessen Stelle einen Aufdruck tragen, wie «amtlich pauschal frankiert», «nicht frankieren» oder die ein bereits aufgedrucktes Wertzeichen aufweisen (Postkarten). Auch maschinell frankierte Briefsendungen fallen in diese Kategorie. Für die ersterwähnten Sendungen konnte eine Lösung durch Aufdrucken eines phosphoreszierenden, rechteckigen Feldes gefunden werden, in welchem anschliessend der entsprechende Aufdruck angebracht wird. Für den Frankierstempel ist dieser Weg aber nicht gangbar. Auch eine Zugabe des Leuchtpigmentes zum Stempelfarbstoff führte nicht zum Ziel. Es sind deshalb für solche Sendungen andere Lösungen abzuklären.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass die Briefmarken durch den Phosphoreszenzaufstrich nur eine geringe Verteuerung erfahren, da herstellungsmässig

phosphorescence. Après cet essai, le papier était en grande partie désagrégé et le pigment s'effritait fortement. Mais cette sollicitation extrême ne se produit guère dans la pratique.

Les propriétés du sulfure de zinc phosphorescent que nous avons examiné en font un bon moyen de détection des timbres-poste.

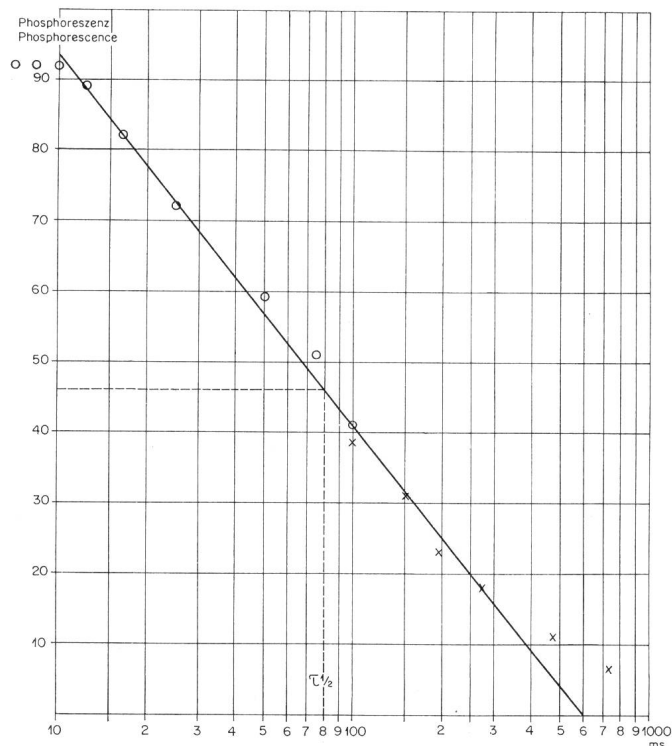


Fig. 8. Abklingen der Phosphoreszenz und Halbwertszeit beim Leuchtstoff «Teufen»
Diminution de la phosphorescence et période de demi-phosphorescence du produit «Teufen»

6. L'application du produit phosphorescent

Le procédé le plus simple pour incorporer le pigment ZnS dans le papier des timbres-poste serait de le mélanger à la pâte à papier pendant la fabrication, de sorte que le papier terminé serait imprégné de matière phosphorescente. Cette voie n'a toutefois pas été suivie parce qu'elle provoquerait un gaspillage inutile du précieux pigment ZnS. Abstraction faite de la perte résultant de l'eau s'écoulant de la pâte à papier, le pigment se trouvant à l'intérieur du papier serait en grande partie inutile puisqu'il serait recouvert par la couche supérieure de fibres et de pigment. Il suffit que le papier du timbre soit phosphorescent à la surface supérieure, portant la vignette. On a donc essayé d'appliquer le pigment sur cette surface, en une couche aussi mince que possible. Cette opération réussit, un enduit ayant pu être appliqué lors de la fabrication du papier, sur le produit une fois sec. On s'est servi à cet effet de la colle employée pour apprêter le papier ou pour permettre l'application de craie, telle qu'elle est nécessaire en héliogravure. La meilleure concentration pos-

kein zusätzlicher Arbeitsgang erforderlich ist. Es bleiben allein die Pigmentkosten, die infolge der praktisch verlustlosen Applikation nicht wesentlich ins Gewicht fallen.

7. Die Abtasteinrichtung, Abtastversuche und Störungsmöglichkeiten

Um das Phosphoreszenzleuchten in der Abtasteinrichtung zu erfassen, bestehen verschiedene Möglichkeiten. Es kommen hierzu Photomultiplier, Hochvakuumzellen oder Widerstandszellen in Frage. Für die Anwendung von Photodioden reicht die Helligkeit der Strahlung im allgemeinen nicht aus. Dagegen haben sich Photowiderstände als brauchbar erwiesen. Man verwendet heute Cadmiumsulfid-Zellen, die zur Erhöhung der Empfindlichkeit vorbelichtet werden. Solche Zellen sind *Philips* ORP 30, ORP 14 und andere. Von den Firmen *Sodeco* in Genf und *Telefunken GmbH* in Konstanz wurden Versuchs-Abtasteinrichtungen entwickelt, mit denen Abtastversuche an phosphoreszierenden Markenprobedrucken ausgeführt werden konnten. Die zu prüfenden Marken werden dabei auf ein endloses Band geklebt, das mit einer Geschwindigkeit von 2,5 m/s zunächst an der Anregungslichtquelle (Quarzbrenner *Hanau* mit UV-Strahlung von hauptsächlich 360 nm Wellenlänge) vorbeiläuft. Unmittelbar daran anschliessend, aber lichtdicht von der UV-Lampe getrennt, bewegt sich die phosphoreszierende Briefmarke über den Photowiderstand, der das Phosphoreszenzlicht in einen Stromimpuls umwandelt. Die erhaltene Spannung ist zugleich ein Mass für die Helligkeit der Phosphoreszenzstrahlung.

Die Entwicklung der Abtasteinrichtung und der phosphoreszierenden Briefmarken erforderte eine enge Zusammenarbeit zwischen den beteiligten Stellen, das heisst der Firma *Telefunken* in Konstanz, der *Wertzeichendruckerei* und der *Abteilung für Forschung und Versuche PTT* in Bern. In die Abtastversuche mit den Probedrucken mussten auch Störungsmöglichkeiten einbezogen werden. Es würde zu weit führen, an dieser Stelle über alle durchgeführten Versuche zu berichten. Wir begnügen uns, die wichtigsten Ergebnisse zusammenfassend darzustellen.

Durch den Aufdruck des Markenbildes auf das präparierte Briefmarkenpapier wird ein Teil der phosphoreszierenden Papierfläche mehr oder weniger mit Druckfarbe überdeckt. Die dadurch eintretende Abnahme der Phosphoreszenzstrahlung musste an den verschiedensten Markenbildern überprüft werden. Einen Einfluss auf die Höhe des Signals haben ferner auch die Breite der Briefmarke, die Druckart sowie die Farbe des Markenbildes. Die Auswertung all dieser Varianten ergab an Stichtiefdruck-Probenmarken Signale von 5 bis über 8,5 Volt (je nach Farbdichte und Markenbreite). Beim Ätztiefdruck lagen die Werte etwas tiefer, das heisst auch bei breiteren Markenbildern zwischen 3,5 und 8,1 Volt. Bei glei-

sible de pigment fut déterminée par des essais. Le papier ainsi confectionné ne se distingue pas extérieurement du papier pour timbres-poste employé jusqu'ici. La couleur du fond est restée parfaitement blanche. L'impression des timbres ne subit pas de changement non plus.

Un problème particulier était posé par les enveloppes et cartes qui ne sont pas affranchies au moyen d'un timbre-poste mais qui portent, en lieu et place, une mention telle que «Officiel», «Affranchi à forfait», «Ne pas affranchir» ou un timbre-poste déjà imprimé (cartes postales). Il en va de même des objets de correspondance affranchis à la machine. Pour le premier groupe, une solution peut être trouvée par l'impression d'un champ phosphorescent rectangulaire sur lequel la mention voulue est ensuite apposée. Ce procédé est toutefois impraticable pour les envois à affranchir à la machine. L'adjonction de pigment à l'encre de la machine ne donna pas de bons résultats non plus. Il faut donc étudier encore d'autres solutions pour ces envois.

Mentionnons finalement que l'application de l'enduit phosphorescent ne renchérit que fort peu la fabrication des timbres-poste, car elle ne nécessite aucune nouvelle opération dans le cours du travail. La seule dépense supplémentaire est le coût du pigment, qui n'est pas important, vu que l'application peut se faire en pratique sans perte de matière.

7. Le dispositif d'exploration, essais d'exploration et dérangements possibles

Il existe diverses possibilités de saisir la lumière phosphorescente dans le dispositif d'exploration. Entrent en considération des photo-multiplificateurs des cellules à vide poussé ou des cellules photo-résistantes. En général, la clarté de la radiation est trop faible pour permettre l'emploi de photodiodes. En revanche, des cellules photo-résistantes se sont révélées utilisables. On emploie aujourd'hui des cellules au sulfure de cadmium, qui sont exposées d'abord à la lumière pour augmenter leur sensibilité. Telles sont les cellules *Philips* ORP30, ORP14 et autres. Les maisons *Sodeco*, à Genève, et *Telefunken S.à.r.l.*, à Constance, ont conçu des dispositifs d'exploration, qui ont été mis à l'essai sur des épreuves de timbres phosphorescents. Les timbres à examiner ont été collés sur une bande continue qui, à une vitesse de 2,5 m/s, passait d'abord devant la source lumineuse d'excitation (brûleur de quartz *Hanau* avec radiation UV ayant principalement une longueur d'onde de 360 nm). Immédiatement après, mais séparé de la lampe UV par un écran étanche, le timbre-poste phosphorescent passe par la cellule photo-résistante, qui transforme la phosphorescence en une impulsion de courant. La tension obtenue donne simultanément la mesure de l'intensité de la phosphorescence.

Le perfectionnement du dispositif d'exploration et la création des timbres-poste phosphorescents exi-

chem Markenbild und gleicher Breite zeigten die Farbvarianten folgende Werte:

violett	4 V
blau	6,4 V
grün	7,4 V
orange	8 V

Die kleinsten Signale wurden mit violetten Marken erhalten (3,5 und 4 V), doch sind auch diese noch gut auswertbar. Ausserdem wird die violette Farbe nur für Marken höherer Taxwerte verwendet, die bei der Paketpost und nicht für Briefsendungen gebraucht werden.

Ein wichtiges Problem waren die Störungen, die infolge phosphoreszierender Briefpapiere, Fensterumschläge, Firmenaufdrucke oder Ansichtskarten auftraten. In der Tat steht oder fällt das ganze System der Abtastung nach dem Lumineszenzverfahren mit dem gehäuften Vorkommen störender Leuchterscheinungen. Wir prüften daher eine grosse Zahl Briefumschläge, Papiere, Aufdrucke und Ansichtskarten auf Phosphoreszenzerscheinungen. Dabei ergab sich, dass eine erhebliche Phosphoreszenz nur beim Bestrahlen der Prüfobjekte mit kurzwelligem UV-Licht (254 nm) auftritt. Im UV-Licht von 360 nm, das für den praktischen Betrieb allein in Frage kommt, traten schwächere Phosphoreszenzerscheinungen zutage. In der folgenden Zusammenstellung sind die höchsten gefundenen Werte angegeben:

SBB-Briefumschlag	0,3 V
Luftpostumschlag-Fenster mit verschiedenen Papiereinlagen	0,5 V
Deutsches Lichtpauspapier	1,8 V
Gummierung von Briefumschlag PTT 127.01	3,2 V
Gummierung von Telegramm LX 21	2 V
Schreibpapier mit starkem optischem Auf- heller	0,2 V

Diesen Angaben ist noch beizufügen, dass zum Beispiel die Gummierung der Briefumschläge keine Gefahr darstellt, da der Klebstoff von der Verschlussklappe des Briefes verdeckt wird. Sollte aber bei allzu reichlichem Anfeuchten der Gummierung doch solcher Klebstoff auf die Briefoberfläche gelangen, so sind nach unseren Versuchen nicht über etwa 0,5 V hinausgehende Signale zu erwarten. Als die am stärksten phosphoreszierende Substanz in Klebstoffen erwies sich das Dextrin. Das Lichtpauspapier dürfte ebenfalls zu keinen Störungen Anlass geben, da solche Papiere stets verpackt der Post übergeben werden.

Setzt man nun nach unseren bisherigen Erfahrungen die höchste zu erwartende Störspannung auf 1 V an, so darf, wenn man noch eine Sicherheitsmarge von 1 V dazu nimmt, das schwächste Nutzsignal der Briefmarken nicht weniger als 2 V betragen. Wie wir aber gesehen haben, ist diese Forderung von allen Probemarken erfüllt worden.

Wir möchten hier noch ergänzen, dass wir bei der Durchsicht von Briefumschlägen und Ansichtskarten unter der UV-Lampe (366 nm) vielfach starke

gèrent une étroite collaboration entre les intéressés, c'est-à-dire la maison Telefunken à Constance, l'imprimerie des timbres-poste et la division des recherches et des essais des PTT, à Berne. Les essais d'exploration avec les épreuves de timbres-poste ont aussi porté sur des possibilités de dérangement. Il serait trop long de décrire ici tous ces essais. Nous nous bornons à en récapituler les principaux résultats.

En imprimant la vignette du timbre sur le papier ayant subi la préparation voulue, on recouvre plus ou moins de couleur une partie de la surface phosphorescente. Il en résulte une diminution de la radiation, ce qui obligea à contrôler celle-ci sur diverses vignettes de timbres. La largeur du timbre, le mode d'impression et la couleur de la vignette influencent aussi sur l'intensité des signaux. La prise en considération de toutes ces variantes donna, pour les épreuves de timbres en taille-douce, des signaux de 5 à 8,5 volts (selon la densité de l'impression et la largeur du timbre). Pour les épreuves en héliogravure, les chiffres sont un peu plus bas, soit de 3,5 à 8,1 volts même pour les vignettes plus larges. Pour la même vignette et la même largeur, les différentes couleurs ont donné les résultats suivants:

violet	4 volts
bleu	6,4 volts
vert	7,4 volts
orange	8 volts

Les timbres violets ont donné les signaux les plus faibles (3,5 et 4 volts), mais même ceux-ci étaient encore utilisables. D'ailleurs, la couleur violette ne sert que pour les timbres des hautes valeurs de taxe, employés pour les colis et non pour les objets de correspondance.

Un problème important a été soulevé par les dérangements imputables aux papiers à lettres, panneaux transparents, impressions de raisons sociales ou cartes illustrées phosphorescents. En effet, une accumulation de phénomènes lumineux perturbateurs met en question tout le système d'exploration par luminescence. Nous avons donc examiné à cet égard un grand nombre d'enveloppes, de papiers, d'impressions et de cartes illustrées. Les essais ont révélé que ces objets ne deviennent sensiblement phosphorescents que s'ils sont exposés à une lumière ultra-violette à ondes courtes (254 nm). Avec la lumière UV de 366 nm, qui entre seule en considération dans la pratique, les phénomènes de phosphorescence furent plus faibles. Le tableau ci-après donne un aperçu des maximums atteints:

	Volts
Enveloppe des CFF	0,3
Enveloppe à panneau transparent pour lettre- avion contenant diverses pièces	0,5
Papier héliographique allemand	1,8
Gommage de l'enveloppe PTT 127.01	3,2
Gommage des télégrammes LX 21	2
Papier à écrire avec forte couche lumineuse in- corporée	0,2

Fluoreszenzerscheinungen in den verschiedensten Spektralfarben angetroffen haben. Hier sind somit für die Abtastung fluoreszierender Briefmarken unangenehme Störquellen vorhanden.

8. Schlussbetrachtungen

Unsere Ausführungen haben dargelegt, dass das Prinzip der Phosphoreszenzabtastung eine zuverlässige Markenerkennung erlaubt. Störungsmöglichkeiten sind bei diesem System geringer als bei der

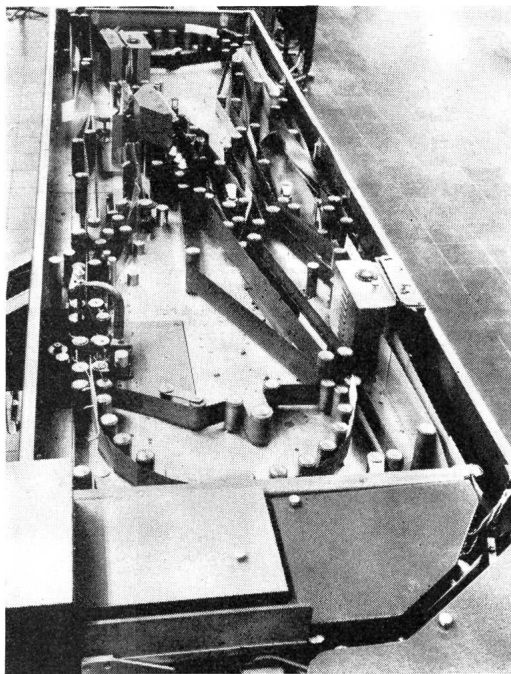


Fig. 9. Aufstellmaschine der Firma Telefunken
Machine à redresser de la maison Telefunken
(Werkphoto)

Fluoreszenzabtastung. Der von uns verwendete Phosphor besitzt alle gewünschten Eigenschaften bezüglich Leuchtstärke, Korngrösse, Beständigkeit und Ungiftigkeit. Das von der Firma Telefunken entwickelte Abtastsystem soll nun in die für die schweizerischen Postbetriebe bereits bestellte Aufstellmaschine eingebaut werden. *Figur 9* zeigt diese Einrichtung.

Phosphoreszierende Zeichen können auch für Codierungszwecke verwendet werden.

Nous relevons encore que le gommage des enveloppes, par exemple, ne constitue pas une entrave, la colle étant recouverte par la patte de la lettre. Toutefois, lorsqu'un peu de cette colle se répand sur la lettre en raison d'une humidification trop copieuse, les signaux provoqués n'excèdent pas 0,5 volt selon nos essais. La dextrine s'est révélée l'adhésif le plus phosphorescent. Le papier héliographique étant toujours expédié sous emballage, il ne devrait pas non plus donner lieu à des dérangements.

Si l'on estime à 1 volt, selon nos expériences, la plus haute tension perturbatrice probable et que l'on prenne encore une marge de sécurité de 1 volt, le signal utile minimum du timbre-poste ne doit pas être inférieur à 2 volts. Comme nous l'avons vu, ce minimum a été atteint par toutes les épreuves de timbres.

Ajoutons qu'en examinant des enveloppes et des cartes illustrées sous la lampe UV (366 nm), nous avons souvent observé des phénomènes de fluorescence dans les couleurs les plus diverses du spectre. Il y aurait donc là de graves sources de perturbations pour l'exploration de timbres fluorescents.

8. Considérations finales

Il ressort de notre exposé que le principe de l'exploration par phosphorescence permet une détection sûre du timbre-poste. Les possibilités de dérangements sont moins grandes dans ce système que dans l'exploration par fluorescence. Le produit phosphorescent employé par nous possède toutes les propriétés requises concernant la luminosité, la granulation, la stabilité et l'innocuité. Le système d'exploration conçu par la maison Telefunken doit maintenant être incorporé dans la machine à redresser déjà commandée par l'entreprise des PTT suisses. La *figure 9* montre cette installation.

Des signes phosphorescents peuvent aussi servir au codage des objets de correspondance.