

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C09J 7/02(11) 공개번호 특2001-0043045
(43) 공개일자 2001년05월25일

(21) 출원번호 10-2000-7011911
 (22) 출원일자 2000년 10월 26일
 번역문제출일자 2000년 10월 26일
 (86) 국제출원번호 PCT/US1999/03695 (87) 국제공개번호 WO 1999/55791
 (86) 국제출원출원일자 1999년 02월 19일 (87) 국제공개일자 1999년 11월 04일
 (81) 지정국 AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나 감
 비아 짐바브웨
 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐
 스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄
 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스
 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투
 칼 스웨덴 핀란드 사이프러스
 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카
 메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비쓰
 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이
 잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나
 다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드
 영국 그루지야 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한
 민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니
 아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라
 위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투
 르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스
 탄 베트남 폴란드 포르투칼 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르
 가나 감비아 시에라리온 유고슬라비아 짐바브웨 크로아티아 인도 인
 도네시아 그레나다

(30) 우선권주장 09/067,250 1998년 04월 27일 미국(US)
 (71) 출원인 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캄파니 스프레이그 로버트 월터
 미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터
 (72) 발명자 중디에터
 미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴, 피.오. 박스 33427
 루드빅풀린이
 미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴, 피.오. 박스 33427
 (74) 대리인 김태홍, 김승호, 김진희

심사청구 : 없음(54) 재사용 가능한 기재를 위한 탬퍼링 표시 물품**요약**

본 발명은 (a) 감압 접착제 필름 또는 감압 접착제가 코팅된 테이프를 신축시켜 응집 파괴를 일으키지 않고도 기재면(자동차의 바람막이 유리)으로부터 제거될 수 있는 감압 접착제 필름 또는 감압 접착제 코팅된 테이프 및,

(b) 기재면으로부터 탬퍼링 표시 물품을 제거하고자 할 경우 응집 또는 총간 파괴를 나타내는 1 종 이상의 손상 가능 층을 포함하는 탬퍼링 표시 물품에 관한 것이다. 또한, 본 발명의 물품은 고가의 비일회용 기재로의 적용에도 특히 유용하며, 이들 기재로부터 기재 손상을 일으키지 않고도 제거될 수 있다.

대표도**도1****명세서****기술분야**

본 발명은 감압 접착제가 코팅된 탬퍼링(tamper) 표시 물품에 관한 것이다.

배경기술

라벨 및 스티커와 같이 각종 감압 접착제가 코팅된 물품은 탬퍼링을 알리는 가시적 입증을 제공하기 위해 개발되어 왔다. 일반적으로, 이러한 물품은 기재면상에 탬퍼링을 나타내는 강력 접착된 잔류 표시를 남기도록 설계되어 왔다. 이러한 물품 및/또는 이들의 잔류물은 용제 및/또는 기계적 굵음을 의해서만 제거될 수 있는데, 이러한 조작은 기재면을 손상시킬 수가 있다.

그래서, 당분야에서는, 고가의 기재(즉, 자동차 바람막이 유리와 같이 일회용이 아닌 재사용 가능한 기재)의 경우, 제거시에 어떠한 잔류물도 남기지 않거나 또는 용제 또는 기계적 굵음을 이용하지 않고도 제거할 수 있는 잔류물을 제공하나, 기재로부터 제거하고자 할 경우에는 탬퍼링의 영구한 증거를 표시하는 물품에 대한 수요가 존재한다. 이러한 물품은 정상의 사용 조건하에서는 접착 상태를 유지할 수 있을 정도로 기재에 대해 충분히 높은 접착력을 갖지만, 예를 들면 다른 자동차에 사용할 수 없도록 탬퍼링에 관한 충분한 표시를 제공하여야만 한다.

발명의 상세한 설명

간략하게, 본 발명의 제1의 특성에서, 본 발명은 고가의, 즉 일회용이 아니거나 또는 재사용 가능한 기재에 사용하기 위한 탬퍼링을 표시하는 물품에 관한 것이다. 이러한 물품은 (a) 감압 접착제 필름 또는 감압 접착제가 코팅된 테이프를 신축시키므로써 기재면(예, 자동차 바람막이 유리)으로부터의 응집 파괴를 나타내 않고도 제거할 수 있는 감압 접착제 필름 또는 감압 접착제 코팅된 테이프, (b) 기재면으로부터 물품을 제거하고자 할 경우 응집 또는 층간 파괴를 나타내는 1 종 이상의 손상 가능한 층을 포함한다. 성분 (b)는 인디시아 및/또는 헐로그래픽층을 포함하며, 성분 (a)는 기재면에 대해 약 45°의 각도로 신축시켜 제거될 수 있는 감압 접착제 필름 또는 감압 접착제 코팅된 테이프를 포함한다. 또한, 이러한 물품은 재귀반사층을 더 포함하는 것이 바람직하다.

본 발명 물품의 탬퍼링 표시의 특징은 손상 가능한 층, 예를 들면 완전 또는 일부분의 파괴가 가능하거나 또는 변형이 비가역적인 층을 훈입하므로써 얻을 수 있는 것이다. 이러한 층(성분 (b))의 응집 강도는 성분 (a)와 기재 사이의 접착 강도보다 적으며, 이러한 접착 강도는 성분 (a)의 응집 강도보다 적다. 그래서, 이러한 물품은 정상의 사용 조건하에서는 기재면에 지속적으로 결합된 채 잔존하게 된다. 그러나, 기재로부터 물품을 강한 힘으로 제거하고자 할 경우에는 성분 (b)의 응집 파괴 또는 층간 파괴가 발생하여 성분 (a)와 성분 (b)의 분리가 수반된다. 성분 (a)는 실질적으로 손상되지 않은 채 유지되며 기재면에 결합된 채로 잔존한다. 그리하여 이러한 물품은 탬퍼링을 표시하기에 충분하여 다른 기재에 사용할 수가 없게 된다.

본 발명의 탬퍼링 표시 물품이 각종의 기재에 사용될 수는 있으나, 이는 특히 1회 사용의 일회용 기재가 아니라 연속적으로 또는 반복하여 사용할 것이 요구되는 고가의 기재에 사용하는 것이 유용하다. 기재로부터 물품을 제거하고자 할 경우 이의 탬퍼링 표시 특성이 활성되나, 이러한 특성의 활성화후에도 기재상에 잔존하는 물품의 일부 화학약품(예, 유기 용제) 또는 기계적 기구(예, 칼 또는 스크레이퍼)를 사용하지 않고도 손쉽게 그리고 완전히 제거할 수 있다. 그리하여 종래 기술의 문제점이 되었던 기재 손상을 방지할 수가 있게 되었다. 그러므로, 이러한 물품은 자동차 유리, 범퍼 또는 면허판을 위한 보안 라벨로서; 서류 가방, 컴퓨터 디스크 드라이브, 문 및 서류 정리용 캐비넷을 위한 폐쇄 실링으로서; 신분증 또는 기타의 서류의 보안 라벨로서 유용하다.

또다른 특징으로서, 본 발명은 본 발명의 탬퍼링 표시 물품을 포함하는 기재를 제공하고자 한다.

도면의 간단한 설명

본 발명의 이와 같은 특징, 특성 및 잇점 및 기타의 것들은 이하의 명세서, 하기의 청구의 범위 및 첨부된 도면을 참조하여 더 잘 이해할 수 있을 것이다.

도 1 및 도 2는 본 발명의 탬퍼링 표시 물품의 2 가지의 구체예의 단면도를 도시한다.

도 3은 기재에 도포후, 차후에 기재로부터 제거하고자 할 경우 도 2의 구체예의 탬퍼링 표시 특성을 활성화시키는 구체예의 단면을 도시한다.

이들 도면은 이상적으로 도시된 것으로서, 배율에 맞추어서 도시한 것이 아니며, 이는 단지 비제한적인 예시용으로 사용한 것으로 이해한다.

참조 번호

10 탬퍼링 표시 물품

20, 40 감압 접착제(들)

30 담체

50,55 손상 가능한 층

60 패턴 형성 박리 코팅

70 프라이머

80 재귀반사층

90 기재

성분 (a): 강압 접착제 필름 또는 테이프

본 발명의 탬퍼링 표시 물품의 성분 (a)은 첨부한 도면을 참조하면 더 잘 이해될 것이며, 여기에서 도 1 및 도 2에는 본 발명의 물품(10)의 구체예가 도시되어 있고 이 구체예에서는 양면 코팅 테이프가 물품의 성분 (b)로서 작용한다. 양면 코팅 테이프는 이의 제1의 주요면의 적어도 일부분 상에 강압 접착제(20)를 포함하는 캐리어(30) 및 이의 제2의 주요면의 적어도 일부분 상에 강압 접착제(40)를 포함한다. 강압 접착제(PSA)(20 및 40)는 기재 및 성분 (b)의 성질에 따라서 조성을 중에서 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 적어도 일부의 구체예의 경우, PSA는 성분 (a) 및 성분 (b) 사이의 결합보다 접착 강도가 더 큰, 기재에 대한 결합을 제공하도록 선택되는 것이 바람직하다. 또는, PSA 필름(또는 성분 (b)에 접착될 수 있는 캐리어를 포함하는 단면 코팅된 PSA 테이프)를 성분 (a)로서의 양면 코팅 테이프 대신에 사용할 수도 있으나, 단, 필름(또는 단면 코팅된 테이프)는 특정 용도의 경우 충분한 접착 강도를 제공하도록 설계되어야 한다.

본 발명의 물품을 제조하는데 사용하기에 적절한 PSA 코팅된 테이프 및 PSA 필름은 신축에 의해 기재면으로부터 응집 파괴를 일으키지 않고도 제거할 수 있는 것이다. 이러한 PSA의 예로는 아크릴 PSA, 블록 공중합체 PSA, 고무 수지 PSA, 폴리(α -올레핀) PSA 및 실리콘 PSA 등이 유용하며, 이들은 정상의 사용 조건하에서 견딜 수 있는 결합을 제공하도록 선택된 기재에 대해 충분한 접착력을 지니며, 신축에 의해 기재로부터 깨끗하게 제거되도록 하기 위해 충분한 신축력 및 응집 강도(단독으로 및/또는 캐리어와의 조합으로)를 지닌다. 아크릴 PSA 및 실리콘 PSA는 이들이 바람직하게는 광투과성을 지니고, 더욱 바람직하게는 투명하기 때문에 바람직하며, 아크릴 PSA가 더욱 바람직하다.

PSA층(들)은 특정한 용도에 따라 접착부여 수지, 가소제, 산화방지제, 충전제와 같은 첨가제 1 종 이상 및 기타의 통상의 첨가제를 포함할 수 있다.

PSA에 적절한 캐리어의 예로는 탄성 및 비탄성 중합체 필름, 바람직하게는 광투과성 필름, 더욱 바람직하게는 투명 필름 등이 있으며, 이들은 테이프를 손으로 신축시켜 기재면으로부터 테이프를 제거할 수 있는 충분한 신축력(손으로 신축시키기에 적절한 Young의 탄성율) 및 인장 강도를 갖는다. 중합체 필름의 적절한 예로는 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리부틸렌; 비닐 중합체, 예컨대 폴리(염화비닐) 및 폴리(비닐 아세테이트); 아크릴 중합체, 실리콘 중합체; 천연 또는 합성 고무; 폴리우레탄; 및 이들의 혼합물 등이 있다. 공중합체, 예컨대 에틸렌/메타크릴레이트, 에틸렌/비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌, 에틸렌/프로필렌 및 블록 공중합체(예, 스티렌-이소프렌-스티렌 (SIS) 또는 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌(SEBS))이 사용될 수 있다. 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 및 블록 공중합체가 바람직하며, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌 및 SIS 및 SEBS 블록 공중합체가 더욱 바람직하다. 선형 저밀도 폴리에틸렌이 가장 바람직하다.

필요할 경우, PSA에 대한 접착력을 증가시키도록 캐리어를 처리할 수 있거나 또는 이의 조성을 개질시킬 수도 있다. 예를 들면, 캐리어는 코로나 처리 또는 전자 비임 처리할 수 있거나 또는 접착력 측진 조성을 코팅할 수 있거나 또는 캐리어는 첨가된 접착력 측진 화합물 또는 화학기를 함유할 수도 있다. 또한, 캐리어는 충전제, 접착부여제 또는 가소제와 같은 기타 유형의 첨가제를 함유할 수도 있다.

성분 (a)로서 사용하기에 바람직한 PSA 코팅된 테이프 및 PSA 필름은 기재면으로부터 실질적으로 평행한 방향으로 신축시키므로써 기재로부터 깨끗하게 제거될 수 있는 것들이다. 이러한 테이프 및 필름은 DE 제 3,331,016호(Beiersdorf AG), 미국 특허 제4,024,312호(Korpman) 및 미국 특허 제5,516,581호(Kreckel et al.)에 기재되어 있다. DE 제 3,331,016호에는 접착 부여된 블록 공중합체 PSA를 포함하고, 신축시에 감소되는 접착력, 접착 강도보다 큰 응집력을 갖고, 고 탄성, 저 소성을 나타내고, 제거력:파단력의 비가 1:2 이상인 접착제 필름이 개시되어 있다. 미국 특허 제4,024,312호에는 고무 수지 PSA 또는 접착 부여된 블록 공중합체 PSA 및 고 신축성과 탄성을 갖는 블록 공중합체 캐리어를 포함하는 테이프가 기재되어 있으며, 이는 파단시의 종방향 신축율이 약 200% 이상이고, 50% 고무 탄성율이 약 2,000 lb/in² (13.8 N/mm²)이다.

성분 (a)로서 사용하기에 바람직한 테이프는 미국 특허 제5,516,581호에 기재되어 있는 착탈가능한 접착제 테이프이다. 이러한 테이프는 신축력이 크고, 실질적으로 비탄성인 캐리어 및 PSA층을 포함한다. 캐리어는 기재면으로부터 테이프의 제거 동안 캐리어가 파단되지 않을 정도로 충분히 높은 파단시 인장 강도를 갖는다[예, 바람직하게는 파단시 인장 강도 약 4,300 lb/in² (psi) (29.6 N/mm²) 이상, 더욱 바람직하게는 파단시 인장 강도 약 5,300 psi (36.5 N/mm²) 이상, 가장 바람직하게는 파단시 인장 강도 약 6,300 psi (43.4 N/mm²) 이상]. 또한, 캐리어는 파단시 종방향 신축율이 약 50~약 1,200%, 바람직하게는 약 150~약 700%, 더욱 바람직하게는 약 350~약 700%이고, 신축후 탄성 회복율이 약 50% 미만, 바람직하게는 약 30% 미만, 더욱 바람직하게는 약 20% 미만이고, Young의 탄성율은 약 2,500 psi (17.2 N/mm²) 이상, 바람직하게는 약 3,000 psi (20.7 N/mm²) 이상, 약 72,500 psi (500 N/mm²) 미만, 바람직하게는 약 50,000 psi (345 N/mm²) 미만, 더욱 바람직하게는 약 5,000~약 30,000 psi (약 34.5~약 207 N/mm²)이다. PSA는 신축력이 높은 것이 바람직하고, 신축 동안 캐리어로부터 분리되지 않으며, 임의의 적절한 기재에 대한 접착력보다 큰 응집력을 갖는다. 기재에 도포된 후, 접착제 테이프는 강력하게 접착되지만, 바람직하게는 기재면에 대해 약 45° 각도로, 더욱 바람직하게는 거의 평행 방향으로, 예를 들면 약 35° 미만, 바람직하게는 약 30° 미만, 더욱 바람직하게는 약 10° 미만의 방향으로 단순히 이를 신축시키므로써 기재를 손상시키지 않고도 쉽게 제거할 수가 있다.

성분 (b): 손상 가능 층(들)

본 발명의 탬퍼링 표시 물품의 성분 (b)은 첨부된 도면을 참고하면 더 잘 이해될 수 있을 것이며, 여기서 도 1 및 도 2는 1 이상의 손상 가능 층을 포함하는 성분 (b)가 강압 접착제(40)와의 접촉을 통해 성분 (a)에 부착되는 물품(10)의 구체예를 도시한다. 도 1의 구체예에서, 손상 가능 층(50)(패턴이 형성된 박리 코팅을 임의로 포함하는 종이층)은 성분 (b)으로서 작용한다. 도 2에는 본 발명의 물품(10)의 바람직

한 구체예가 도시되어 있으며, 여기서 손상 가능 층(50)(잉크를 포함하는 인디시아) 및 층(55)(홀로그래픽 필름)은 함께 성분 (b)을 구성한다.

일반적으로, 손상 가능 층은 응집 강도가 제한적이며, 이는 다층 물품에서 가장 약한 층에 해당한다. 그래서, 기재로부터 물품을 제거하고자 할 경우 물품의 소정의 파괴점이 된다. 손상 가능 층은 탱퍼링 동안 파단되는 취성 재료[예, EP 제253,089호(LGZ Landis & Gyr Zug AG), EP 제328,086호(어메리칸 뱅크 노트 홀로그래픽스, 인코포레이티드), EP 제401,466호(Landis & Gyr Betriebs AG) 및 미국 특허 제4,856,857호(Takeuchi et al.) 또는, 임의로 세라믹 미소체를 포함하는 아크릴 수지]; 종이(예, 도 1에 기재되어 있음, 여기서 종이의 내부 강도 및 두께는 종이층이 물품 제거시에 중간 파괴를 나타내도록 선택함); 전사 공정 및 직인쇄 공정, 예컨대 열전사 인쇄, 잉크 제트 인쇄, 레이저 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄, 그라비아 인쇄 및 스크린 인쇄 등과 같은 임의의 다양한 기법에 의해 내부층에 부착된 인디시아(예, 도 2에 제시되어 있는 바와 같이 잉크를 포함함); 완전 또는 부분적으로 파괴가능하거나 또는 물품 제거시에 비가 역적으로 변형될 수 있는 임의의 기타유형의 층을 포함할 수 있다. 이러한 층은 핫 멜트 접착제, 감압 접착제 및/또는 비가역적 변형 가능한 중합체 필름을 포함할 수 있다. 손상 가능 층은 광 투과성인 것이 바람직하고, 투명한 것이 더욱 바람직하다.

본 발명의 물품은 손상 가능 층으로서 홀로그래픽 필름을 포함하는 것이 바람직하고, 예를 들면 구조화된 하부층 및 임의의 반사 하부층을 포함하는 것이다. 구조화된 하부층은 미국 특허 제4,856,857호(Takeuchi et al.)에 기재된 바와 같이 당업자에게 주지되어 있는 다수의 기법에 의해 형성될 수 있다. 이는 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA), 니트로셀룰로스 및 폴리스티렌과 같은 재료로 구성될 수 있다. 구조화된 하부층은 광을 반사하는 로고 또는 패턴의 형태로 홀로그래픽 또는 회절 격자 영상의 미소구조화된 릴리이프 패턴을 포함할 수 있다. 한 구체예에서, 엠보싱 처리된 미소구조화된 하부층은, 구조화된 하부층이 미소구조화된 릴리이프 패턴을 갖는 비변형가능한 엠보싱판으로 형성된 재료를 접촉시키고, 열 및 압력을 가함으로써 형성될 수 있다. 또는 구조화된 하부층은 임의의 기타의 적절한 기법, 예컨대 조사 경화에 의해 형성될 수 있으며, 이는 우레탄, 에폭시, 폴리에스테르 및 아크릴 단량체 및 올리고머와 같은 재료로 이루어질 수 있으며, 이들은 광개시제와 함께 제제화되고, 미소구조화된 릴리이프 패턴을 갖는 비변형성 기구상에 캐스팅 처리된 후, 조사 경화된다.

임의의 반사 하부층은 엠보싱 가공 전후에 구조화된 하부층상에 코팅될 수 있다. 반사 하부층은 구조화된 하부층보다 굴절율이 높은 것이 바람직하다. 바람직한 구체예에서, 반사 하부층은 실질적으로 투명하고 무색이다. 반사 하부층 재료의 적절하고도 비제한적인 예로는 삼산화비스무트, 황화아연, 이산화티탄 및 산화지르코늄 등이 있으며, 이들은 미국 특허 제4,856,857호(Takeuchi et al.)에 기재되어 있다. 또한, 얇은 알루미늄 또는 은 또는 패턴 형성된 반사체와 같이 덜 투명한 소재를 사용할 수도 있다. 반사 하부층은 구조화된 하부층과 반사 하부층 사이의 굴절율 차로 인해서 구조화된 하부층을 통한 광의 반사를 증가시킨다. 그리하여, 반사 하부층이 구조화된 하부층상에 코팅되고, 필요할 경우, 접착제 또는 접착력 증진 프라이머가 구조화된 패턴의 가시도를 저감시키지 않고도 구조화된 하부층에 직접 도포될 수 있는 경우, 구조화된 홀로그래픽 패턴은 육안으로도 쉽게 볼 수 있게 된다.

본 발명의 물품은 도 2에 도시된 바와 같이 1 이상의 손상 가능 층을 포함할 수 있으며, 여기서 인디시아 및 홀로그래픽 필름은 모두 사용되며, 감압 접착제(40)는 낮은 응집 강도를 얻도록 선택될 경우 손상 가능 층으로서 작용할 수 있다. 본 발명의 물품과 같은 다층 물품의 파괴 패턴은 복잡하며, 다양한 변수, 예컨대 각종 층의 탄성도 및 취성도, 사용된 소재의 인장 강도, 인접층 사이의 접착력, 층의 두께 및 임의의 불연속 층의 패턴 뿐 아니라, 제거 방향, 각도, 힘 및, 제거시의 온도 및 속도에 따라 결정된다. 몇몇의 경우에 있어서, 기재로부터 물품을 제거하므로써 물품의 미리 선택된 손상 가능성 층(들) 이외의 포인트에서 파괴가 일어날 수 있다.

그러나, 물품의 손상 가능성 층(들)은 일반적으로 파괴되며, 그리하여 탱퍼링을 영구히 표시하게 된다. 이러한 파괴는 도 3을 참조하면 더잘 이해될 것이며, 이는 기재(90)에 도포후, 기재로부터 물품을 제거하고자 할 경우 물품의 탱퍼링을 표시하는 특성을 활성화시키게 되는 도 2의 바람직한 구체예의 단면이 도시되어 있다.

추가 성분

손상 가능성 층(50)(인디시아) 및 층(55)(홀로그래픽 필름) 이외에도, 도 2 및 도 3(바람직한 구체예)의 구체예은 패턴 형성된 박리 코팅(60), 프라이머 코팅(70) 및 재귀반사층(80)을 더 포함한다. 패턴 형성된 박리 코팅(60)(이는 당업계에 공지되어 있는 어떠한 유형의 것도 가능하며, 예를 들면, 실리콘계 조성물, 불소화 화학물질, 왁스 및 폴리비닐 알콜 등이 될 수 있으며, 임의의 공자의 패턴이 가능함) 및 프라이머 코팅(70)(이 또한 공지된 프라이머 코팅 및 처리로부터 선택될 수 있으며, 예를 들면 캐리어상에 사용하기 위한 전술한 유형의 것이 될 수 있음)은 홀로그래픽 필름(55)(인디시아(50) 포함)의 하부 재귀반사층(80)에 대한 접착력이 다소 크거나 또는 적은 부위를 제공하는 것으로 작용한다. 그래서, 기재로부터 물품을 제거하고자 할 경우, 인디시아를 포함하는 홀로그래픽 필름은 파단되며, 필름 및 인디시아의 일부분은 성분 (a)(감압 접착제(40)에 결합됨)와 함께 잔존하며, 다른 부분은 재귀반사층(80)에 결합된 채로 잔존한다. 성분 (a) 및 재귀반사층 각각과 함께 잔존하는 부분들의 상대적 크기 및 간격은 당업자에게 주지되어 있는 바와 같이 패턴(패턴 형성된 박리 코팅의 패턴)의 특성 및 표면 도포도에 따라 달라질 수 있다.

도 2 및 도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명의 바람직한 구체예은 재귀반사층(80)을 포함하며, 바람직하게는 마립자 또는 입방형 코너 부재를 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들면 미국 특허 제2,407,680호(Palmquist et al.)에 기재된 바와 같이 재귀반사층은 예를 들면 폴리비닐 부티랄 또는 폴리에스테르를 포함하는 이격 수지층에 코팅된 유리 미소체의 밀폐 단층을 포함할 수 있다. 이격 수지는 미소체에 따라 형태를 이룬다. 반사체 하부층은 이격 수지의 하부에 위치하며, 은, 알루미늄, 크롬, 니켈 또는 마그네슘과 같은 불투명 소재 또는, 황화아연과 같은 투명 고글질 반사체 소재 또는 미국 특허 제3,700,305호(Bingham)에 기재된 바와 같은 다층 반사체를 포함할 수 있다. 그래서, 재귀반사층에 입사된 광은 이격 수지를 통해 유리 미소체에 의해 집점되고, 이격 수지 및 유리 미소체를 통해 반사체 하부층의 이면에 의해 관찰자에게 반사된다. 재귀반사층은 이면 하부층을 더 포함할 수 있으며, 이는 반사체 하부층으로의

접착을 높기 위해 열 활성화 또는 강압 접착제를 임의로 포함할 수 있다.

또한, 임의의 비이드본드 하부층이 제공될 수 있다. 이러한 구체에에서, 유리 미소체는 비이드본드 하부층에 코팅될 수 있으며, 그후 이격 수지는 유리 미소체상에 코팅될 수 있다. 비이드본드 하부층은 재귀반사층에 법선광으로는 색채 외관을, 재귀반사광으로는 은과 같은 상이한 색채 외관을 제공하는 착색 안료(블랙 안료 포함)를 함유할 수 있다. 이는 미국 특허 제2,407,680호(Palmquist et al.)에 추가로 기재되어 있다. 이러한 미소체의 이면은 임의의 보호 또는 실링 소재로 보호될 수 있다.

또다른 재귀반사층(80)은 유리 미소체 및 수지 대신에, 다수의 입방형 코너 재귀반사 부재를 포함한다. 입방형 코너 부재는, 엠보싱 처리된 입방형 코너 부재의 경우 비닐, 폴리카보네이트 또는 아크릴과 같은 소재로 이루어지거나 또는 방사 경화된 입방형 코너 부재의 경우 우레탄, 에폭시, 폴리에스테르 및 아크릴 올리고머 및 단량체와 같은 소재로 이루어질 수 있다. 입방형 코너 부재는 통상적으로 표면적이 약 $1.9 \times 10^{-3} \text{ mm}^2 \sim 0.1 \text{ mm}^2$ 인 면 3개가 서로 수직을 이룬다. 입방형 코너 재귀반사 부재는 적절한 온도 및 압력하에서 시이트 소재로 종형에 의해 엠보싱 가공될 수 있다. 또한, 부재는 종형 상에 방사 경화성 수지를 코팅시키고, 이를 충분한 압력하에서 오버레이 필름을 적층시키고, 방사 경화에 의해 수지를 고화시키므로써 생성될 수 있다.

입방형 코너 재귀반사 부재는 임의로 반사 코팅을 포함할 수 있으며, 이는 미소체 재귀반사 소재에 대해 상기에 기재된 것과 동일한 소재로 이루어질 수 있으며, 통상적으로 입방형 코너의 이면상에 도포된다. 실런트 필름 또는 접착제층은 반사 코팅상에 도포되어도 재귀반사성을 유지할 수 있다. 또한, 입방형 코너 재귀반사 부재는 반사 코팅 없이도 사용할 수 있다.

훌로그래픽 필름 및 재귀반사층은 타이층에 의해 함께 결합될 수 있다. 이와 같은 타이층에 적절한 소재로는 코팅으로서 또는 필름으로서, 예컨대 우레탄, 올레핀, 비닐 및 아크릴과 같은 접착제 또는 프라이머(예, 도 2 및 도 3의 프라이머 코팅(70)) 등이 있다. 타이층은 임의의 적절한 두께를 지닐 수 있으며, 이는 이들 층을 모두 결합시키기 이전에 훌로그래픽 필름에 또는 재귀반사층 또는 둘다에 도포할 수 있다.

타이층은 열수축성 소재로 제조될 수 있으며, 이는 열을 가함으로써 탬퍼링을 방지할 수 있는데, 이는 충분한 열이 열수축성 층을 변형시키기 때문이다. 폴리올레핀 필름은 열수축성 타이층에 있어서 우수한 소재이다.

임의의 패턴 형성된 코팅층(예, 도 2 및 도 3의 패턴 형성된 박리 코팅(60))은 접착력을 증가시키거나 또는 감소시킬 수 있으며, 이는 훌로그래픽 또는 재귀반사층의 계면에 제공될 수 있다. 패턴 형성된 층의 유용한 용도로는, 이러한 층이 인쇄된 인디시아를 갖는 층 또는 1 이상의 훌로그래픽 엠블렘 배치물에 이웃하게 사용된다(예, 도 2 및 도 3의 훌로그래픽 필름(55)). 물품을 패턴 형성된 코팅층에서 층간박리시킬 경우, 인디시아 또는 엠블렘(들)의 부분은 각각의 층간박리된 부분에 결합된 채로 잔존하게 된다.

임의의 인디시아 패턴은 전술한 패턴 형성된 코팅층과 동일한 부위에 도포될 수 있거나 또는 구조물내의 다른 부위에서 도포될 수 있다. 인디시아 패턴 또는 로고는 착색 잉크, 진주광 잉크 또는 자외선광하에 볼 수 있는 잉크로 인쇄되는 것이 바람직하거나 또는, 패턴에 토너 또는 안료를 사용하여 영상을 형성한다. 이러한 착색 인디시아는 착색된 비이드본드를 포함하는 재귀반사층의 전면부의 상부의 특정 위치에 인쇄될 경우에 특히 유용하다. 법선광에서, 착색된(바람직하게는 흑색인) 비이드본드는 착색된 인디시아를 차폐시키며, 통상적으로 훌로그램만이 보이게 되는데, 이는 훌로그램이 착색된 인디시아의 시감도를 저감시키기 때문이다. 그러나, 재귀반사광 조건하에서, 착색된 인디시아는 은색인 것이 바람직한 배경색으로부터 밝게 보일 수 있으며, 훌로그램은 더이상 보이지 않게 된다. 광각 또는 협각 인디시아는 미국 특허 제4,688,894호(Hockert) 및 동제4,200,875호(Galanos)에 일반적으로 기재된 레이저 영상 형성 기법에 의해 미소체 재귀반사층에 영상을 형성할 수 있다. 통상적으로 이러한 방법을 사용하여 불투명 반사체를 포함하는 밀폐 미소체 재귀반사 소재에 영상을 형성하고자 할 경우, 인디시아는 법선광 및 재귀반사광 모두에서 보이게 된다. 또한, 본 발명은 인디시아가 법선광에서는 보이지 않으나, 재귀반사광하에서만 보이게 되는 투명 반사체를 포함하는 폐쇄 미소체 재귀반사 소재를 사용하는 것을 포함한다. 그리하여 인디시아는 재귀반사광 조건하에서 조망될 때까지 차폐된다.

예를 들면, 자동차 바람막이 유리의 내면에 도포하기 위한 물질을 얻고자 할 경우, 성분 (a) 및 성분 (b) 이외에 사용된 성분은 특히 자동차의 외부로부터 보여야만 하는 인디시아를 포함하는 후부층 또는 후부 재귀반사층과 함께 사용할 경우, 광투과성(바람직하게는 투명)인 것이 바람직하다. 1 종 이상의 감열성, 즉 열가소성 성분을 이들 물품에 사용하는 경우, 성분(들)은 접착력 촉진 프라이머의 연속 코팅 및 패턴 형성된 박리 코팅 모두와 함께 조합하여 사용되는 것이 바람직하다.

필요할 경우, 본 발명의 탬퍼링 표시 물품은 예를 들면 PSA층(20)을 보호하기 위해 1 종 이상의 라이너를 더 포함할 수도 있다. 이러한 라이너는 당업계에 공지된 소재, 예컨대 종이 또는 중합체 필름(임의로 박리 코팅을 포함하거나 또는 라이너로부터 PSA를 박리시킬 수 있는 방식으로 처리 또는 가공된)이 될 수 있다. 본 발명의 물품은 통상의 코팅, 적층 및/또는 전사 기법을 사용하여 제조될 수 있다. 다양한 성분 층의 두께는 특정 성분의 수 및 성질, 특정의 용도 및 소정의 물성 등에 따라 광범위하게 변화될 수 있다.

본 발명의 목적 및 잇점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되나, 하기의 실시예에 인용된 특정의 소재 및 이의 함량 뿐 아니라, 기타의 조건 및 세부사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 간주되어서는 안될 것이다.

실시예

시험 방법

180° 박리 접착력 시험

박리 접착력이란 시험 패널로부터 접착제가 코팅된 가요성 시이트 소재를 제거하는데 소요되는 힘을 의미

한다. 박리 접착력은 제거의 특정 각도 및 속도에서 측정된다. 하기의 실시예에서, 이와 같은 박리 접착력은 코팅된 사이트의 폭 cm 당 N의 단위(N/cm)로 기재한다. 측정된 박리 접착력은 특별한 언급이 없는 한 약 1 분의 체류 시간에서의 초기 박리 접착력을 의미한다. 이러한 초기 박리 접착력은 얻을 수 있는 숙성된 박리 접착력을 표시하는 것은 아니다.

박리 접착력(180°)은 PSTC-1 (Test Methods of the Pressure-Sensitive Tape Council, 9판, 1989, 미국 일리노이주 디어필드)에 따라 측정하였다. 접착제가 코팅된 사이트의 스트립(폭 1.27 cm)을 깨끗한 스테인레스 스틸 시험판의 수평면에 부착하고, 양면의 선형 12.7 cm가 강하게 접하도록 하였다. 2 kg의 경질 고무 률러를 사용하여 한번 통과시켜 스트립을 부착시켰다. 코팅된 스트립의 자유 단부가 거의 자체에 달도록 2회 통과시켜 제거 각도가 180° 가 되도록 하였다. 자유 단부는 접착력 시험 스케일에 부착시켰다. 스테인레스 스틸 시험판을 인장 시험 기기의 조오에 끼워서 30.5 cm/분의 일정한 속도에서 스케일로부터 판을 이동시킬 수 있도록 한다. 스케일 판독은 테이프를 유리면으로부터 박리시킬 때의 N의 단위로 기록하였다. 시험 동안 관찰된 수 범위의 평균값으로서 기록하였다.

다양한 제거각에서의 유리로부터의 박리 접착력

기타의 박리각에서 제거력을 측정할 수 있도록 장치 구조를 변경시킨 것을 제외하고는 전술한 바와 같은 박리 접착력값을 측정하였다. 유리 시험판을 다양한 구조의 인장 시험 기기의 하부 조오에 고정시켜서 코팅된 스트립의 단부를 기기의 제2의 대향 조오에 의해 잡아 당겨 가장 통상적으로 시험되는 90° 및 180° 의 박리 각도 이외의 기타의 각도에서 판으로부터 스트립을 제거하였다. 접착제가 코팅된 스트립을 판으로부터 분리하는데 소요되는 힘 및 스트립의 제거 단계 동안의 신축율을 기록하였다. 0° , 45° , 90° , 145° 및 180° 의 제거각을 평가하였다.

실시예 1

오르가노폴리실록산-폴리우레아 공중합체를 포함하는 박리 조성물의 바둑판형 패턴으로 5 cm \times 7 cm로 측정된 사진복사지 사이트의 한면을 그라비아 코팅시켰다. 오르가노폴리실록산-폴리우레아 공중합체는 오르가노실록산 디아민과 디이소시아네이트 및 디아민 연쇄연장제의 축합 반응 생성물이었으며, 이는 미국 특허 제5,214,119호 및 제5,290,615호에 기재된 바와 같이 제조하였다. 생성된 바둑판형 패턴의 단일 부재가 각 면에서 5 mm로 측정되도록 이소프로판을 용액으로부터 오르가노폴리실록산-폴리우레아를 코팅시켰다. 패턴 코팅지를 70°C 에서 1 분간 건조시켰다.

1.5 밀(38 미크론) 두께의 코로나 처리된 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 필름 사이트(영국 스컨토프에 소재하는 헌츠맨 팩케이징에서 시판하는 XMAX 312.0 LLDPE)의 양면에 감압 접착제로 코팅한 후, 이를 전술한 종이와 동일한 크기(5 cm \times 7 cm)로 절단하였다. 필름의 한면의 접착제는 이소옥틸아크릴레이트 70 중량%, 메틸 아크릴레이트 22.5 중량% 및 아크릴산 7.5 중량%의 상원공중합체를 포함하는 용제계 아크릴 감압 접착제이다. 접착제는 고유 점도가 0.70이고, 열활성화된 비스아이미드 가교제를 함유한다. [2 밀(20 미크론) 두께의 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름상의 이들 접착제의 박리 접착력을 평가하였으며, 180° 박리 접착력값은 5.6 N/cm이었다]. 나이프 코팅기를 사용하여 LLDPE 필름상에 접착제를 코팅시키고, 이를 강제 공기 오븐 내에서 건조시켜 최종 접착제 코팅 중량이 40 g/m²를 얻었다. 2 밀(50 미크론) 두께의 실리콘 코팅된 폴리에스테르 라이너를 상기 건조시킨 접착제층에 적층시켰다.

LLDPE 필름의 이면을 아크릴 감압 접착제의 유기 용액으로 코팅시켰다. 접착제 용액은 접착제 조성물 A(고형분 성분 30 중량부) 11.9 중량부:접착제 조성물 B(고형분 성분 70 중량부) 88.1 중량부의 중량비로 2 종의 접착제 조성물을 합하여 제조하였다. (또한, 이러한 접착제 용액을 나이프 코팅기를 사용하여 2 밀(50 미크론) 두께의 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름상에 코팅시켜 강제 공기 오븐 중에서의 건조 후의 최종 코팅 중량이 10 g/m², 그리고 180° 박리 접착력값이 1.4 N/cm이었다.

접착제 조성물 A는 95.5:4.5의 이소옥틸 아크릴레이트:아크릴산의 중량비의 수계 아크릴 감압 접착제를 포함하며, 이는 미국 특허 제Re.24,906호(Ulrich)의 실시예 5에 기재된 유화 중합 기법에 의해 제조된다. 중합 반응 이후, 생성된 아크릴 감압 접착제를 에멀젼으로부터 회수하고, 이를 헬탄과 프로필 알콜의 80/20의 혼합물 중에 용해시켜 25 중량%의 용액을 형성하였다.

접착제 조성물 B는 아크릴 미소체 접착제를 포함하며, 이는 미국 특허 제3,691,140호(Silver)에 기재된 바와 같이 이소옥틸 아크릴레이트 98% 및 암모늄 아크릴레이트 2%를 사용하여 생성하였다. 생성된 혼탁액으로부터 미소체를 분리하고, 이를 헬탄에 분산시켜 8 중량%의 미소체 분산액을 형성하였다.

전술한 종이의 패턴 형성된 표면을 미소체 함유 접착제를 포함하는 양면 코팅 LLDPE 필름의 한면에 적층시켜 본 발명의 탬퍼링 표시 물품의 단순 구체예를 형성하였다. 폴리에스테르 라이너를 물품으로부터 제거하고, 그리하여 생성된 노출 접착제층을 2중층 강화 안전 유리 사이트에 부착시키고, 이를 손으로 강하게 눌렀다. 15 분 경과후, 유리 기재로부터 물품을 제거하였다. 물품의 에지를 약간 들어올리고, 기재면에 대해 약 90° 방향으로 잡아당겼다. 이로 인해서 물품은 2 개의 별개의 부분으로 분할되었다. 한 부분은 기재상에 잔존하고, 다른 하나는 완전히 분리되었다.

기재에 잔존하는 부분은 제1의 접착제층, 필름, 제1의 접착제층 및, 종이로부터 충간박리된 섬유를 포함하는 부분의 바둑판형 패턴을 포함한다. 종이 섬유는 박리 코팅이 존재하지 않는 부위에서 쉽게 식별 가능하다. 완전히 분리된 부분은 패턴 형성된 박리 코팅 및 종이의 나머지 부분을 포함한다. 육안으로 검사한 바에 의하면, 종이는 바둑판형 패턴 중에서 한면에서 충간박리된 것으로 밝혀졌다.

기재상에 잔존하는 부분은 한 에지를 잡고, 이를 기재면에 대해 약 45° 의 각도로 잡아당겨 하나의 조각으로 분리되었다. 이 부분은 제거 동안 신축되었으나, 파단되지는 않았다. 기재에 대한 감압 접착제 결합은 점진적으로 그리고 깨끗하게 파단되었으며, 제거후에는 기재상에 접착제 잔류물을 남기지 않았다.

다수의 양면 코팅 LLDPE 필름을 전술한 바와 같이 생성하고, 이를 유리 시험판에 부착하였다. 각종의 제거각에서 얻은 박리 접착력값을 하기 표 1에 기재하였다.

[표 1]

제거 방향*	제거 각도 (°)	박리 접착력 (N/cm)	신축율 (%)
MD	0	9.4	472
MD	45	7.5	441
MD	90	5.9	253
CD	90	5.1	489
DD	90	5.1	406
MD	135	5.5	237
MD	180	7.9	569

* MD=필름의 종방향으로 신축시켜 제거함
CD=필름의 횡방향으로 신축시켜 제거함
DD=필름의 대각선 방향으로 신축시켜 제거함

실시예 2

반사 부재로서 유리 바이드를 포함하는 가요성 재귀반사 시이트(미국 미네소타주 세인트폴에 소재하는 3엠 캄파니에서 시판하는 상표명 Scotchlite VP5500 Reflective Sheeting으로 시판)의 후부의 비재귀반사면을 25 미크론 두께의 불투명한 백색 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름에 열적층시켜 이의 노출된 알루미늄 반사체층을 보호한다. 시이트를 이의 전면 재귀반사면을 폴리우레탄 수지(네덜란드 왈위즈크에 소재하는 제네카 레진즈에서 시판하는 상표명 Neorez R960으로 시판함)의 연속 타이층으로 코팅시켰다. 수계 수지 조성물을 그라비아 코팅으로 도포하고, 이를 80°C에서 1 분간 건조 두께가 약 4 미크론이 되도록 건조시켰다. 실시예 1에 기재된 박리 조성물의 바둑판형 패턴을 실시예 1에 기재된 바와 같은 그라비아 코팅에 의해 타이층상에 도포하였다.

그 다음, 투명한 용제계 잉크(미국 미네소타주 세인트폴에 소재하는 3엠 캄파니에서 시판하는 상표명 Scotchlite Transparent Ink 1900 (청색-자주색)으로 시판)의 연속층을 스크린 인쇄에 의해, 패턴 형성된 박리 코팅상에 도포하였다. 생성된 잉크 코팅을 40 초간 60°C에서 건조시켜 건조 두께 약 10 미크론을 얻었다.

재귀 반사 시이트, 타이층, 패턴 형성된 박리 코팅 및 잉크층을 포함하는 적층체에 실시예 1의 양면 코팅 LLDPE 필름을 접착시켰다. 미소체를 함유하는 접착제를 지닌 필름면을 기계 적층기를 사용하여 23°C에서 잉크층에 결합시켜 재귀반사성의 탬퍼링 표시 물품을 형성하였다. 보호 PET 필름을 물품으로부터 제거하고, 생성된 노출 접착제층을 2층 강화 안전 유리 시이트에 접착시키고, 이를 손으로 강하게 눌렀다. 15 분 경과후, 유리 기재로부터 물품을 제거하였다. 물품의 에지를 약간 들어올리고, 기재면에 대해 약 90° 방향으로 잡아당겼다. 이로 인해서 물품은 1 개의 부분으로 제거되지 않았다. 오히려, 층간 파괴가 일어났으며, 2 개의 별개의 부분으로 분할되었다. 한 부분은 기재상에 결합된 채로 잔존하고, 다른 하나는 완전히 분리되었다.

기재에 결합된 채로 잔존하는 부분은 양면 코팅 LLDPE 필름을 포함하여, 이는 박리 코팅을 포함하는 부위에 해당하는 잉크층의 부위를 쉽게 식별할 수 있다. 기재로부터 완전 분리된 부분은 반사 시이트, 타이층, 패턴 형성된 박리 코팅 및, 박리 코팅이 없는 부위에 해당하는 잉크층 부분을 포함한다. 그리하여, 손상된 잉크층에는 가시적인 탬퍼링 표시가 제공된다.

유리 기재에 결합된 채로 잔존하는 물품 부분을 이의 에지를 잡고, 기재면으로부터 약 45°의 각도로 잡아당겨 유리 기재로부터 하나의 조각으로 제거되었다. 이 부분은 제거 단계 신동안 신축되었으나, 파단되지는 않았다. 유리 기재에 대한 감압 접착제 결합은 점진적으로 그리고 깨끗하게 파단되었으며, 제거후 기재 상에는 어떠한 접착제 잔류물도 존재하지 않았다.

실시예 3

실시예 2의 시이트를 실시예 2에 기재된 바와 같이 재귀반사 전면상에 연속 폴리우레탄 타이층 및 박리 조성물의 패턴 코팅과 함께 코팅시켰다. 100°C로 가열된 적층기(네덜란드 랄테에 소재하는 살메탈에서 시판함)를 사용하여 투명 헐로그래픽 박막(미국 뉴저지주 피터슨에 소재하는 크라운 룰 리프에서 시판함)을 패턴 형성된 박리 코팅상에 적층시켰다. 헐로그래픽 필름은 폴리에스테르 박리 라이너, 폴리메틸메타크릴레이트계 구조화된 층, 고굴절률 황화아연 반사체 및 접착제 박막을 포함한다. 적층후, 폴리에스테르 라이너를 제거하였다. 투명 용제계 잉크(미국 미네소타주 세인트폴에 소재하는 3엠 캄파니에서 시판하는 상표명 Scotchlite Transparent Ink 1900 (청색-자주색)으로 시판함)의 연속층을 스크린 인쇄에 의해 투명 헐로그래픽층상에 도포하였다. 생성된 잉크 코팅을 60°C에서 40 초간 건조시켜 건조 코팅 두께 약 10 미크론을 얻었다.

반사 시이트, 타이층, 패턴형성된 박리 코팅, 헐로그래픽 필름 및 잉크층을 포함하는 적층체에 실시예 1의 양면 코팅 LLDPE 필름을 접착시켰다. 미소체 함유 접착제를 갖는 필름면을 기계적 적층기를 사용하여 23°C에서 잉크층에 결합시켜 탬퍼링 표시 물품을 형성하였다. 보호 PET 필름을 물품으로부터 제거하고, 생성된 노출 접착제층을 2층 강화 안전 유리 시이트에 부착시키고, 손으로 강하게 눌렀다. 15 분 경과후, 유리 기재로부터 물품을 제거하였다. 물품의 에지를 약간 들어올리고, 기재면에 대해 약 90° 방향으로 잡아당겼다. 물품은 하나의 조각으로 제거되지 않았으며, 2 개의 부분으로 나뉘었는데, 하나는 유리 기재에 결합된 채 잔존하였으며, 다른 하나는 완전히 분리되었다.

유리 기재에 결합된 채 잔존하는 부분은 양면 코팅 LLDPE 필름을 포함하며, 이는 잉크총과 훌로그래픽 필름 모두의 식별이 용이한 부분이며, 이들 부분은 박리 코팅이 존재하는 부분에 해당한다. 유리 기재로부터 완전히 분리된 부분은 반사 사이트, 타이층, 패턴형성된 박리 코팅 및, 잉크총과 훌로그래픽 필름 모두의 부분을 포함하며, 이들 부분은 박리 코팅이 존재하지 않는 부위에 해당한다. 그리하여, 손상된 잉크총은 텁퍼링을 가시적으로 표시하게 된다.

그후 유리 기재에 결합된 채로 잔존하는 부분을 이의 모서리에서 잡고, 기재에 대해 약 45° 각도로 잡아당겨 하나의 조각으로 유리로부터 제거하였다. 이 부분은 제거 단계 동안 신축되었으나, 파단되지는 않았다. 유리 기재의 감압 접착제 결합은 점진적으로 그리고 깨끗하게 파단되었으며, 제거후 접착제 잔류물은 기재에 남지 않은 것으로 관찰되었다.

제2의 텁퍼링 표시 물품은 실시예 3에 기재된 바와 같이 제조하였으며, 이를 유리 기재에 부착시키고, 40일간 70°C에서 방치하여 바람막이 유리상에서의 장시간 열 노출에 대한 모의 실험을 실시하였다. 물품을 제거하였으나, 전술한 바와 같이 층간 파괴 및 층간 박리가 발생하였다. 텁퍼링 표시는 훌로그램 및 잉크총 모두에서 명백하였으며, 제거 처리 동안 잉크총이 손상되었다.

실시예 4

양면 코팅 LLDPE 필름은 양면에서 동일한 아크릴계 감압 접착제를 포함하는 것을 제외하고는 실시예 3을 반복하였다. 접착제는 이소옥틸아크릴레이트 및 아크릴산의 중량비가 95.5:4.5인 공중합체를 포함한다. 공중합체 100 중량부를 안정성이 큰 로진 에스테르 수지(네덜란드 리즈스윅에 소재하는 허큘리스에서 상표명 Foral 85로 시판) 25 중량부를 사용하여 접착부여하였다. 필름은 한 면에만 코팅 중량을 크게 하여 차동 접착을 제공하였다. 한 면의 코팅(기재에 접착시키기 위해 사용하고자 하는 면)의 두께는 100 미크론이었다. (이러한 접착제 코팅은 두께가 2 밀(50 미크론)인 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름으로서, 이는 180° 박리 접착력이 7.5 N/cm이었다). 필름의 대향면상의 접착제 코팅은 두께가 50 미크론이었다. (이러한 접착제 코팅은 두께가 2 밀(50 미크론)인 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름으로서, 이는 180° 박리 접착력이 4.0 N/cm이었다).

재귀반사 사이트, 타이층, 패턴 형성된 박리 코팅, 훌로그래픽 필름 및 잉크총을 포함하는 실시예 3의 적층체에 상기 생성된 양면 코팅 LLDPE 필름을 접착시켰다. 덜 두꺼운 접착제 코팅을 포함하는 필름면을 기계 적층기를 사용하여 23°C에서 잉크총에 결합시켜 텁퍼링 표시 물품을 형성하였다. 물품을 유리 기재에 부착시키고, 기재로부터 제거하고자 할 경우의 물품의 양상은 실시예 3에 기재된 것과 유사하였다. 기재상에 잔존하는 부분을 애지에서 잡고서 기재면과 약 90°의 각도로 잡아당겨서 제거하였다. 이 부분은 제거 동안 신축되었으나, 파단되지는 않았다. 기재에 결합된 접착제가 완전 파단된 후, 접착제 잔류물은 기재상에서 존재하지 않는 것으로 관찰되었다.

실시예 5

셀 케미칼즈에서 상표명 Kraton G-1657로 시판하는 두께가 220 미크론인 스티렌-에틸렌-co-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS) 사이트를 표준의 이중 스크류 압출 기법으로 제조하였다. 스티렌-이소프렌-스티렌 합성 블록 중합체(셀 케미칼즈에서 상표명 Kraton 1107로 시판함) 100 중량부, C5 지방족 접착부여 수지(벨기에 소재하는 엑손에서 상표명 Escorez 1310으로 시판함) 129 중량부, 폴리테르펜 수지(애리조너 케미칼즈에서 상표명 Zonarez A25로 시판함) 54 중량부 및 산화방지제(스위스 바젤에 소재하는 시바 가이 기에서 상표명 Irganox 1076으로 시판함) 3 중량부를 포함하는 고무 수지계 감압 접착제로 상기 생성된 탄성 사이트의 양면을 코팅시켰다. SEBS 사이트의 한면에는 접착제를 35 미크론의 두께로 코팅하고, 다른 면에는 접착제를 19 미크론의 두께로 코팅하였다. 실리콘 코팅된 폴리에스테르 라이너를 더 두꺼운 접착제 코팅에 적층시켰다. 각각의 접착제 코팅의 스테인레스 스틸에 대한 박리 접착력을 측정하였으며, 그 결과 6.8 N/cm(19 미크론 층) 및 8.5 N/cm(35 미크론 층)이었다.

생성된 양면 코팅 사이트를 적층시키고, 실시예 3에 기재된 유형의 재귀반사형 적층체의 잉크총에 사이트의 더 얇은 접착제 코팅을 결합시키므로써 텁퍼링 표시 물품을 형성하였다. 이러한 적층체는 재귀반사 사이트, 연속 타이층, 패턴 형성된 박리 코팅, 얇은 투명 훌로그래픽 필름 및 잉크 연속층을 순서대로 포함하였다. 폴리에스테르 라이너를 제거하고, 물품을 깨끗한 유리판에 대해 강하게 눌렀다. 실시예 3에 기재된 것과 동일한 방법으로 물품을 기재로부터 제거시 물품은 층간박리되었으며, 물품의 한 부분은 기재에 잔존하였다.

기재에 결합된 채 잔존하는 물품의 부분은 박리 코팅이 존재하는 부위에 해당하는 잉크/훌로그램 분절의 바둑판형 패턴 및 양면 코팅 SEBS 사이트로 이루어진다. 기재로부터 완전 분리된 물품의 부분은 재귀반사 사이트, 타이층, 패턴 형성된 박리 코팅 및, 박리 코팅이 존재하지 않는 부위에 해당하는 훌로그래픽 필름과 잉크총 모두를 갖는 부분을 포함한다. 기재에 결합된 채 잔존하는 물품의 부분을 한 애지에서 잡고, 이것이 기재면으로부터 깨끗하게 분리될 때까지 신축시키므로써 기재로부터 깨끗하게 제거될 수 있다.

실시예 6

접착제층에 대한 캐리어로서 각종 탄성중합체 사이트를 사용한 것을 제외하고, 실시예 5를 반복하였다. 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 중합체(도이체 엑손 케이칼즈 게엠베하에서 상표명 Vector 41110로 시판함) 60 중량부 및 폴리프로필렌(밀도 0.905 g/cm³, 벨기에 피나 케미칼즈에서 PPH 7060S로 시판함) 40 중량부를 포함하는 두께가 50 미크론인 반투명 이방성 탄성 필름의 사이트를 압출 기법으로 제조하였다. 생성된 탄성 사이트는 웨브의 종방향으로 사이트면에 신축된 불용성 폴리프로필렌 섬유를 포함하며, 이를 탄성중합체 매트릭스 중에 매립시켰다. 이방성 사이트는 웨브의 횡방향으로 신축 가능하고 탄성을 지니지만, 웨브의 종방향보다는 신축력과 탄성도가 적었다.

탄성 사이트를 실시예 5의 고무 수지계 감압 접착제로 양면 코팅시키고, 재귀반사 사이트, 연속 타이층, 패턴 형성된 박리 코팅, 훌로그래픽 박막 및 잉크의 연속층을 포함하는 실시예 3에서 사용한 재귀반사 적층체에 적층시켰다. 탄성 캐리어상의 감압 접착제의 더 얇은 층을 재귀반사 적층체의 잉크총에 적층시켰다. 생성된 텁퍼링 표시 물품을 유리 기재에 접착시켰다. 기재로부터 물품을 제거하고자 할 경우, 물품이

총간박리되었다. 기재에 결합된채 잔존하는 물품 부분의 예지를 잡아당기고, 기재면으로부터 이 부분이 분리될 때까지 신축시켜 기재로부터 깨끗하게 제거할 수 있다.

실시예 7

탬퍼링 표시 물품은 상기 실시예의 사이트 또는 캐리어 포함 양면 코팅 필름 대신에 감압 접착제(PSA) 필름(접착제를 위한 캐리어를 포함하지 않음)을 사용하여 제조하였다. PSA 필름은 합성 고무 수지계 접착제(독일 함부르크에 소재하는 바이어스도르프 아게에서 상표명 Power Strips로 시판함)의 불투명 필름이다. PSA 필름은 균질하며, 이의 2 개의 접착면은 보호 라이너로 덮혀 있다. 라이너의 하나를 필름으로부터 제거하고, 노출된 접착면을 실시예 3의 재귀반사 적층물에 적층시켰으며, 여기서 재귀반사 적층물은 재귀반사 사이트, 연속 타이층, 패턴 형성된 박리 코팅, 투명 헐로그래픽 박막 및 투명 잉크의 연속층을 순서대로 포함한다.

제2의 보호 라이너를 탬퍼링 표시 물품으로부터 제거하고, 물품을 유리 기재에 접착시켰다. 15 분 경과후, 물품을 제거하였다. 물품은 총간 파괴되었으며, 2 개의 부분으로 분리되었는데, 한 부분은 완전 분리되었으나, 다른 부분은 기재면에 결합된 채 잔존하였다. 기재면에 잔존하는 부분은 PSA 필름, 완전 잉크층 및 박리 코팅이 존재하는 부위에 해당하는 헐로그래픽 필름을 포함한다. 광은 특정의 각도에서 물품의 완전 분리된 부분의 표면으로부터 반사시에 손상된 헐로그래픽 필름의 바둑판형 패턴이 잘 보였다. 분리된 물품의 부분은 재귀반사 사이트, 연속 타이층, 바둑판형 패턴 형성된 박리 코팅 및, 박리 코팅이 존재하지 않는 부위에 해당하는 헐로그래픽 필름의 바둑판형 패턴으로 이루어졌다. PSA 필름의 한 단부에 제공된 손잡이 탭을 기재면에 대해 약 30° 의 각도로 잡아당겨 기재상에 잔존하는 물품의 부분이 하나의 조각으로 제거되었다.

실시예 8

LLDPE 필름의 양면을 동일한 아크릴계 감압 접착제 조성물로 코팅하여 양면 코팅 LLDPE 필름을 제조한 것을 제외하고, 실시예 3을 반복하였다. 접착제는 이소옥틸 아크릴레이트 및 아크릴산을 95.5:4.5 중량비의 접착 부여된 공중합체를 포함한다. 공중합체 100 중량부를 안정성이 큰 로진 에스테르 수지(네덜란드 리즈스워에 소재하는 허큘리스에서 상표명 Foral 85로 시판) 25 중량부를 사용하여 접착부여하였다. 필름은 한 면에만 코팅 중량을 크게 하여 차동 접착을 제공하였다.

접착제 코팅 중량이 적은 양면 코팅 필름의 한면에 적층체의 잉크층을 결합시키므로써 실시예 3의 기재된 재귀반사형 적층체에 양면 코팅 필름을 적층시키므로써 제조하며, 이러한 적층체는 재귀반사 사이트, 연속 타이층, 패턴 형성된 박리 코팅, 투명 헐로그래픽 박막 및 잉크의 연속층을 포함하였다. 생성된 물품을 유리 기재에 가하고, 이를 제거하였을 경우, 물품이 총간박리되었다. 기재에 부착된 채로 잔존하는 부분은 양면 코팅 필름 및, 잉크 및 헐로그래픽 필름의 분절 패턴을 포함한다. 이러한 부분을 잡고, 이를 기재면에 대해 접착제 결합을 파단시키도록 신축시켜 제거할 수 있다.

실시예 9

LLDPE 캐리어 필름 대신에 두께가 28 미크론이고, 밀도가 0.92 g/cm³인 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)(네덜란드 누르드비즈케르오우트에 소재하는 클럭스에서 시판) 사이트를 사용한 것을 제외하고, 실시예 8을 반복하였다. 생성된 물품을 유리 기재에 가하고, 이를 제거하고자 하였을 때 물품이 총간박리되었다. 기재에 부착된 채로 잔존하는 부분은 양면 코팅 필름 및, 잉크와 헐로그래픽 필름의 분절의 패턴을 포함한다. 이러한 부분을 잡고서, 이를 기재면에 대해 접착제 결합이 파단되도록 신축시켜 제거할 수 있다.

실시예 10

가요성 재귀반사 사이트 대신에 두께가 2 밀(50 미크론)인 투명한 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름을 사용한 것을 제외하고, 실시예 3을 반복하였다. 실시예 3에 기재되어 있는 바와 같이, 투명 PET 필름에 연속 타이층, 패턴 형성된 박리 코팅, 헐로그래픽 박막 및 연속 잉크층을 제공하였다. 생성된 탬퍼링 표시 물품은 유리 기재에 접착시에 반투명이었다. 물품의 제거시에 총간박리되었다. 기재에 결합된 채로 잔존하는 부분은 신축에 의해 깨끗하게 제거되었다.

실시예 11

반사 부재로서 유리 비이드를 포함하는 실시예 3의 가요성 재귀반사 사이트 대신에 반사 부재로서 입방형 코너 부재를 포함하는 가요성 재귀반사 사이트(미국 미네소타주 세인트폴에 소재하는 3엠 캄파니에서 상표명 Flexible Diamond Grade Reflective Sheet ing 973으로 시판)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 3을 반복하였다. 생성된 물품을 유리 기재에 가하고, 물품을 제거시에 총간박리되었다. 기재에 부착된 채로 잔존하는 부분은 양면 코팅 필름 및, 잉크와 헐로그래픽 필름의 분절의 패턴을 포함한다. 이 부분을 잡고, 이를 기재면에 대해 접착제 결합을 파단시키도록 신축시켜 제거할 수 있다.

본 발명의 다양한 수정예 및 변형예도 본 발명의 영역 및 정신으로부터 벗어나지 않는한 당업자에게 자명 할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 감압 접착제 필름 또는 감압 접착제가 코팅된 테이프를 신축시켜 응집 파괴를 일으키지 않고도 기재면으로부터 제거될 수 있는 감압 접착제 필름 또는 감압 접착제 코팅된 테이프 및,

(b) 기재면으로부터 탬퍼링 표시 물품을 제거하고자 할 경우 응집 파괴를 나타내는 1 종 이상의 손상 가능 층을 포함하는 탬퍼링 표시 물품.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 필름 또는 상기 테이프를 기재면에 대해 약 45° 의 각도로 신축시켜 기재면으로부터 상기 필름 또는 테이프를 제거할 수 있는 것인 물품.

청구항 3

제1항 또는 제7항에 있어서, 상기 필름 또는 테이프는 아크릴, 블록 공중합체, 고무 수지, 폴리(α -올레핀) 및 실리콘 강압 접착제로 구성된 군에서 선택된 강압 접착제를 포함하며, 상기 테이프는 실리콘 중합체 필름; 폴리우레탄 필름; 1 종 이상의 올레핀 단량체로부터, 1 종 이상의 아크릴 단량체로부터, 1 종 이상의 비닐 단량체로부터 및 이들의 혼합물로부터 유도된 종합 단위를 포함하는 필름; 상기 중합체의 혼합물의 필름으로 구성된 군에서 선택된 캐리어를 포함하는 것인 물품.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 강압 접착제는 아크릴 강압 접착제 및 실리콘 강압 접착제로 구성된 군에서 선택되며, 중합체는 폴리올레핀 및 블록 공중합체로 구성된 군에서 선택되는 것인 물품.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 테이프는 (a) 파단시 종방향 신축율이 약 50~약 1,200%, Young의 탄성율은 약 2,500 psi (17.2 N/mm^2) 이상, 약 72,500 psi (500 N/mm^2) 미만, 기재면으로부터 테이프를 제거하는 동안 캐리어가 파단되지 않기에 충분히 높은 파단시 인장 강도를 갖는 캐리어 및, (b) 상기 캐리어의 1 이상의 주요면의 적어도 일부분 상의 강압 접착제를 포함하며, 이 테이프는 기재면에 강하게 결합될 수 있으며, 기재면에 대해 약 45° 의 각도로 신축시키므로써 기재면으로부터 더 제거될 수 있는 것인 물품.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 손상 가능 층은 츄성 소재, 종이, 인디시아, 핫 멜트 접착제, 강압 접착제 및 비가 역적 변형 가능한 중합체 필름으로 구성된 군에서 선택된 것인 물품.

청구항 7

(a) (i) 제1의 주요면 및 제2의 주요면을 포함하며, 파단시 종방향 신축율이 약 50~약 1,200%, Young의 탄성율은 약 2,500 psi (17.2 N/mm^2) 이상, 약 72,500 psi (500 N/mm^2) 미만, 기재면으로부터 테이프를 제거하는 동안 캐리어가 파단되지 않기에 충분히 높은 파단시 인장 강도를 갖는 캐리어 및, (ii) 상기 캐리어의 제1의 주요면 및 제2의 주요면의 적어도 일부분 상의 강압 접착제를 포함하며, 테이프는 기재면에 강하게 결합될 수 있으며, 기재면에 대해 약 45° 의 각도로 신축시키므로써 이로부터 추가로 제거할 수 있는 것을 포함하는 강압 접착제가 코팅된 테이프; (b) 기재면으로부터 물품의 제거시에 응집 파괴를 보이며, 인디시아를 포함하는 손상 가능 층; (c) 패턴 형성된 박리 코팅; 및 (d) 재귀반사층을 포함하는 템퍼링 표시 물품.

청구항 8

제1항 또는 제7항에 있어서, 강압 접착제는 아크릴 강압 접착제를 포함하는 것인 물품.

청구항 9

제1항 또는 제7항에 있어서, 제2의 손상 가능 층을 더 포함하며, 제2의 손상 가능 층은 헐로그래픽 필름을 포함하는 것인 물품.

청구항 10

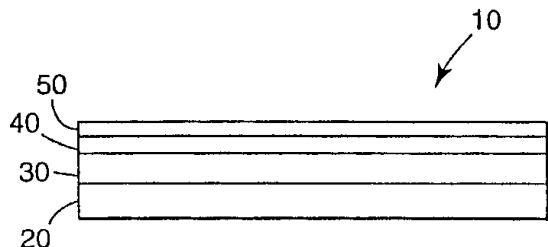
제9항에 있어서, 프라이머 코팅을 더 포함하는 것인 물품.

청구항 11

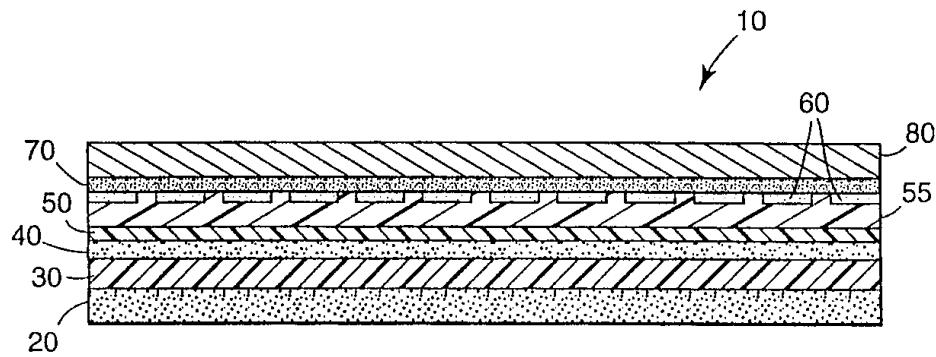
제1항 또는 제7항의 물품을 포함하는 기재.

도면

도면1



도면2



도면3

