

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 3933

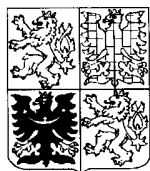
(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 09 J 7/02

G 09 F 3/02

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **19.02.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **27.04.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/067250**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.09.2001**
(Věstník č. 9/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/US99/03695**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/55791**

(71) Přihlašovatel:

MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING
COMPANY, Saint Paul, MN, US;

(72) Původce:

Jung Dieter, Saint Paul, MN, US;
Ludwig Pauline E., Saint Paul, MN, US;

(74) Zástupce:

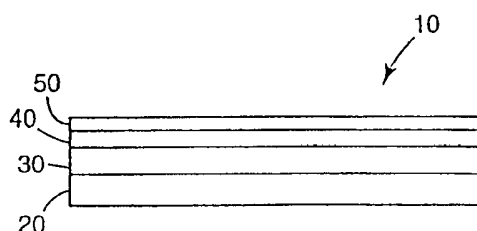
Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Výrobek indukující neoprávněný pokus o
odstranění pro opakovaně používané podklady**

(57) Anotace:

Výrobek (10) indukující neoprávněný pokus o odstranění, který obsahuje (a) nosič (30) sestávající z adhezivní fólie citlivé na tlak nebo pásku oboustranně potaženého adhezivem (20, 40) citlivým na tlak, který lze z povrchu podkladu (například automobilového čelního skla) odstranit odtahováním této fólie nebo pásku bez toho, že by došlo k jejich vnitřnímu poškození; a (b) alespoň jednu poškoditelnou vrstvu (50), která po provedení pokusu o odstranění výrobku z povrchu podkladu vykazuje vnitřní nebo mezivrstvé poškození. Výrobek (10) je vhodný zejména pro aplikaci na hodnotné dlouhodobě používané podklady, ze kterých může být tento výrobek (10) odstraněn bez poškození podkladu.



Výrobek indikující neoprávněný pokus o odstranění pro
opakovaně používané podklady

Oblast techniky

Vynález se týká výrobů indikujících pokus o neoprávněné odstranění, které jsou potaženy adhezivem citlivým na tlak.

Dosavadní stav techniky

Ve snaze poskytnout vizuální důkaz o neoprávněném pokusu o odstranění byla vyvinuta celá řada různých výrobků potažených adhezivem citlivým na tlak, například etiket a samolepek. Tyto výrobky byly navrženy tak, aby po jejich odstranění z povrchu zůstal na povrchu podkladu důkaz o neoprávněném pokusu o nežádoucí odstranění. Tyto výrobky a/jejich zbytky lze odstranit pouze pomocí rozpouštědel a/nebo pomocí mechanické škrabky, nicméně tyto pomocné chemické a/nebo mechanické prostředky mohou povrch podkladu poškodit.

Pro hodnotné podklady (tj. opakovaně používané podklady, například čelní sklo automobilu) je tedy nutné vyvinout výrobek, který by poskytoval trvalý důkaz o neoprávněném pokusu o odstranění výrobku, ale který by po odstranění nezanechal na podkladu vůbec žádný zbytek, nebo který by zanechal pouze na povrchu podkladu zbytek, který by bylo možné odstranit z povrchu podkladu bez pomoci rozpouštědel nebo mechanické škrabky. Takový výrobek by měl vykazovat dostatečně vysokou adhezi k podkladu, která by ho udržela za normálních podmínek na místě, a současně by měl

poskytovat dostatečnou indikaci pokusu o odstranění a měl by být nepřenosný (například na jiné vozidlo).

Podstata vynálezu

Vynález tedy poskytuje výrobek indikující neoprávněný pokus o odstranění, který je použitelný na hodnotných, tj. opakovaně používaných, podkladech. Výrobek podle vynálezu obsahuje (a) adhezivní folii citlivou na tlak nebo adhezivem citlivým na tlak potažený pásek, které lze odstranit bez toho, že by došlo k jejich trvalému poškození, z povrchu podkladu (například čelního skla automobilu) odtažením fólie nebo pásku z tohoto povrchu; a (b) alespoň jednu poškoditelnou vrstvu, která bude vykazovat v případě, že dojde k pokusu o odstranění výrobku z povrchu podkladu, kohezivní nebo mezivrstvé poškození. Složka výhodně obsahuje (b) indicie a/nebo holografickou vrstvu a složka (a) obsahuje adhezivní folii citlivou na tlak nebo pásek potažený adhezivem citlivým na tlak, které lze odstranit odtažením od povrchu podkladu pod úhlem přibližně 45°. Tento výrobek dále výhodně zahrnuje retroreflexní vrstvu.

Znaky výrobku podle vynálezu indikující pokus o neoprávněné odstranění jsou zavedeny zabudováním poškoditelné vrstvy, například vrstvy, která podléhá destrukci (celá nebo její část) nebo která je nevratně deformovatelná. Kohezivní síla této vrstvy (složka (b)) je menší než pevnost adheziva mezi složkou (a) a podkladem a pevnost adheziva je menší než kohezivní síla složka (a). Za normálních podmínek zůstane výrobek trvale fixován na povrchu podkladu. Nicméně při pokusu o násilné odstranění výrobku z podkladu dojde k vnitřnímu nebo mezivrstvému

poškození složky (b), které je doprovázeno oddělením složky (a) od složky (b). Složka (a) zůstane v podstatě nedotčena a fixována k povrchu podkladu. Výrobek tedy poskytne dostatečnou indikaci pokusu o neoprávněné odstranění výrobku a tento produkt tedy nelze přemístit na jiný podklad.

Přestože lze tento výrobek podle vynálezu indikující neoprávněný pokus o odstranění použít na celou řadu substrátů, zvláštní uplatnění nachází na podkladech, které jsou určeny pro kontinuální nebo opakované použití. Pokus o neoprávněné odstranění výrobku z podkladu aktivuje znaky tohoto výrobku indikující pokus o odstranění a část výrobku, která zůstane na podkladu (po aktivaci), lze snadno a zcela odstranit bez potřeby použití chemických činidel (například organických rozpouštědel) nebo mechanických nástrojů (například nožů nebo škrabek). Tím se tedy eliminuje problém dosavadního stavu, kterým bylo možné poškození podkladu. Výrobek podle vynálezu je tedy použitelný zejména jako bezpečnostní známka pro skla vozidel, lahve nebo licenční desky, počítačové disky, motory, dveře, uzávěry pro aktovky; a jako bezpečnostní etikety pro identifikační karty a další dokumenty.

Podle dalšího aspektu vynález rovněž poskytuje podklad nesoucí výrobek podle vynálezu indikující pokus o neoprávněné odstranění.

Stručný popis obrázků

Tyto a další znaky, aspekty a výhody vynálezu se stanou zřejmějšími po prostudování následujícího popisu,

přiložených patentových nároků a doprovodných výkresů, na kterých:

Obr. 1 a 2 znázorňují řez dvěma provedeními výrobku podle vynálezu indikujícího neoprávněný pokus o odstranění; a

Obr. 3 znázorňuje řez provedením z obr. 2 po aplikaci na podklad a následné aktivaci znaků indikujících pokus o odstranění z podkladu.

Tyto obrázky, které jsou idealizovány, nejsou znázorněny v reálném měřítku a mají pouze ilustrativní a nikterak omezující charakter.

Složka (a): fólie adheziva citlivého na tlak nebo pásek potažený adhezivem citlivým na tlak

Složka (a) výrobku podle vynálezu indikujícího pokus o odstranění bude zřejmější po prostudování doprovodných obrázků. Obrázky 1 a 2 ukazují provedení výrobku 10 podle vynálezu, u kterého působí jako složka (a) oboustranně potažený pásek. Oboustranně potažený pásek obsahuje nosič 30 nesoucí adhezivo 20 citlivé na tlak, které je nanášeno na alespoň části jeho prvního hlavního povrchu, a adhezivo 40 citlivé na tlak, které je nanášeno alespoň na části jeho druhého hlavního povrchu. Adheziva (PSA) 20 a 40 citlivá na tlak mohou být, v závislosti na povaze podkladu a složky (b), stejná nebo mohou mít různé složení. PSA jsou alespoň u některých provedení výhodně zvolena tak, aby poskytla spoj mezi produktem a podkladem, který je pevnější než spoj mezi složkou (a) a složkou (b). Alternativně lze namísto oboustranně potaženého pásu použít jako složku (a) fólii PSA (nebo i jednostranně potažený PSA pásek mající nosič,

který je schopen přilnout ke složce (b)) za předpokladu, že fólie (nebo jednostranně potažená páska) může být navržena tak, že poskytne příslušnou vhodnou adhezivní pevnost pro příslušné aplikace.

Vhodnými PSA potaženými pásky a PSA fóliemi pro výrobu výrobku podle vynálezu jsou pásky nebo fólie, které lze odstranit z povrchu podkladu odtažením z podkladu bez toho, že by došlo k jejich koheznímu poškození. Použité PSA zahrnují akrylové PSA, blokové kopolymerní PSA, kaučuková pryžová PSA, poly(α -olefinová) PSA a silikonová PSA, která vykazují dostatečnou adhezi vůči zvolenému podkladu, poskytují spoj, jenž je za normálních podmínek trvalý a mají dostatečnou pružnost a kohezní pevnost (samotné a/nebo v kombinaci s nosičem), aby mohly být pouhým odtržením čistě odstraněny z povrchu podkladu. Výhodnými PSA jsou díky své schopnosti propouštět světlo (výhodněji transparentnosti) jsou zpravidla akrylová PSA a silikonová PSA, přičemž za nejvýhodnější lze považovat akrylová PSA.

PSA vrstva (vrstvy) mohou případně obsahovat jedno nebo více aditiv, jakými jsou například pryskyřice zvyšující lepivost, změkčovadla, antioxidanty, plniva a další běžná aditiva, která se zvolí s ohledem na konkrétní aplikaci.

Vhodné nosiče pro PSA zahrnují jak elastické, tak neelastické polymerní fólie (výhodně světlo propouštějící fólie; výhodněji transparentní fólie), které vykazují dostatečnou pružnost (vhodný Youngův modul má být ručně napnutelný) a pevnost v tahu, které umožní pásce, aby mohla být z povrchu podkladu odstraněna ručním odtržením pásky bez toho, že by během odstraňování došlo k roztržení nosiče. Reprezentativní příklady vhodných polymerních fólií

zahrnují polyolefiny, například polyethylen, polypropylen a polybutylen; vinylpolymery například poly(vinylchlorid) a poly(vinylacetát); akrylové polymery; silikonové polymery; přírodní nebo syntetické kaučuky; polyurethany; a jejich směsi. Rovněž lze použít kopolymery, například ethylen-methakrylát, ethylenvinylacetát, akrylonitrilbutadienstyren, ethylenpropylen a blokové kopolymery (například styren-isopren-styren (SIS) nebo styren-ethylen-butylenstyren (SEBS)). Za výhodné jsou považovány polyolefiny, zejména polyethylen a polypropylen, a blokové kopolymery, přičemž ještě výhodnější jsou lineární nízkohustotní polyethylen, nízkohustotní polyethylen a blokové kopolymery SIS a SEBS. Za nejvýhodnější lze považovat lineární nízkohustotní polyethylen. Pokud je to žádoucí, může být nosič ošetřen, nebo lze jeho složení modifikovat tak, aby se zvýšila jeho adheze k PSA. Nosič může být ošetřen například korunou nebo proudem elektronů, nebo může být potažen kompozicí podporující adhezi nebo alternativně může nosič obsahovat sloučeniny podporující adhezi nebo chemické skupiny podporující adhezi. Nosič může obsahovat další typy aditiv například plniva, látky způsobující lepivost nebo změkčovadla.

Výhodně jsou PSA potaženými pásy a PSA fóliemi použitými jako složka (a) pásy a fólie, které lze z podkladu snadno odstranit odtažením ve směru v podstatě paralelním s povrchem podkladu. Takové pásy a fólie jsou popsány například v německém patentu DE 3,331,016 (Beiersdorf AG) a amerických patentech US 4,024,312 (Korpmann) a US 5,516,581 (Kreckel a kol.). Německý patent DE 3,331,016 popisuje adhezivní fólii, která obsahuje lepivý PSA na bázi blokového kopolymeru a vykazuje vysokou elasticitu, nízkou plasticitu, kohezi větší než adhezi,

adhezní pevnost, která se po odtržení zmenší a poměr síly potřebné k odstranění ku síle potřebné k roztržení 1:2 nebo větší. Patent US 4,024,312 popisuje pásek obsahující kaučukové pryskyřicové PSA nebo lepivé PSA na bázi blokového kopolymeru a vysoce protažitelný a elastický blokový kopolymerní nosič, který vykazuje protažení při přetržení v podélném směru přibližně alespoň 200 % a 50% a pryžový modul maximálně 13,8 N/mm².

Zvláště výhodným pásek pro použití jako složka (a) je odstranitelný adhezní pásek popsáný v patentu US 5,516,581. Tento pásek obsahuje vysoce protažitelný a v podstatě neelastický nosič a vrstvu PSA. Nosič má pevnost v tahu při přetržení, která je dostatečně vysoká na to, aby nedošlo k přetržení nosiče v průběhu odstraňování pásku z povrchu podkladu (pevnost v tahu při přetržení je výhodně například přibližně alespoň 29,6 N/mm², výhodněji přibližně alespoň 36,5 N/mm² a nejvýhodněji přibližně alespoň 43,4 N/mm²). Nosič má protažení při přetržení v podélném směru přibližně 50% až přibližně 1200% (výhodně přibližně 150% až 700%, výhodněji přibližně 350% a 700%), ale menší než přibližně 500 N/mm² (výhodně menší než přibližně 345 N/mm², výhodněji přibližně 34,5 N/mm² až 207 N/mm²). PSA je výhodně vysoce protažitelné, během napínání se neodděluje od nosiče a má vyšší kohezi než adhezi k libovolnému vhodnému podkladu. Po aplikaci na podklad je adhezivní pásek pevně přichycen k podkladu, ale lze jej snadno odstranit bez poškození podkladu prostým odtažením z povrchu substrátu, výhodně pod úhlem přibližně 45°, vztaženo k rovině povrchu podkladu, a výhodněji ve směru v podstatě paralelním s rovinou podkladu, například pod úhlem menším než 35° (výhodněji menším než 30° a ještě výhodněji menším než 10°) od povrchu podkladu.

Složka (b): Poškoditelná vrstva (vrstvy)

Složka (b) výrobku podle vynálezu indikujícího neoprávněný pokus o odtržení se stane zřejmější po prostudování doprovodných výkresů, na kterých obr. 1 a 2 znázorňují provedení výrobku 10 podle vynálezu, u kterého je složka (b) obsahující alespoň jednu poškoditelnou vrstvu spojená se složkou (a) pomocí adheziva 40 citlivého na tlak. U provedení znázorněného na obr.1 slouží jako složka (b) poškoditelná vrstva 50 (papírová vrstva, případně nesoucí vzorovaný uvolnitelný povlak). Obr. 2 znázorňuje výhodné provedení výrobku 10 podle vynálezu, u kterého je složka (b) tvořena poškoditelnými vrstvami 50 (tj. vrstvou barevnými indiciemi a 55 (tj. holografickou fólií).

Poškoditelná vrstva má obecně omezenou kohézní pevnost a je nejslabší vrstvou vícevrstvého výrobku. Představuje tedy předem stanovené místo poškození výrobku při pokusu o odstranění výrobku z podkladu. Poškoditelná vrstva může obsahovat křehký materiál, který se při pokusu o odstranění zlomí (například metalizovanou nebo nemetalizovanou holografickou fólii, která je například popsána v patentu EP 253,089 (LGZ Landis & Gyr Zug AG), EP 328,086 (American Bank Note Holographics, Inc.), EP 401,466 (Landis & Gyr Betriebs AG) a v patentu US 4,856,857 (Tateuchi a kol.), nebo akrylovou pryskyřici, která případně obsahuje keramické mikrokuličky; papír (například jak je znázorněn na obr. 1, u kterého se vnitřní pevnost a tloušťka zvolí tak, aby při odstranění výrobku došlo k mezivrstvému poškození papírové vrstvy; indicie (například provedené za použití barvy, viz. obr. 2) aplikované libovolným způsobem na vnitřní vrstvě, například přenosem nebo přímým tiskem, například tiskem na bázi tepelného přenosu, tiskem pomocí inkoustových trysek, laserovým tiskem, flexografickým

tiskem, gravírováním a sítotiskem; a libovolné další typy vrstev, které se při pokusu o odstranění výrobku zničí (zcela nebo částečně) nebo nevratně deformují. Tyto vrstvy mohou například obsahovat horkotavná adheziva, adheziva citlivá na tlak a/nebo nevratně deformovatelné polymerní fólie. Výhodnými deformovatelnými fóliemi jsou fólie propouštějící světlo (výhodněji transparentní fólie).

Výrobek podle vynálezu výhodně zahrnuje (jako poškoditelnou vrstvu) holografickou fólii, která obsahuje například strukturovanou dílčí vrstvu a případně reflexní dílčí vrstvu. Strukturovanou dílčí vrstvu lze vyrobit několika způsoby, které jsou v daném oboru známy a které jsou popsány například v patentu US 4,856,857 (Takeuchi a kol.). Tuto vrstvu lze vyrobit například z polymethylmethakrylátu (PMMA), nitrocelulózy a polystyrenu. Strukturovaná dílčí vrstva může zahrnovat mikrostrukturní reliéfní vzor holografického obrazu nebo obrazu na bázi difrakční mřížky, které mají formu loga nebo vzorů odrážejících světlo. U jednoho provedení lze vytlačovanou mikrostrukturní dílčí vrstvu vyrobit tak, že se materiál, z něhož bude strukturní dílčí vrstva vyrobena, uvede do kontaktu s nedeformovatelnou vytlačovací deskou opatřenou mikrostrukturním reliéfním vzorem a na materiál, který je v kontaktu s vytlačovací deskou, se aplikuje teplo a tlak. Alternativně lze strukturovanou dílčí vrstvu vyrobit libovolným dalším vhodným způsobem, jakým je například vytvrzování pomocí záření, a použitými materiály mohou být urethanové, epoxidové, polyesterové a akrylové monomery a oligomery, které se formulují s fotoiniciátory, odlijí na deformovatelném nástroji, který má mikrostrukturní reliéfní vzor a vytvrdí pomocí záření.

Strukturovana dílčí vrstva může být před vytlačováním nebo po vytlačování potažena reflexní dílčí vrstvou. Reflexní dílčí vrstva má výhodně vyšší index odrazu než strukturovaná dílčí vrstva. U výhodného provedení je reflexní dílčí vrstva v podstatě transparentní a bezbarvá. Ilustrativní příklady vhodných materiálů pro reflexní dílčí vrstvy zahrnují neomezujičím způsobem oxid bismutitý, sulfid zinečnatý, oxid titaničitý a oxid zirkoničitý, které jsou popsány v patentu US 4,856,857 (Takeuchi a kol.). Rovněž lze použít méně transparentní materiály, jakými jsou například tenká vrstva hliníku nebo stříbra nebo vzorované nebo reflexní prvky. Reflexní dílčí vrstva zvyšuje odraz světla strukturované dílčí vrstvy v důsledku difference mezi odrazovým indexem strukturované vrstvy a odrazové vrstvy. Strukturovaný holografický vzor je takto snadno spatřitelný pouhým okem, jakmile je strukturovaná dílčí vrstva potažena reflexní dílčí vrstvou a, pokud je to žádoucí, lze na strukturovanou dílčí vrstvu přímo aplikovat adhezivo nebo nátěr podporující adhezi bez toho, že by došlo ke zhoršení viditelnosti strukturovaného vzoru.

Výrobek podle vynálezu může obsahovat více než jednu poškoditelnou vrstvu, jak ukazuje obr. 2, na které byly použity jak indicie, tak holografická fólie, a kde může jako poškoditelná vrstva sloužit adhezivo 40 citlivé na tlak, pokud se zvolí tak, že má nízkou kohezní pevnost. Poškození vzoru vícevrstevých výrobků, například výrobku podle vynálezu, je komplexní a závislé na různých parametrech, jakými jsou například elasticita nebo křehkost různých vrstev, pevnost použitých materiálů v tahu, adheze mezi sousedními vrstvami, tloušťka vrstev a vzor všech diskontinuálních vrstev, stejně jako směr, úhel, síla a rychlost odstraňování výrobku a teplota během odstraňování.

V některých případech může odstraňování výrobku z podkladu vést k poškození v jiných místech, než jsou předem zvolená poškoditelná vrstva (vrstvy) výrobku nebo může vést k poškození v těchto místech a současně v dalších místech.

Poškoditelná vrstva (vrstvy) výrobku však obecně podléhá deformaci nebo destrukci a poskytuje tak trvalou indikaci neoprávněného pokusu o odstranění výrobku z povrchu podkladu. Toto poškození lze lépe pochopit po prostudování obr. 3, který ukazuje řez výhodným provedením výrobku znázorněným na obr. 2 po aplikaci výrobku na podklad 90 a po následné aktivaci znaků výrobku indikujících pokus o odstranění výrobku z povrchu podkladu potom, co k tomuto pokusu došlo.

Další složky

Kromě poškoditelných vrstev 50 (indicie) a 55 (holografická fólie) provedení znázorněné na obr. 2 a 3 (výhodné provedení) dále obsahuje vzorovaný uvolnitelný povlak 60, základní povlak 70 a retroreflexní vrstvu 80. Vzorovaný uvolnitelný povlak 60 (kterým může být libovolný v daném oboru známý typ povlaku, například kompozice na bázi silikonu, fluorované chemikálie, vosky a polyvinylalkohol, opatřený libovolným vzorem) a základní povlak 70 (který lze zvolit ze známých základních povlaků, například typů popsanych v souvislosti s nosičem) poskytují holografické fólii 55 (vrstvě 50 nesoucí indicie) oblasti s větší a menší adhezí než je adheze retroreflexní vrstvy 80. Pokus o odstranění výrobku z podkladu tedy způsobí rozlámání holografické fólie nesoucí indicie, přičemž části fólie a indicií zůstanou spojeny se složkou (a) (fixovány k

adhezivu 40 citlivému na tlak) a zbývající části zůstanou přilepeny k retroreflexní vrstvě 80. Relativní rozměry a odsazení částí, které zůstávají fixovány ke složce (a), a částí, které zůstanou spojeny s retroreflexní vrstvou lze volit v závislosti na charakteru vzoru (vzorovaného uvolnitelného povlaku) a na rozsahu pokrytí povrchu, což je odborníkům v daném oboru známo.

Jak ukazují obr. 2 a 3, výhodná provedení výrobku podle vynálezu obsahují retroreflexní vrstvu 80, která výhodně obsahuje mikročástice. Například retroreflexní vrstva, která je popsána v patentu US 2,407,680 (Palmquist a kol.), může obsahovat uzavřenou monovrstvu skleněných mikrokuliček, které se nacházejí v distanční pryskyřici tvořené například polyvinylbutyralem nebo polyesterem. Distanční pryskyřice se přizpůsobí mikrokuličkám. Reflexní dílčí vrstva leží pod distanční pryskyřicí a může obsahovat neprůsvitné materiály, jakými jsou například stříbro, hliník, chrom, nikl nebo hořčík, nebo transparentní materiály s vysokým indexem odrazu, jakým je například sulfid zinečnatý, nebo vícevrstvé reflexní prvky, které jsou popsány v patentu US 3,700,305 (Bingham). Světlo, které dopadne na retroreflexní vrstvu je takto zaostřeno skleněnými mikrokuličkami přes distanční pryskyřici a odraženo reflexní vrstvou zpět přes distanční pryskyřici, a skleněné mikrokuličky k pozorovateli. Retroreflexní vrstva může dále obsahovat spodní dílčí vrstvu, která může případně nést tepelně aktivovatelné adhezivo nebo adhezivo citlivé na tlak, které podporuje přilnutí k reflexní dílčí vrstvě.

Výrobek podle vynálezu může případně obsahovat dílčí vrstvu, která na sebe váže perličky. U tohoto provedení se skleněné kuličky mohou nanést na vrstvu, která na sebe váže

perličky a následně potáhnout distanční pryskyřicí. Dílčí vrstva, která na sebe váže perličky, může obsahovat barevný pigment (včetně černého pigmentu), který poskytne retroreflexní vrstvě za normálního světla barevný vzhled a za retroreflexního světla odlišné zabarvení například stříbrné zabarvení. Toto provedení je popsáno v patentu US 2,407,680 (Palmquist a kol.). Obrácená strana mikrokuliček může být chráněna libovolným vhodným ochranným nebo těsnícím materiálem.

Alternativní retroreflexní vrstva 80 obsahuje namísto skleněných mikrokuliček a pryskyřice množinu retroreflexních prvků, které mají tvar odpovídající rohu kostky. Tyto prvky lze vyrobit z materiálů jakými jsou například vinylové, polykarbonátové nebo akrylové oligomery a monomery pro vytlačované prvky ve tvaru rohů kostek a urethanové, epoxidové, polyesterové a akrylové oligomery a monomery pro prvky vytvrzované pomocí záření. Prvky, které mají tvar rohů kostky, mají zpravidla 3 vzájemně kolmé povrchy s povrchovou plochou přibližně $1,9 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$ až $0,1 \text{ mm}^2$. Retroreflexní prvky, které mají tvar rohů kostky, lze pomocí raznice vytlačit za vhodné teploty a tlaku do vrstvy materiálu. Tyto prvky lze rovněž vytvořit nanesením pryskyřice vytvrditelné pomocí záření na formu, a jejím vytvrzením pomocí záření.

Retroreflexní prvky, které mají formu rohů kostky, mohou být případně opatřeny reflexním potahem, který může být vyroben ze stejných materiálů jako již popsané mikrokuličky a který se zpravidla aplikuje na spodní povrch rohů krychle. Na reflexní povlak lze aplikovat ochrannou fólii nebo adhezivní vrstvu bez toho, že by se nežádoucím způsobem ovlivnila retroreflexe. Retroreflexní prvky, které mají formu rohů kostky lze použít i bez reflexního povlaku.

Holografická fólie a retroreflexní vrstva mohou být vzájemně spojeny pomocí spojovací vrstvy. Vhodnými materiály pro tuto spojovací vrstvu jsou základní povlaky (například základní povlak 70, znázorněný na obr. 2 a 3, nebo adheziva, ve formě povlaku nebo vrstvy, jakými jsou například urethany, olefiny, vinyly a akryly). Tato spojovací vrstva může mít libovolnou vhodnou tloušťku a lze ji aplikovat na holografickou fólii nebo retroreflexní vrstvu nebo na obě tyto vrstvy před jejich vzájemným spojením.

Spojovací vrstva může být vyrobena z tepelně smrštitelného materiálu, který poskytuje ochranu proti neoprávněnému pokusu o odstranění výrobku za pomoci tepla, protože při aplikaci dostatečného tepla dojde k deformaci tepelně smrštitelné vrstvy. Polyolefinová fólie je výhodným materiálem pro tepelně smrštitelnou spojovací vrstvu.

Případná vzorovaná potahová vrstva (například vzorovaný uvolnitelný povlak 60 na obr. 2 a 3), která zvyšuje nebo snižuje adhezi, může být uspořádána na rozhraní holografické a retroreflexní vrstvy. Zvláště vhodné uplatnění pro vzorovanou vrstvu je vedle vrstvy mající na sobě natištěné indicie nebo jeden, případně více, holografických emblémů (například holografická fólie na obr. 2 a 3). Pokud se výrobek delaminuje ve vzorované potahové vrstvě, potom část indicíí nebo emblému (emblémů) zůstane přilepena ke každé z delaminovaných částí.

Případné indicie lze umístit do stejných oblastí jako výše popsanou vzorovanou potahovou vrstvu nebo do jiných oblastí konstrukčního vytvoření výrobku. Vzor indicíí nebo loga jsou výhodně tištěny pomocí barevných inkoustů, perleťových inkoustů nebo inkoustů viditelných pod

ultrafialovým světlem, nebo jsou vytvořeny pomocí tonerů neb barvy. Tyto barevné indicie jsou vhodné zejména, pokud jsou vytištěny v oblasti nad čelním povrchem retroreflexní vrstvy, která je opatřena barevnou vrstvou vážící perličky. Za normálního světla tato barevná (výhodně černá) vrstva, která váže perličky, zakryje barevné indicie a zviditelní pouze hologram, protože hologram zruší viditelnost barevných indicií. Nicméně za retroreflexních světelných podmínek jsou barevné indicie na pozadí, které je výhodně stříbrné, zřetelně viditelné, přičemž hologram zůstane za těchto světelných podmínek neviditelný. Do mikrokuličkové retroreflexní vrstvy lze rovněž zobrazit širokoúhlé nebo úzkouhlé indicie, například pomocí laserového zobrazovacího procesu, který je popsán v patentu US 4,688,894 (Hockert) a US 4,200,875 (Galanos). Pokud se tento postup použije pro zobrazení uzavřených mikrokuličkových retroreflexních materiálů s neprůsvitnými reflektory, potom jsou indicie zpravidla viditelné jak za normálního, tak za retroreflexního světla. Vynález rovněž zahrnuje použití uzavřeného mikrokuličkového retroreflexního materiálu s transparentními reflektory, u kterých nejsou indicie za normálního světla viditelné, ale jsou viditelné pouze za retroreflexních světelných podmínek. Tyto indicie zůstanou tedy skryty až do okamžiku, kdy se vytvoří retroreflexní světelné podmínky.

Pokud je výrobek podle vynálezu například určen pro aplikaci na vnitřní povrch čelního skla motorového vozidla, potom jsou složky, které tento výrobek obsahuje kromě složek (a) a (b), výhodně propustné pro světlo (výhodněji transparentní), a toto platí zejména v případě zadní retroreflexní vrstvy nebo zadní vrstvy nesoucí indicie, které by měly zůstat z venkovního pohledu viditelné. Pokud

se u tohoto výrobku použije jedna nebo více složek citlivých na teplo, například termoplastických složek, potom je tato složka (složky) výhodně použita v kombinaci se vzorovaným uvolnitelným povlakem i kontinuálním základním povlakem podporujícím adhezi.

Výrobek indikující neoprávněný pokus o odstranění podle vynálezu může v případě potřeby dále obsahovat alespoň jednu krycí vrstvu (například pro ochranu PSA vrstvy 20). Tato krycí vrstva může být vyrobena z v daném oboru známých materiálů, jakými jsou například papírová nebo polymerní fólie (případně nesoucí uvolnitelný povlak nebo fólie podrobena ošetření nebo zpracování, které umožní například uvolnění PSA z této krycí vrstvy). Při výrobě výrobku podle vynálezu lze použít běžné potahovací, laminovací a/nebo přenosové techniky. Tloušťka jednotlivých vrstev se zvolí v závislosti na počtu a povaze příslušných složek, předpokládaném použití a požadovaným výkonnostním charakteristikám.

Cíle a výhody vynálezu budou dále dokumentovány pomocí příkladů provedení vynálezu, které mají však pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, jenž je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.

Příklady provedení vynálezu

Testovací metody

Stanovení pevnosti adheziva v odlupování pod úhlem 180°

Hodnota adheze při odlupování je definována jako síla potřebná pro odstranění adhezivem potaženého pružného

fóliového materiálu z testovacího panelu. Adheze v odlupování se měří pod specifickým úhlem a při specifické rychlosti odlupování. V následujících příkladech bude hodnota adheze při odlupování vyjádřena v newtonech/centimetrech šířky (N/cm) potažené fólie. Hodnoty adheze při odlupování jsou hodnoty počáteční adheze při odlupování naměřené, není-li stanoveno jinak, po jednominutové klidové fázi.

Hodnota adheze při odlupování (180°) se měřila podle PSTC-1 (Test Methods of the Pressure-Sensitive Tape Council, 9. ed., 1989, Deerfieldm, Il., USA). Na horizontální povrch čisté testovací desky vyrobené z nerezové oceli se aplikoval proužek (šířka 1,27 cm) adhezivem potažené fólie tak, že alespoň 12,7 cm obou povrchů bylo v pevném kontaktu. K aplikaci proužku se použila jedna pasáž dvoukilogramového válečku z tvrdé gumy. Volný konec potaženého pásu se ohnul zpět tak, že se sám sebe téměř dotýkal a mohl být odstraňován pod úhlem 180° . Volný konec se uchytil do čelisti testovacího přístroje opatřených stupnicí. Testovací deska z nerezové oceli se sevřela do čelistí přístroje určeného pro tahové zkoušky, který byl schopen posouvat desku konstantní rychlostí 30,5 cm/min směrem od stupnice. Odečet ze stupnice se zaznamenal (v newtonech) v momentu, kdy se proužek odloupl od skleněného povrchu. Hodnoty se zaznamenaly jako průměr hodnot zaznamenaných během testu.

Stanovení adheze v odlupování ze skleněného povrchu při různých úhlech odlupování

Hodnoty adheze při odlupování se měřily výše popsaným způsobem s tou výjimkou, že se konfigurace vybavení změnila tak, aby umožnila měřit sílu potřebnou pro odstranění při jiných úhlech odlupování. Skleněná testovací deska se ukotvila ve spodní čelisti přístroje pro tahové zkoušky při různých konfiguracích, takže, pokud se konec potaženého proužku táhnul pomocí druhých protilehlých čelistí přístroje, potom se odstraňoval z testovací desky pod různými úhly, kromě úhlů odlupování 90° a 180° , což jsou nejběžnější testovací úhly. Zaznamenala se síla potřebná pro oddělení adhezivem potaženého proužku z desky stejně jako protažení během odstraňování proužku. Odlupování se měřilo při úhlech 0° , 45° , 145° a 180° .

Příklad 1

Jedna strana listu papíru určeného do fotokopírky o rozměrech 5 cm x 7 cm se gravírovacím způsobem potáhla uvolnitelnou kompozicí se šachovnicovým vzorem, která obsahovala organopolysiloxan-polymočovinný kopolymer. Organopolysiloxan-polymočovinný kopolymer byl kondenzačním produktem organopolysiloxandiaminu s diisokyanátem a činidlem prodlužujícím diaminový řetězec, který se v podstatě připravil způsobem popsaným v patentu US 5,214,119 a US 5,290,615. Organopolysiloxan-polymočovina se nanasla z isopropanolového roztoku způsobem, který poskytl šachovnicový vzor, přičemž každá strana jednotlivého prvku šachovnicového vzoru měřila 5 mm. Papír potažený tímto vzorem se sušil jednu minutu při 70°C .

Na obě strany koronou ošetřené fólie vyrobené z lineárního nízkohustotního polyethylenu (LLDPE) o tloušťce

38 μm , dostupné jako XMAX 312.0 LLDPE od společnosti Huntsman Packaging, Scunthorpe, UK, se nanoslo adhezivo citlivé na tlak a tato fólie se potom nařezala na stejné veliké vzorky jako výše popsany list papíru (5 cm x 7 cm). Na jedné straně fólie bylo nanoseno akrylové adhezivo na bázi rozpouštědla citlivé na tlak, které obsahovalo terpolymer 70 % hmotn. isooktylakrylátu, 22,5 % hmotn. methylakrylátu a 7,5 % hmotn. akrylové kyseliny. Toto adhezivo mělo vlastní viskozitu 0,7 a obsahovalo tepelně aktivované bisamidové síťovací činidla. (Měřila se adheze tohoto adheziva v odlupování na 50 μm polyethylen-tereftalátové (PET) fólii a při úhlu 180° se získala hodnot adheze v odlupování 5,6 N/cm). Adhezivo se na LLDPE fólii nanoslo pomocí nožového potahovače a sušilo v peci v proudu vzduchu tak, že poskytlo finální adhezivní povlak s měrnou hmotností 40 g/m². Na vysušenou adhezivní vrstvu se potom nalaminovala 50 μm silná silikonem potažená polyesterová vložka.

Opačná strana LLDPE fólie se potáhla organickým roztokem akrylového adheziva citlivého na tlak. Adhezivní roztok se připravil kombinací dvou adhezivních kompozic v hmotnostním poměru 11,9 dílů adhezivní kompozice A (30 dílů pevných složek této kompozice) a 88,1 dílů adhezivní kompozice B (70 dílů pevných složek této kompozice). (Tento adhezivní roztok se pomocí nožového potahovače rovněž nanosil na 50 μm silnou polyethylen-tereftalátovou (PET) fólii, kde poskytl finální povlak, jehož hmotnost po vysušení v peci v proudu vzduchu byla 10 g/m², a při úhlu 180° se získala hodnota adheze v odlupování 1,4 N/cm). Adhezivní kompozice A obsahovala vodou unášené akrylové adhezivo citlivé na tlak, ve kterém jsou isooktylakrylát a kyselina akrylová zastoupeny v hmotnostním poměru 95,5:4,5. Tato adhezivní

kompozice se připravila emulzní polymerační metodou popsanou v příkladu 5 patentu US 24,906 (Ulrich). Po polymeraci se získané akrylové adhezivo citlivé na tlak izolovalo z emulze a rozpustilo ve směsi (80/20) heptanu a propylalkoholu, čímž se získal 25% hmotn. roztok.

Adhezivní kompozice B obsahovala adhezivo ve formě akrylátových mikrokuliček, které se připravilo v podstatě způsobem popsaným v patentu US 3,691,140 (Silver) z 98 % isooktylakrylátu a 2 % amoniumakrylátu. Mikrokuličky se izolovaly z výsledné suspenze a dispergovaly v heptanu, čímž se získala 8% hmotn. disperze mikrokuliček. Vzorem opatřený povrch výše popsaného papíru se potom nalaminoval na stranu výsledné oboustranně potažené LLDPE fólie nesoucí adhezivo obsahující mikrokuličky, čímž se vytvořilo jednoduché provedení výrobku indikujícího pokus o neoprávněné odstranění. Polyesterová vložka se z výrobku odstranila a získaná odkrytá adhezivní vrstva se přilepila k dvouvrstvému bezpečnostnímu sklu a pevně přitiskla pomocí ruky. Po 15 minutách byl proveden pokus o odstranění výrobku ze skleněného podkladu. Okraj výrobku se mírně nadzdvihl a táhnul ve směru přibližně 90° od povrchu podkladu. To způsobilo roztržení výrobku na dvě samostatné části. Jedna část zůstala na podkladu a druhá se zcela odtrhla.

Část, která zůstala na podkladu, obsahovala první adhezivní vrstvu, fólii, druhou adhezivní vrstvu a šachovnicový vzor ploch, které obsahovaly vlákna delaminována z papíru. Papírová vlákna byla snadno identifikovatelná v místech, která postrádala odtržitelný povlak. Část, která se zcela odtrhla, obsahovala uvolnitelný povlak a zbytek papíru. Vizuální kontrola

ukázala, že došlo k delaminaci papíru na jedné straně šachovnicového vzoru.

Část, která zůstala na podkladu, se odstranila v jednom kuse uchopením této části za okraj a odtažením pod úhlem přibližně 45° od povrchu podkladu. Tato část se během odstraňování napnula, ale nepraskla. Tlakově senzitivní adhezivní spoj s podkladem se postupně rozrušil a po odstranění zbývajících částí nezůstal na povrchu žádný zbytek adheziva.

Výše popsaným způsobem se připravilo určité množství oboustranně potažených LLDPE fólií, které se aplikovaly na skleněnou testovací desku. Hodnoty adheze v odlupování při různých úhlech odlupování jsou shrnuty v tabulce 1.

Tabulka 1

Směr odstraňování *	úhel odstraňování (stupně)	adheze v odlupování (N/cm)	protažení (%)
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 = odstraňování odlupováním v podélném směru fólie

CD = odstraňování odlupováním v příčném směru fólie

DD = odstraňování odlupováním v diagonálním směru fólie

Příklad 2

Zadní ne-retroreflexní strana pružné retroreflexní fólie obsahující jako reflexní prvky skleněné korálky (dostupná jako Scotchlite VP5500 Reflective Sheeting od společnosti 3M Company, St. Paul, MN) se tepelně laminovala na 25 μm silnou neprůsvitnou bílou polyethylentereftalátovou (PET) fólii s cílem chránit hliníkovou reflexní vrstvu. Přední retroreflexní povrch této fólie se následně potáhnul kontinuální spojovací vrstvou polyurethanové pryskyřice (dostupné jako Neorez R960 od společnosti Zeneca Resins, Waalwijk, Holandsko). Pryskyřicová kompozice na bázi vody se nanasla gravírovacím způsobem a 1 minutu sušila při 80 °C. Po vysušení poskytla vrstvu o tloušťce přibližně 4 μm . Na výslednou spojovací vrstvu se potom gravírovacím způsobem, který byl popsán v příkladu 1, nanasla v šachovnicovém vzoru uvolnitelný povlak.

Na vzorovaný uvolnitelný povlak se pomocí sítotisku aplikovala kontinuální vrstva transparentního inkoustu na bázi rozpouštědla (dostupného jako Scotchlite Transparent Ink.1900 (Blue-Violet) od společnosti 3M Company, St. Paul, MN). Výsledný inkoustový povlak se sušil 40 sekund při 60 °C a poskytl suchou vrstvu o tloušťce přibližně 10 μm .

Oboustranně potažená LLDPE fólie z příkladu 1 se následně nalepila na laminát obsahující reflexní vrstvu, spojovací vrstvu, vzorovaný uvolnitelný povlak a inkoustovou vrstvu. Strana fólie nesoucí mikrokuličky, na které se nacházelo adhezivo, se pomocí mechanického laminátoru přilepila při 23 °C k inkoustové vrstvě a poskytla tak retroreflexní výrobek indukující neoprávněný pokus o odstranění. Z výrobku se odstranila ochranná PET

fólie a odkrytá adhezivní vrstva se přilepila k dvouvrstvé desce bezpečnostního skla a pevně přitlačila rukou. Po 15 minutách se provedl pokus o odstranění výrobku ze skleněného podkladu. Okraj výrobku se mírně nadzdvihnul a táhnul ve směru přibližně 90° od povrchu substrátu. Výrobek nemohl být odstraněn najednou. Výrobek vykazoval poškození uvnitř vrstvy a rozdělil se na dvě části, přičemž jedna zůstala přilepená k podkladu a druhá se zcela oddělila.

Část, která zůstala přilepená k podkladu obsahovala oboustranně potaženou LLDPE fólii a snadno identifikovatelné části inkoustové vrstvy, které odpovídaly plochám nesoucím uvolnitelný povlak. Část, která se zcela oddělila od podkladu, obsahovala reflexní vrstvu, spojovací vrstvu, vzorovaný uvolnitelný povlak a části inkoustové vrstvy, které odpovídaly plochám postrádajícím uvolnitelný povlak. Poškozená inkoustová vrstva takto vizuálně indikovala pokus o neoprávněné odstranění výrobku.

Část výrobku, která zůstala přilepena ke skleněnému podkladu, se potom ze skleněného podkladu odstranila v jednom kuse uchopením této části za její okraj a odtažením pod úhlem přibližně 45° od povrchu podkladu. Tato část se při odstraňování napnula, ale nepřetrhla. Lepidlo citlivé na tlak přilepené ke skleněnému podkladu se postupně a čistě odlamovalo a po odstranění této části výrobku na povrchu podkladu nezbylo žádné adhezivo.

Příklad 3

Čelní retroreflexní povrch fólie z příkladu 2 se potáhl kontinuální polyurethanovou spojovací vrstvou a vzorovaným uvolnitelným povlakem v podstatě stejným

způsobem jako v příkladu 2. Potom se pomocí zahřátého laminátoru (od společnosti Sallmetal, Raalte, Holandsko) na vzorovaný uvolnitelný povlak nalaminovala při 100 °C tenká transparentní holografická fólie (od společnosti Crown Roll Leaf, Peterson, Holandsko). Holografická fólie obsahovala polyesterovou uvolnitelnou spodní vrstvu, strukturovanou vrstvu na bázi polymethylmethakrylátu, reflexní prvek na bázi sulfidu zinečnatého s vysokým odrazovým indexem a tenkou adhezivní vrstvu. Po laminaci se odstranila polyesterová vrstva. Na tenkou transparentní holografickou vrstvu se pomocí sítotisku aplikovala kontinuální vrstva transparentního inkoustu na bázi rozpouštědla (dostupného jako Scorchlite Transparent Ink.1900 (Blue-Violet) od společnosti 3M Company, St. Paul, MN). Výsledný inkoustový povlak se sušil 40 sekund při 60 °C a poskytl suchý povlak o tloušťce přibližně 10 µm.

Oboustranně potažená LLDPE fólie z příkladu 1 se následně nalepila na laminát obsahující reflexní vrstvu, spojovací vrstvu, vzorovaný uvolnitelný povlak, holografickou fólii a inkoustovou vrstvu. Strana fólie nesoucí mikrokuličky obsahující adhezivo se pomocí mechanického laminátoru přilepila při 23 °C k inkoustové vrstvě a poskytla tak výrobek indukující neoprávněný pokus o odstranění. Z výrobku se odstranila ochranná PET fólie a odkrytá adhezivní vrstva se přilepila ke dvouvrstvé desce bezpečnostního skla a pevně přitlačila rukou. Po 15 minutách se provedl pokus o odstranění výrobku ze skleněného podkladu. Okraj výrobku se mírně nadzdvihl a táhnul ve směru přibližně 90° od povrchu substrátu. Výrobek nemohl být odstraněn najednou a rozdělil se na dvě části, přičemž jedna zůstala přilepená k podkladu a druhá se zcela oddělila.

Část, která zůstala přilepená k podkladu obsahovala oboustranně potaženou LLDPE fólii a snadno identifikovatelné části jak inkoustové vrstvy, tak holografické fólie, které odpovídaly plochám nesoucím uvolnitelný povlak. Část, která se zcela oddělila od podkladu, obsahovala reflexní vrstvu, spojovací vrstvu, vzorovaný uvolnitelný povlak a části inkoustové vrstvy a holografické fólie, které odpovídaly plochám postrádajícím uvolnitelný povlak. Poškozená inkoustová vrstva takto vizuálně indikovala pokus o neoprávněné odstranění výrobku.

Část výrobku, která zůstala přilepena ke skleněnému podkladu, se potom ze skleněného podkladu odstranila v jednom kuse uchopením této části za její okraj a odtažením pod úhlem přibližně 45° od povrchu podkladu. Tato část se při odstraňování napnula, ale nepřetrhla. Lepidlo citlivé na tlak přilepené ke skleněnému podkladu se postupně a čistě odlamovalo a po odstranění této části výrobku na povrchu podkladu nezbylo žádné adhezivo.

Druhý výrobek indikující neoprávněný pokus o odstranění výrobku se připravil stejným způsobem a přilepil ke skleněnému podkladu, kde se ponechal 40 dní při 70 °C, čímž se simulovala dlouhodobá expozice čelního skla automobilu teple. Při pokusech o odstranění výrobku došlo k poškození uvnitř vrstvy a výše popsané delaminaci. Pokus o odstranění byl zřejmý jak z poškození hologramu, tak z poškození inkoustové vrstvy, ke kterým došlo v průběhu odstraňování.

Příklad 4

Příklad 3 se zopakoval s tou výjimkou, že se na obě strany oboustranně potaženého LLDPE fóliového jádra nanaslo stejné na tlak citlivé adhezivo na bázi akrylu. Toto adhezivo obsahovalo kopolymer isooktylakrylátu a kyseliny akrylové ve hmotnostním poměru 95,5 : 4,5. Sto hmotnostních dílů kopolymeru se modifikovalo 25 hmotnostními díly vysoce stabilizované esterové pryskyřice (dostupné jako Foral 85 od společnosti Hercules, Rijswijk, Holandsko). Rozdílné adheze na jednotlivých stranách fólie se dosáhlo nanesením vyššího povlaku adheziva na jedné straně a nižšího na straně druhé. Povlak na jedné straně (strana určená pro připevnění k podkladu) měl tloušťku 100 μm . (Takový adhezivní povlak nanesený na 50 μm silné polyethylen-tereftalátové fólii vykazoval při 180° hodnotu adheze v odlupování 7,5 N/cm). Adhezivní povlak na opačné straně fólie měl tloušťku 50 μm . (Takový adhezivní povlak nanesený na 50 μm silné polyethylen-tereftalátové fólii vykazoval při 180° hodnotu adheze v odlupování 4,0 N/cm).

Výsledná oboustranně potažená LLDPE fólie se následně přilepila k laminátu z příkladu 3, který obsahoval retroreflexní fólii, spojovací vrstvu, vzorovaný uvolnitelný povlak, holografickou fólii a inkoustovou vrstvu. Strana fólie nesoucí tenčí vrstvu adheziva se za použití mechanického laminátoru při 23 °C slepila s inkoustovou vrstvou a poskytla výrobek indikující neoprávněný pokus o odstranění. Výrobek se nalepil na skleněný podklad, přičemž chování výrobku bylo po neoprávněném pokusu o odstranění tohoto výrobku z podkladu stejné jako v již popsáném příkladu 3. Část, která zůstala na podkladu, se odstranila uchopením okraje tohoto zbytku a

odtažením po úhlem přibližně 90° z povrchu podkladu. Během odstraňování se tato část napnula, ale nepřetrhla. Po úplném zrušení adhezivního spoje mezi zbytkem, výrobku a podkladem, nebyl na podkladu viditelný žádný zbytek adheziva.

Příklad 5

Fólie blokového kopolymeru styrenu, ethyleny, butyleny a styrenu (SEBS), dostupná od společnosti Shell Chemicals jako Kraton G-1657, o tloušťce $220\text{ }\mu\text{m}$ se připravila standardní vytlačovací technikou pomocí dvoušnekového vytlačovacího extrudéru. Výsledná elastická fólie se z obou stran potáhla na tlak citlivým adhezivem na bázi pryžové pryskyřice, které obsahovalo sto hmotnostních dílů blokového polymeru styrenu-isoprenu-styrenu (dostupného jako Kraton 1107 od společnosti Shell Chemicals), 120 hmotnostních dílů C5 alifatické pryskyřice (dostupné jako Escorez 1310 od společnosti Exxon, Belgie), 54 hmotnostních dílů polyterpenové pryskyřice (dostupné jako Zonarez A25 od společnosti Arizona Chemicals) a tři díly antioxidantu (dostupného jako Irganox 1076 od společnosti Ciba Geigi, Basel, Švýcarsko). Na jednu stranu SEBS fólie se adhezivo nanoslo v tloušťce $35\text{ }\mu\text{m}$ a na druhou stranu v tloušťce $19\text{ }\mu\text{m}$. Na silnější adhesivní povlak se nalaminovala silikonem potažená polyesterová vrstva a určila se adheze v odlupování obou adhesivních povlaků k podkladu z nerezové oceli, která činila $6,8\text{ N/cm}$ ($19\text{ }\mu\text{m}$ vrstva) resp. $8,5\text{ N/cm}$ ($38\text{ }\mu\text{m}$ vrstva).

Výsledná oboustranně potažená fólie se přilepila stranou opatřenou tenčí vrstvou adheziva k inkoustové

vrstvě retroreflexního laminátu, který byl popsán v příkladu 3 a poskytla tak výrobek indikující neoprávněný pokus o odstranění. Tento laminát obsahoval (v uvedeném pořadí) retroreflexní fólii, kontinuální spojovací vrstvu, vzorovaný uvolnitelný povlak, tenkou transparentní holografickou fólii a kontinuální vrstvu inkoustu. Polyesterová vrstva se odstranila a výrobek se pevně přitlačil k čisté skleněné desce. Při pokusu o odstranění z podkladu se výrobek delaminoval v podstatě stejným způsobem jako v příkladu 3, kde jedna část výrobku zůstala přilepena k podkladu.

Část výrobku, která zůstala přilepená k podkladu, se stávala z oboustranně potažené SEBS fólie a šachovnicově vzorovaných inkoustových/hologramových fragmentů, které odpovídaly oblastem pokrytým uvolnitelným povlakem. Část výrobku, která se zcela oddělila od podkladu, obsahovala retroreflexní fólii, spojovací vrstvu, vzorovaný uvolnitelný povlak a části inkoustové vrstvy a holografické fólie, které odpovídaly plochám, na nichž nebyl nanesen uvolnitelný povlak. Část výrobku, která zůstala přilepená k podkladu, mohla být z tohoto podkladu čistě odstraněná uchopením jednoho okraje a odtážením z povrchu podkladu.

Příklad 6

Příklad 5 se zopakoval s tou výjimkou, že se jako nosič pro adhezivní vrstvy použila jiná elastomerní fólie. Extrudací se připravila 50 µm silná fólie polotransparentního anisotropního elastického filmu, který obsahoval 60 hmotnostních dílů blokového polymeru styrenu-isoprenu-styrenu (komerčně dostupného jako Vector 4111D od společ-

nosti Deutsche Exxon Chemicals GmbH) a 40 hmotnostních dílů polypropylenu (hustota $0,905 \text{ g/cm}^3$, dostupného jako PPH 7060S od společnosti Fina Chemicals, Belgie). Výsledná elastická fólie obsahovala nerozpustná polypropylenová vlákna, probíhající v rovině fólie z horního povrchu rouna směrem dolů a zapouzdřená v elastomerní matrici. Anisotropní fólie byla protažitelná a elastická v příčném směru, ale méně protažitelná a elastická ve směru z horního povrchu směrem dolů.

Obě strany elastické fólie se potáhly na tlak citlivým adhezivem na bázi pryžové pryskyřice z příkladu 5 a fólie se nalaminovala na laminát použitá v příkladu 3, který obsahoval retroreflexní fólii, kontinuální spojovací vrstvu, vzorovaný uvolnitelný povlak, tenkou holografickou fólii a kontinuální vrstvu inkoustu. Tenčí vrstva adheziva citlivého na tlak nanesená na elastickém nosiči se nalaminovala na inkoustovou vrstvu retroreflexního laminátu. Získaný výrobek indikující neoprávněný pokus o odstranění se přilepil ke skleněnému podkladu. Při pokusech o odstranění výrobku z podkladu se výrobek delaminoval. Část výrobku, která zůstala přilepená k podkladu, mohla být z podkladu čistě odstraněna uchopením okraje části výrobku a jejím odtažením z povrchu podkladu.

Příklad 7

Výrobek indikující pokus o neoprávněné odstranění se připravil za použití adhezivní fólie citlivé na tlak (PSA) (která neobsahovala nosič pro adhezivo) a nikoliv za použití nosiče obsahujícího oboustranně potaženou fólii, který byl použit ve výše popsanych příkladech. PSA fólii

byla neprůhledná fólie adheziva na bázi syntetické pryžové pryskyřice (dostupné jako Power Strips od společnosti Beiersdorf AG, Hamburg, Německo). PSA fólie byla homogenní a oba její adhezivní povrchy byly překryty ochrannými vrstvami. Jedna z těchto ochranných vrstev se z fólie odstranila a odkrytý adhezivní povrch se nalepil na retroreflexní laminát z příkladu 3 obsahující (v uvedené pořadí) retroreflexní fólii, kontinuální spojovací vrstvu, vzorovaný uvolnitelný povlak, tenkou transparentní holografickou fólii a kontinuální vrstvu transparentního inkoustu.

Z finálního výrobku indikujícího neoprávněný pokus o odstranění se sejmula druhá ochranná vrstva a výrobek se přilepil ke skleněnému podkladu. Po 15 minutách se provedl pokus o odstranění výrobku. Výrobek vykazoval poškození mezi vrstvami a rozdělil se na dvě části, přičemž jedna část se zcela oddělila a druhá zůstala přilepená k povrchu podkladu. Část, která zůstala na povrchu podkladu obsahovala PSA fólii, celou vrstvu inkoustu a šachovnicový vzor holografické fólie, který odpovídal plochám, na nichž byl nanesen uvolnitelný povlak. Šachovnicový vzor poškozené holografické fólie byl dobře patrný při odrazu světla od povrchu (zcela oddělené části výrobku) pod určitými úhly. Část výrobku, která se zcela oddělila od podkladu, byla tvořena retroreflexní fólií, kontinuální spojovací vrstvou, šachovnicově vzorovaným uvolnitelným povlakem a šachovnicovým vzorem holografické fólie, který odpovídal plochám, na nichž byl nanesen uvolnitelný povlak. Část výrobku, která zůstala na podkladu, mohla být odstraněna v jednom kuse uchopením za úchopné ouško, kterým byl opatřen jeden konec PSA fólie, a odtažením přibližně pod úhlem 30° z povrchu substrátu.

Příklad 8

Příklad 3 se zopakuje s tou výjimkou, že se oboustranně potažená LLDPE fólie připraví potažením obou stran LLDPE fólie stejnou na tlak citlivou adhezivní kompozicí na bázi akrylu. Adhezivo obsahovalo lepivý kopolymer isooktylakrylátu a kyseliny akrylové, které byly v kopolymeru obsaženy ve hmotnostním poměru 95,5 : 4,5. 100 Hmotnostních dílů kopolymeru se modifikovalo 25 hmotnostními díly vysoce stabilizované esterové pryskyřice (dostupné jako Foral 85 od společnosti Hercules, Rijswijk, Holandsko). Různé adheze se dosáhlo použitím vyšší vrstvy adheziva na jedné straně fólie a nižší vrstvy adheziva na druhé straně fólie.

Výrobek indikující neoprávněný pokus o odstranění se připravil nalaminováním výsledné oboustranně potažené fólie na retroreflexní laminát z příkladu 3, který obsahoval retroreflexní fólii, kontinuální spojovací vrstvu, vzorovaný uvolnitelný povlak, tenkou transparentní holografickou fólii a kontinuální vrstvu transparentního inkoustu, nalepením inkoustové vrstvy laminátu na stranu oboustranně potažené fólie nesoucí nižší vrstvu adheziva. Výsledný výrobek se aplikoval na skleněný povlak a při pokusu o odstranění z tohoto podkladu se delaminoval. Část, která zůstala přilepená k podkladu, obsahovala oboustranně potaženou fólii a vzor fragmentů inkoustové a holografické fólie. Tuto část bylo možné odstranit jejím uchopením a odtažením od povrchu podkladu.

Příklad 9

Příklad 8 se zopakoval s tou výjimkou, že se LLDPE nosná fólie nahradila vrstvou nízkohustotního polyethylenu (LDPE), která měla tloušťku 28 μm a hustotu 0,92 g/cm³ (dostupná od společnosti Klerk's, Noordwijkerhout, Holandsko). Výsledný výrobek se aplikoval na skleněný podklad a při pokusu o odstranění z povrchu se delaminoval. Část, která zůstala přilepená k podkladu, obsahovala oboustranně potaženou fólii a vzor fragmentů inkoustové a holografické fólie. Tato část se mohla odstranit uchopením této části a odtažením od povrchu podkladu, při kterém došlo k napnutí této části a k přerušení adhezivního spoje.

Příklad 10

Příklad 3 se zopakoval s tou výjimkou, že se pružná retroreflexní fólie nahradila 50 μm čirou polyethylen-tereftalátovou (PET) fólií. Na čirou PET fólii se nanasla kontinuální spojovací vrstva, vzorovaný uvolnitelný povlak, tenká holografická fólie a kontinuální inkoustová vrstva v podstatě stejným způsobem jako v příkladu 3. Výsledný výrobek indikující neoprávněný pokus o odstranění propouštěl potom, co byl nalepen na skleněný podklad, světlo. Při pokusu o odstranění z podkladu se výrobek delaminoval. Část, která zůstala nalepená na podkladu, bylo možné čistě odstranit odtažením.

Příklad 11

Příklad 3 se zopakoval s tou výjimkou, že se pružná retroreflexní fólie z příkladu 3, která obsahovala jako reflexní prvky skleněné korálky, nahradila pružnou retroreflexní fólií, která obsahovala reflexní prvky, které měly tvar rohů kostky, (dostupná jako Flexible Diamond Grade Reflective Sheeting 973 od společnosti 3M Company, St. Paul, MN). Výsledný výrobek se aplikoval na skleněný podklad a při pokusu o odstranění se delaminoval. Část, která zůstala přilepená k podkladu, obsahovala oboustranně potaženou fólii a vzor fragmentů inkoustové a holografické fólie. Tuto část bylo možné odstranit jejím uchopením a odtažením z povrchu substrátu, při kterém došlo k porušení adhezivního spoje.

Závěrem je třeba upozornit, že výše uvedená příkladná provedení mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Výrobek indikující neoprávněný pokus o odstranění v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje (a) fólii adheziva citlivého na tlak nebo pásek potažený adhezivem citlivým na tlak, které lze odstranit z povrchu podkladu odtažením uvedené fólie nebo pásku z povrchu podkladu bez toho, že by došlo k vnitřnímu poškození a (b) alespoň jednu poškoditelnou vrstvu, která bude po provedení pokusu o odstranění výrobku z povrchu podkladu vykazovat vnitřní poškození; přičemž pokus o odstranění výrobku z povrchu podkladu dále vede k oddělení složek (a) a (b), při kterém zůstane složka (a) přilepena k povrchu podkladu.

2. Výrobek podle nároku 1 v y z n a č e n ý t í m , že fólii nebo pásek lze z povrchu podkladu odstranit odtažením této fólie nebo pásku pod úhlem přibližně 45° z povrchu podkladu.

3. Výrobek podle nároku 1 nebo 7 v y z n a č e n ý t í m , že fólie nebo pásek obsahuje adhezivo citlivé na tlak, které se zvolí z množiny sestávající z adheziv na bázi akrylátů, blokových kopolymerů, pryžových pryskyřic, poly(α -olefinu) a silikonových adheziv citlivých na tlak; přičemž uvedená páska obsahuje nosič zvolený z množiny sestávající ze silikonových polymerních fólií; polyurethanových fólií; fólií vyrobených z polymerů obsahující zpolymerované jednotky odvozené z jednoho nebo více olefinových monomerů, z jednoho nebo více akrylových

monomerů, z jednoho nebo více vinylových monomerů a z jejich směsí; a fólií vyrobených ze směsí uvedených polymerů.

4. Výrobek podle nároku 3 v y z n a č e n ý t í m , že se adhezivo citlivé na tlak zvolí z množiny sestávající z akrylových adheziv citlivých na tlak a ze silikonových adheziv citlivých na tlak; a uvedené polymery se zvolí z množiny sestávající z polyolefinů a blokových kopolymerů.

5. Výrobek podle nároku 1 v y z n a č e n ý t í m , že pásek obsahuje (a) nosič mající protažení při přetržení v podélném směru přibližně 50 % až 1200 %, Yongův modul přibližně alespoň $17,2 \text{ N/mm}^2$, ale nižší než přibližně 500 N/mm^2 a pevnost v tahu při přetržení, která je dostatečně vysoká na to, aby nedošlo k přetržení nosiče během odstraňování pásy z povrchu podkladu; a (b) adhezivo citlivé na tlak, které je nanášeno alespoň na části alespoň jednoho hlavního povrchu uvedeného nosiče; přičemž páska může být pevně přilepená k povrchu podkladu a následně odstraněna z tohoto povrchu odtáhnutím pod úhlem přibližně 45° z povrchu podkladu.

6. Výrobek podle nároku 1 v y z n a č e n ý t í m , že se poškoditelná vrstva zvolí z množiny sestávající z křehkých materiálů, papírů, indicií, horkotavných adheziv, adheziv citlivých na tlak a nevratně deformovatelných polymerních fólií.

7. Výrobek indikující neoprávněný pokus o odstranění v y z n a č e n ý t í m , že obsahuje (a) pásek potažený adhezivem citlivým na tlak, který obsahuje (i) nosič mající první a druhý hlavní povrch a protažení při přetržení v podélném směru přibližně 50 % až 1200 %, Yongův modul přibližně alespoň $17,2 \text{ N/mm}^2$, ale nižší než přibližně 500 N/mm^2 a pevnost v tahu při přetržení, která je dostatečně vysoká na to, aby nedošlo k přetržení nosiče během odstraňování pásky z povrchu podkladu; a (ii) adhezivo citlivé na tlak, které je nanášeno alespoň na části alespoň jednoho hlavního povrchu uvedeného nosiče; přičemž páska může být pevně přilepená k povrchu podkladu a následně z tohoto povrchu odstraněna odtáhnutím pod úhlem přibližně 45° z povrchu podkladu; (b) poškoditelnou vrstvu, která při pokusu o odstranění výrobku z povrchu podkladu vykazuje vnitřní poškození a která obsahuje indicie; (c) vzorovaný uvolnitelný povlak; a (d) retroreflexní vrstvu.

8. Výrobek podle nároku 1 nebo 7 v y z n a č e n ý t í m , že adhezivo citlivé na tlak obsahuje akrylové adhezivo citlivé na tlak.

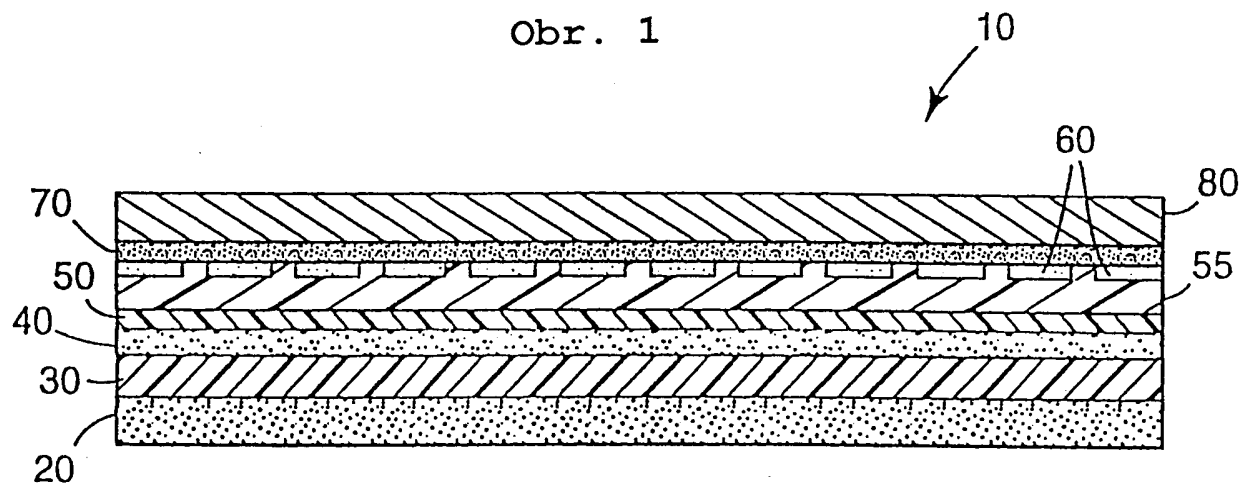
9. Výrobek podle nároku 1 nebo 7 v y z n a č e n ý t í m , že dále obsahuje druhou poškoditelnou vrstvu, která obsahuje holografickou fólii.

10. Výrobek podle nároku 9 v y z n a č e n ý t í m , že dále zahrnuje základní povlak.

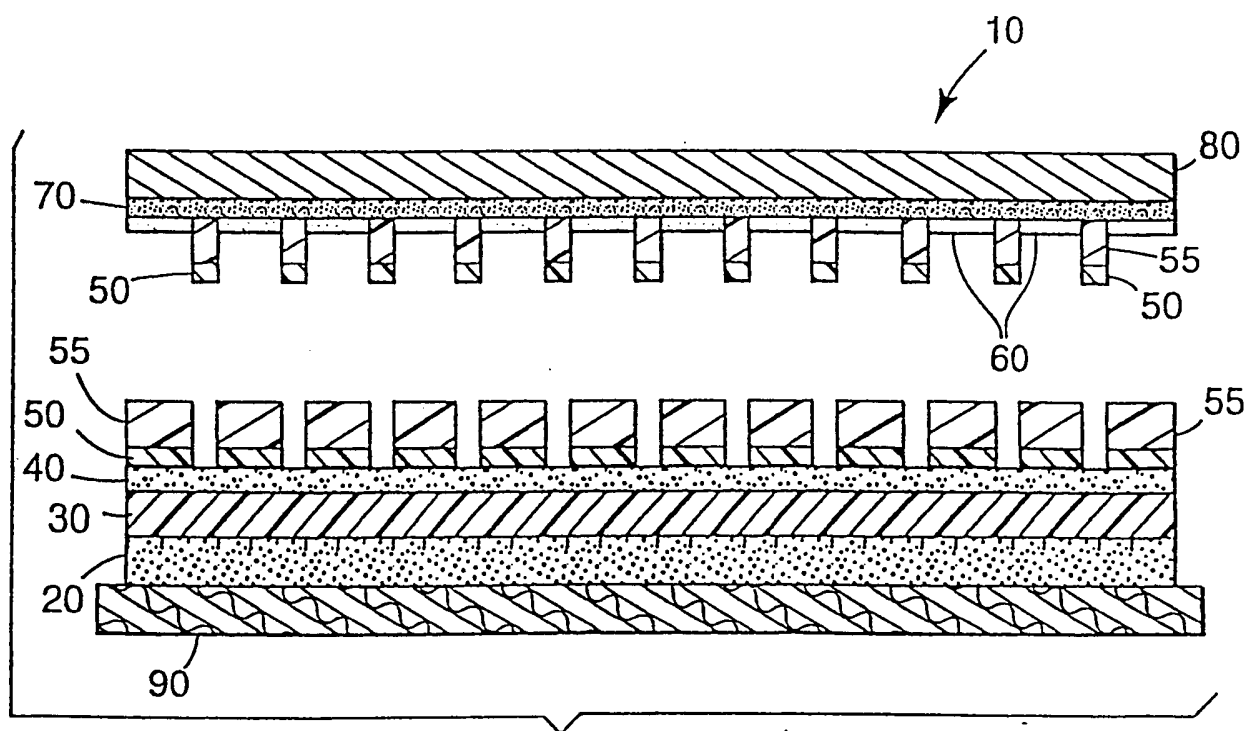
11. Podklad nesoucí výrobek podle nároku 1 nebo 7.

Zastupuje:

Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3