

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5382190号
(P5382190)

(45) 発行日 平成26年1月8日(2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月11日(2013.10.11)

(51) Int.Cl.		F I	
G03H	1/18	(2006.01)	G03H 1/18
B44C	1/17	(2006.01)	B44C 1/17
G03H	1/04	(2006.01)	G03H 1/04
B32B	7/02	(2006.01)	B32B 7/02 103

請求項の数 8 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2012-252907 (P2012-252907)	(73) 特許権者	000002897
(22) 出願日	平成24年11月19日(2012.11.19)		大日本印刷株式会社
(62) 分割の表示	特願2007-161856 (P2007-161856) の分割		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
原出願日	平成19年6月19日(2007.6.19)	(74) 代理人	100101203
(65) 公開番号	特開2013-68960 (P2013-68960A)		弁理士 山下 昭彦
(43) 公開日	平成25年4月18日(2013.4.18)	(74) 代理人	100104499
審査請求日	平成24年11月27日(2012.11.27)		弁理士 岸本 達人
		(72) 発明者	衛藤 浩司
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			大日本印刷株式会社内
		(72) 発明者	阿座上 実
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホログラム転写箔およびホログラム積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、前記基材上に形成され、画像が形成された画像形成層と、前記画像形成層上に形成され、ホログラムが記録された体積ホログラム層と、前記体積ホログラム層上に形成され、熱可塑性樹脂を含有するヒートシール層とを有し、

前記画像形成層に形成された画像と、前記体積ホログラム層に記録されたホログラムの画像とが、一部重なり、

前記体積ホログラム層を構成する材料が、カチオン重合性化合物、ラジカル重合性化合物、光ラジカル重合開始剤系、および、カチオン重合開始剤系を含有し、前記光ラジカル重合開始剤系が増感剤としてシアニン系色素を含むものであることを特徴とする、体積ホログラム転写箔。

【請求項2】

前記画像形成層に形成された画像が、パターン、線画、文字、図形または記号のうちの少なくともいずれかであることを特徴とする、請求項1に記載の体積ホログラム転写箔。

【請求項3】

前記画像形成層が、紫外線を吸収することにより蛍光を発する蛍光材料によって画像が形成された蛍光画像形成層であることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載の体積ホログラム転写箔。

【請求項4】

前記画像形成層が、視認する角度によって色が変わる光学可変材料によって画像が形成

された光学可変画像形成層であることを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載の体積ホログラム転写箔。

【請求項 5】

前記体積ホログラム層と前記基材との間に剥離性保護層が形成されていることを特徴とする、請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載の体積ホログラム転写箔。

【請求項 6】

前記剥離性保護層が、前記体積ホログラム層と前記画像形成層との間に形成されており、かつ、前記剥離性保護層に紫外線吸収剤が含まれていることを特徴とする、請求項 5 に記載の体積ホログラム転写箔。

【請求項 7】

被転写体と、前記被転写体上に形成され、熱可塑性樹脂を含有するヒートシール層と、前記ヒートシール層上に形成され、ホログラムが記録された体積ホログラム層と、前記体積ホログラム層上に形成され、画像が形成された画像形成層とを有し、

前記画像形成層に形成された画像と、前記体積ホログラム層に記録されたホログラムの画像とが、一部重なり、

前記体積ホログラム層を構成する材料が、カチオン重合性化合物、ラジカル重合性化合物、光ラジカル重合開始剤系、および、カチオン重合開始剤系を含有し、前記光ラジカル重合開始剤系が増感剤としてシアニン系色素を含むものであることを特徴とする、体積ホログラム積層体。

【請求項 8】

前記画像形成層に形成された画像が、パターン、線画、文字、図形または記号のうち少なくともいずれかであることを特徴とする、請求項 7 に記載の体積ホログラム積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はホログラム層を被転写体に転写してホログラム積層体を作製するために用いられるホログラム層転写箔、および、ホログラム積層体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ホログラムは、波長の等しい二つの光（物体光と参照光）を干渉させることによって、物体光の波面が干渉縞として感光材料に記録されたものであり、干渉縞記録時の参照光と同一波長の光が当てられると干渉縞によって回折現象が生じ、元の物体光と同一の波面が再生できるものである。ホログラムは、外観が美しく、複製が比較的困難である等の利点を有することからセキュリティ用途等に多く使用されている。なかでもクレジットカードや、キャッシュカード等に代表されるプラスチックカードにおいては、主として複製防止および意匠性付与の観点からホログラム付カードが広く用いられるに至っている。

【0003】

このようなホログラムは、干渉縞の記録形態によっていくつかの種類に分類することができるが、代表的には表面レリーフ型ホログラムと体積型ホログラムとに分けることができる。ここで、上記表面レリーフ型ホログラムは、ホログラム層の表面に微細な凹凸パターンが賦型されることによりホログラムが記録されたものである。一方、上記体積型ホログラムは光の干渉によって生じる干渉縞が、屈折率の異なる縞として厚み方向に三次元的に描画されることによってホログラムが記録されたものである。なかでも、上記体積型ホログラムは材料の屈折率差によってホログラム像が記録されたものであるため、上記レリーフ型ホログラムに比べて複製することが困難であるという利点を有することから、有価証券やカード類の偽造防止手段としての用途が期待されている。

【0004】

また、意匠性の付与や偽造防止手段等としてホログラムを用いる場合において、ホログラムを有価証券やカード等に付与する方法としては、例えば、スリット状のホログラムを編み込む方法や、ホログラムを外部から視認可能なように媒体中に埋め込む方法が知られ

10

20

30

40

50

ているが、一般的にはホログラムを所定の位置に貼付する方法が用いられている。なかでも簡便な方法として、任意の基材上にホログラムが形成されたホログラム転写箔から、ホログラムを転写することによってホログラムを所定の位置に貼付する方法が広く用いられるに至っている。

【0005】

ここで、上記ホログラム転写箔は、基材上にホログラムが記録されたホログラム層、および、熱接着性を有するヒートシール層とがこの順で積層された構成を有するものであり、上記ヒートシール層を介して被転写体上にホログラム層を転写させる機能を有するものである。このようなホログラム転写箔については、例えば、特許文献1、2に開示されている。

10

【0006】

ところで、従来、上記ホログラムは複製することが困難であったことから、偽造防止手段として各種用途に用いられてきたが、近年においてはホログラムを簡易的に複製する技術が普及し始めており、単にホログラムを用いるのみでは偽造防止手段としては不十分であることが指摘されている。このため、上記ホログラム転写箔についても、より偽造防止機能が高く、セキュリティ性に優れたホログラムを転写可能なものが求められるようになっている。

【0007】

【特許文献1】特開2003-316239号公報

【特許文献2】特開2005-3809号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、偽造防止機能の高いホログラム積層体を作製することが可能な、ホログラム転写箔を提供することを主目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するために本発明は、基材と、上記基材上に形成され、画像が形成された画像形成層と、上記画像形成層上に形成され、ホログラムが記録されたホログラム層と、上記ホログラム層上に形成され、熱可塑性樹脂を含有するヒートシール層とを有することを特徴とするホログラム転写箔を提供する。

30

【0010】

本発明のホログラム転写箔によれば、上記ホログラム層に加えて、上記画像形成層が用いられていることにより、本発明のホログラム転写箔を用いてホログラム積層体を作製する際に、上記ホログラム層を上記画像形成層と共に転写することが可能になるため、偽造防止機能に優れたホログラム積層体を作製することができる。

また本発明によれば、上記画像形成層が上記ホログラム層と上記基材との間に形成されていることから、本発明のホログラム転写箔を用いてホログラム積層体を作製した際に、画像形成層と被転写体とが接することを防止することができる。このため、例えば、被転写体に使用されている化合物の作用により上記画像形成層の画像が劣化されることがなく、上記画像形成層の耐久性に優れたホログラム積層体を作製することができる。

40

このようなことから、本発明によれば偽造防止機能の高いホログラム積層体を作製することが可能な、ホログラム転写箔を提供することができる。

【0011】

本発明においては、上記画像形成層に形成された画像と、上記ホログラム層に記録されたホログラムの画像とが、少なくとも一部重なっていることが好ましい。上記画像形成層に形成された画像と、上記ホログラム層に記録されたホログラムの画像とが一部重なっていることにより、本発明のホログラム転写箔を用いて作製されるホログラム積層体において、上記ホログラムが上記画像によって、いわゆる割印された状態になるため、より偽造

50

防止機能に優れたホログラム積層体を得ることができるからである。

【0012】

また本発明においては、上記画像形成層が紫外線を吸収することにより蛍光を発する蛍光材料によって画像が形成された蛍光画像形成層であることが好ましい。上記画像形成層としてこのような蛍光画像形成層が用いられていることにより、紫外線等が照射されない限りは、上記画像形成層の存在を外部から容易に視認できないようにすることができるため、本発明のホログラム転写箔を用いて、より偽造防止機能に優れたホログラム積層体を作製することができるからである。

【0013】

また本発明においては、上記画像形成層が、視認する角度によって色が変わる光学可変材料によって画像が形成された光学可変画像形成層であることが好ましい。上記画像形成層として、このような光学可変画像形成層が用いられていることにより、本発明のホログラム転写箔を用いて、さらに偽造防止機能に優れたホログラム積層体を作製することができるようになるからである。

【0014】

また本発明においては、上記ホログラム層と上記基材との間に剥離性保護層が形成されていることが好ましい。上記剥離性保護層が形成されていることにより、上記基材と上記ホログラム層との密着性を調整することができる結果、本発明のホログラム転写箔からホログラム層を転写させてホログラム積層体を作製する際に、ホログラム層の剥離性を向上させることができるからである。また、本発明のホログラム層転写箔を用いてホログラム積層体を作製する際に、上記剥離性保護層がホログラム層と共に転写されることとなるため、転写されたホログラム層を剥離性保護層によって保護することができるからである。

【0015】

さらに本発明においては、上記剥離性保護層が、上記ホログラム層と上記画像形成層との間に形成されており、かつ、上記剥離性保護層に紫外線吸収剤が含まれていることが好ましい。これにより本発明のホログラム転写箔を用いてホログラム積層体を作製した際に、剥離性保護層によって画像形成層の画像の視認性が妨害されることを防止できるとともに、剥離性保護層によって上記ホログラム層が紫外線によって経時劣化してしまうことを防止できるからである。

【0016】

本発明は被転写体と、上記被転写体上に形成され、熱可塑性樹脂を含有するヒートシール層と、上記ヒートシール層上に形成され、ホログラムが記録されたホログラム層と、上記ホログラム層上に形成され、画像が形成された画像形成層とを有することを特徴とするホログラム積層体を提供する。

【0017】

本発明によれば、上記ホログラム層に加えて、上記画像形成層が用いられていることにより、より偽造防止機能に優れたホログラム積層体を得ることができる。

また本発明によれば、上記画像形成層が上記ホログラム層上に形成されていることから、画像形成層と被転写体とが接することを防止することができる。このため、例えば、被転写体に使用されている化合物の作用により上記画像形成層の画像が劣化されることがなく、上記画像形成層の耐久性に優れたホログラム積層体を得ることができる。

【発明の効果】

【0018】

本発明は、偽造防止機能の高いホログラム積層体を作製することが可能な、ホログラム転写箔を提供することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明のホログラム転写箔の一例を示す概略断面図である。

【図2】本発明のホログラム転写箔の他の例を示す概略断面図である。

【図3】本発明のホログラム転写箔の製造方法の一例を示す概略図である。

10

20

30

40

50

【図４】本発明のホログラム積層体の一例を示す概略断面図である。

【図５】本発明のホログラム積層体の他の例を示す概略断面図である。

【図６】本発明のホログラム積層体の製造方法の一例を示す概略断面図である。

【図７】本発明のホログラム転写箔の他の例を示す概略図である。

【図８】本発明のホログラム転写箔の他の例を示す概略断面図である。

【図９】本発明に用いられる被転写体および本発明のホログラム積層体の具体例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【００２０】

本発明は、ホログラム転写箔およびホログラム積層体に関するものである。

10

以下、本発明のホログラム転写箔およびホログラム積層体について順に説明する。

【００２１】

A．ホログラム転写箔

まず、本発明のホログラム転写箔について説明する。本発明のホログラム転写箔は、基材と、上記基材上に形成され、画像が形成された画像形成層と、上記画像形成層上に形成され、ホログラムが記録されたホログラム層と、上記ホログラム層上に形成され、熱可塑性樹脂を含有するヒートシール層とを有することを特徴とするものである。

【００２２】

このような本発明のホログラム転写箔について図を参照しながら説明する。図１は本発明のホログラム転写箔の一例を示す概略断面図である。図１に例示するように、本発明のホログラム転写箔１０は、基材１と、上記基材１上に形成され、画像が形成された画像形成層２と、上記画像形成層２上に形成され、ホログラムが記録されたホログラム層３と、上記ホログラム層３上に形成され、熱可塑性樹脂を含有するヒートシール層４とを有することを特徴とするものである。

20

【００２３】

本発明のホログラム転写箔によれば、上記ホログラム層に加えて、上記画像形成層が用いられていることにより、本発明のホログラム転写箔を用いてホログラム積層体を作製する際に、上記ホログラム層を上記画像形成層と共に転写することが可能になるため、より偽造防止機能に優れたホログラム積層体を作製することができる。

また本発明によれば、上記画像形成層が上記ホログラム層と上記基材との間に形成されていることから、本発明のホログラム転写箔を用いてホログラム積層体を作製した際に、画像形成層と被転写体とが接することを防止することができる。このため、例えば、被転写体に使用されている化合物の作用により上記画像形成層の画像が劣化されることがなく、上記画像形成層の耐久性に優れたホログラム積層体を作製することができる。

30

このようなことから、本発明によれば偽造防止機能の高いホログラム積層体を作製することが可能な、ホログラム転写箔を提供することができる。

【００２４】

本発明のホログラム転写箔は、少なくとも基材と、画像形成層と、ホログラム層と、ヒートシール層とを有するものであり、必要に応じて他の任意の構成が用いられてもよいものである。

40

以下、本発明のホログラム転写箔に用いられる各構成について順に説明する。

【００２５】

１．画像形成層

まず、本発明に用いられる画像形成層について説明する。本発明に用いられる画像形成層は、画像が形成されたものであり、少なくともホログラム層と上記基材との間に形成されるものである。

【００２６】

本発明に用いられる画像形成層としては、所望の画像が形成されたものであれば特に限定されるものではなく、本発明のホログラム転写箔を用いて作製されるホログラム積層体の用途に応じて、任意の材料によって画像が形成されたものを用いることができる。

50

ここで、本発明に用いられる画像形成層に形成される画像は、本発明のホログラム転写箔を用いて作製するホログラム積層体の用途に応じて、所望の画像とすることができる。なお、本発明における「画像」とは、パターン、線画、文字、図形、記号等のみならず、単に全面が着色された態様も含むものである。

【0027】

また、本発明に用いられる画像形成層は厚みが $0.1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $0.5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。厚みが上記範囲よりも厚いと、本発明のホログラム転写箔を用いて作製されたホログラム積層体の表面に形成される凹凸形状が大きくなってしまい、ホログラム積層体の意匠性を損なったり、または、画像形成層の耐久性が低下してしまうおそれがあるからである。また、上記範囲よりも薄いと、画像形成層に形成された画像の保存安定性等が損なわれるおそれがあるからである。

10

【0028】

本発明に用いられる画像形成層の例としては、例えば、紫外線を吸収することにより蛍光を発する蛍光材料によって画像が形成された蛍光画像形成層、視認する角度によって色が変わる光学可変材料によって画像が形成された光学可変画像形成層等を挙げることができる。本発明においては、これらのいずれの画像形成層であっても好適に用いることができるが、なかでも上記蛍光画像形成層および光学可変画像形成層を用いることが好ましい。その理由は以下の通りである。

すなわち、上記蛍光画像形成層が用いられることにより、上記画像形成層の存在を外部から容易に視認できないようにすることができるため、本発明のホログラム転写箔を用いて、より偽造防止機能に優れたホログラム積層体を作製することができるようになるからである。

20

また、上記光学可変材料で作製された画像は、通常のインキでは複製することが不可能であるため、上記光学可変画像形成層が用いられていることにより、さらに偽造防止機能に優れたホログラム積層体を作製することができるようになるからである。

以下、本発明に用いられる光学可変画像形成層および蛍光画像形成層について詳細に説明する。

【0029】

(1) 光学可変画像形成層

30

まず、本発明に用いられる光学可変画像形成層について説明する。本発明に用いられる光学可変画像形成層は、光学可変材料によって画像が形成されたものである。本発明に用いられる光学可変材料としては、所望の色を発現できるものであれば特に限定されるものではない。このような光学可変材料としては、例えば、パール顔料、偏光インキ、液晶インキ、および再帰反射性インキ等を挙げることができる。本発明においてはこれらの光学可変材料を1種類のみ用いてもよく、あるいは、2種類以上を用いてもよい。

【0030】

上記パール顔料としては、魚介類から抽出したパールエッセンス、塩基性炭酸鉛、酸性ヒ酸鉛、酸塩化ビスマス、雲母を金属酸化物で被覆したもの等を挙げることができる。本発明においてはこれらのいずれパール顔料であっても好適に用いることができるが、なかでも安全性の見地から雲母を金属酸化物で被覆したものが好ましい。ここで、金属酸化物としては、その光沢性および屈折率から酸化チタン、酸化鉄が好ましくは利用される。

40

また、本発明に用いられるパール顔料は、それをさらに顔料、染料等で着色したものであってもよい。

【0031】

上記偏光インキおよび液晶インキとは、偏光コレステリック高分子液晶顔料とバインダーおよび分散剤等を混合したインキを意味するものである。上記偏光コレステリック高分子液晶顔料は、支持体に架橋性液晶ポリオルガノシロキサンと重合開始剤の混合溶液を剪断力などにより配向させながら塗布し、その後紫外線照射や加熱により架橋させ、架橋した液晶層を支持体から剥離し、ミル等で粉砕することによって得ることができる。

50

【0032】

上記再帰反射性インキとは、ガラスビーズなど反射鏡となる粒子をバインダーに分散させたインキである。このようなインキとしては、雲母やアルミニウム粉体、着色パール顔料などその他の顔料素材と混ぜて使用してもよい。

【0033】

(2) 蛍光画像形成層

次に、本発明に用いられる蛍光画像形成層について説明する。本発明に用いられる蛍光画像形成層は、紫外線を吸収することにより蛍光を発する蛍光材料によって画像が形成されたものである。本発明に用いられる蛍光材料としては、所望の波長の紫外線を吸収することにより蛍光を発することができるものであれば特に限定されるものではない。

10

【0034】

本発明に用いられる蛍光材料は少なくとも1種類が用いられるものであるが、本工程においては発光する蛍光の波長が異なる複数の蛍光材料が用いられることが好ましく、特に赤、緑、青の各色を発色する蛍光材料が用いられることが好ましい。これにより本発明に用いられる画像形成層に蛍光でフルカラーの画像を形成することが可能になるからである。

【0035】

本発明に用いられる蛍光材料としては、本発明に用いられる蛍光材料としては、例えば、有機蛍光色素および無機蛍光色素を挙げることができる。

上記有機蛍光色素としては、例えば、有機蛍光色素としては、ジアミノスチルベンジスルホン酸誘導体、イミダゾール誘導体、クマリン誘導体、トリアゾール、カルバゾール、ピリジン、ナフタル酸、イミダゾロン等の誘導体、フルオレセイン、エオシン等の色素、アントラセン等のベンゼン環を持つ化合物などが挙げられる。具体的には可視光で無色の蛍光染料としては、E B - 5 0 1 (三井化学(株)製、発光色：青色)、E G - 3 0 2 (三井化学(株)製、発光色：黄緑色)、E G - 3 0 7 (三井化学(株)製、発光色：緑色)、E R - 1 2 0 (三井化学(株)製、発光色：赤色)、E R - 1 2 2 (三井化学(株)製、発光色：赤色)、蛍光増白剤と呼ばれるユビテックスOB(チバスペシャルティケミカルズ社製、発光色：青色)、ユーロピウム-テノイルトリフルオロアセトンキレート(シンロイヒ(株)、赤橙色)等を挙げることができる。

20

また、上記無機蛍光色素としては、無機蛍光色素としては、Ca、Ba、Mg、Sr、などの酸化物、硫化物、ケイ酸塩、リン酸塩、タングステン酸塩などの結晶を主成分とし、Eu、Mn、Pb、Fe、Mn、Zn、Ag、Cuなどの金属元素または希土類元素をドーブ剤として添加した顔料を用いることができる。具体的には可視光下では無色から白色のG - 3 0 0 シリーズ(SrAl₂O₄:Eu, Dy 根本特殊化学製 発光色：緑)やV - 3 0 0 シリーズ(CaAl₂O₄:Eu, Nd 根本特殊化学製 発光色：紫)等を挙げることができる。

30

【0036】

また、本発明に用いられる蛍光材料としては、たとえば、チオフェン系蛍光色素、キノフタロン系蛍光色素、クマリン系蛍光色素、ビスチリルベンゼン系蛍光色素、オキサゾール系蛍光色素、およびユーロピウム錯体系蛍光色素等を挙げることができる。これらの蛍光色素の具体例としては、例えば特開2004-122690号公報に記載されたものを例示することができる。

40

【0037】

なお、本発明に用いられる蛍光画像形成層には上記蛍光材料以外に、通常、バインダー樹脂が含まれることが好ましい。本発明に用いられるバインダー樹脂としては、例えば、エチルセルロース、エチルヒドロキシセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、酢酸セルロース等のセルロース系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン等のビニル系樹脂、ポリ(メタ)アクリレート、ポリ(メタ)アクリルアミド等のアクリル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル系樹脂、これらの樹脂の混合物等が

50

挙げられる。本発明においてはこれらのいずれの樹脂であっても好適に用いることができる。

【0038】

2. ホログラム層

次に本発明に用いられるホログラム層について説明する。本発明に用いられるホログラム層は、ホログラムが記録されたものであり、本発明のホログラム層転写箔を用いてホログラム積層体を製造する際に、被転写体へ転写されるものである。

以下、このようなホログラム層について詳細に説明する。

【0039】

本発明に用いられるホログラム層は、ホログラムが記録されたものであれば特に限定されるものではなく、本発明のホログラム転写箔を用いて製造されるホログラム積層体の用途等に応じて、所定の種類のホログラムが記録されたホログラム層を用いることができる。なかでも本発明においては、通常、体積型ホログラムが記録された体積ホログラム層、あるいは、レリーフ型ホログラムが記録されたレリーフホログラム層が用いられる。

したがって、以下本発明に用いられる体積ホログラム層およびレリーフホログラム層について順に説明する。

【0040】

2-1: 体積ホログラム層

(1) 構成材料

本発明に用いられる体積ホログラム層を構成する材料としては、体積ホログラムを記録することができるものであれば特に限定されるものではなく、一般的に体積ホログラムに用いられる材料を任意に用いることができる。このような材料としては、例えば、銀塩材料、重クロム酸ゼラチン乳剤、光重合性樹脂、光架橋性樹脂等の公知の体積ホログラム記録材料を挙げることできるが、なかでも本発明においては、(i) バインダー樹脂、光重合可能な化合物、光重合開始剤および増感色素を含有する第1の感光材料、または、(ii) カチオン重合性化合物、ラジカル重合性化合物、光ラジカル重合開始剤系および光カチオン重合開始剤系を含有するからなる第2の感光材料を好適に用いることができる。

以下、このような第1の感光材料および第2の感光材料について順に説明する。

【0041】

(i) 第1の感光材料

まず、上記第1の感光材料について説明する。上述したように第1の感光材料はバインダー樹脂、光重合可能な化合物、光重合開始剤および増感色素を含有するものである。

【0042】

(バインダー樹脂)

上記バインダー樹脂としては、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、またはその部分加水分解物、ポリ酢酸ビニルまたはその加水分解物、アクリル酸、アクリル酸エステル等の共重合可能なモノマー群の少なくとも1つを重合成分とする共重合体、またはそれらの混合物や、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリビニルアルコールの部分アセタール化物であるポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等、またはそれらの混合物等を挙げることができる。ここで、体積ホログラム層を形成する際には、記録された体積ホログラムを安定化するために、加熱してモノマーを移動させる工程が実施される場合がある。このため、本発明に用いられるバインダー樹脂はガラス転移温度が比較的低温、モノマー移動が容易に移動できるものであることが好ましい。

【0043】

(光重合可能な化合物)

上記光重合可能な化合物としては、後述するような1分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する光重合、光架橋可能なモノマー、オリゴマー、プレポリマーおよびそれらの混合物を用いることができる。具体例としては、不飽和カルボン酸およびその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と

10

20

30

40

50

脂肪族多価アミン化合物とのアミド化合物等を挙げることができる。

【0044】

ここで、上記不飽和カルボン酸のモノマーの具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等を挙げることができる。また上記脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例としては、例えば、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタ

10

【0045】

上記メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート等を挙げることができる。また、上記イタコン酸エステルとしてはエチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート等を挙げることができる。また、上記クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラクロトネート等を挙げることができる。さらに上記

20

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等を挙げることができる。さらにまた、上記マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレエート、トリエチレングリコールジマレエート、ペンタエリスリトールジマレエート、ソルビトールテトラマレエート等を挙げることができる。

【0046】

上記ハロゲン化不飽和カルボン酸としては、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルメタクリレート等を挙げることができる。

また、上記不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド等を挙げることができる。

30

【0047】

(光重合開始剤)

本発明に用いられる光重合開始剤としては、例えば、1,3-ジ(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラキス(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、N-フェニルグリシン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、3-フェニル-5-イソキサゾロン、2-メルカプトベンズイミダゾール、また、イミダゾール二量体類等を挙げることができる。なかでも本発明に

40

用いられる光重合開始剤は、記録された体積ホログラムの安定化の観点から、ホログラム記録後に分解処理されるものが好ましい。例えば有機過酸化物系にあっては紫外線照射することにより容易に分解されるので好ましい。

【0048】

(増感色素)

本発明に用いられる増感色素としては、チオピリリウム塩系色素、メロシアニン系色素、キノリン系色素、スチリルキノリン系色素、ケトクマリン系色素、チオキサンテン系色素、キサンテン系色素、オキソノール系色素、シアニン染料、ローダミン染料、チオピリリウム塩系色素、ピリリウムイオン系色素、ジフェニルヨードニウムイオン系色素等を挙げることができる。

50

【0049】

(ii) 第2の感光材料

次に、本発明に用いられる第2の感光材料について説明する。上述したように第2の感光材料は、カチオン重合性化合物、ラジカル重合性化合物、光ラジカル重合開始剤系、および、カチオン重合開始剤系を含有するものである。

【0050】

ここで、このような第2感光材料が用いられる場合、体積ホログラム層に体積ホログラムを記録する方法としては、光ラジカル重合開始剤系が感光するレーザー光等の光を照射し、次いで、光カチオン重合開始剤系が感光する上記レーザー光とは別の波長の光を照射する方法が用いられることになる。

10

【0051】

(カチオン重合性化合物)

上記カチオン重合性化合物としては、ラジカル重合性化合物の重合が比較的粘度の組成物中で行われることが好ましいという点から、室温で液状のものが好適に用いられる。このようなカチオン重合性化合物としては、例えば、ジグリセロールジエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、1,4-ビス(2,3-エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル)シクロヘキサン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等を挙げることができる。

20

【0052】

(ラジカル重合性化合物)

上記ラジカル重合性化合物としては、分子中に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有するものが好ましい。また、本発明に用いられるラジカル重合性化合物の平均屈折率は、上記カチオン重合性化合物の平均屈折率より大きいことが好ましく、なかでも0.02以上大きいことが好ましい。これは、ラジカル重合性化合物とカチオン重合性化合物との屈折率の差によって、体積ホログラムが形成されることによるものである。したがって、平均屈折率の差が上記値以下である場合には、屈折率変調が不十分となるからである。本発明に用いられるラジカル重合性化合物としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、2-プロモスチレン、フェニルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、2,3-ナフタレンジカルボン酸(アクリロキシエチル)モノエステル、メチルフェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、アクリロキシエチルハイドロゲンフタレート等を挙げることができる。

30

【0053】

(光ラジカル重合開始剤系)

本発明に用いられる光ラジカル重合開始剤系としては、体積ホログラムを記録する際に、第1露光によって活性ラジカルを生成し、該活性ラジカルがラジカル重合性化合物を重合させることができるものであれば特に限定されるものではない。また、一般に光を吸収する成分である増感剤と活性ラジカル発生化合物や酸発生化合物を組み合わせ用いてもよい。このような光ラジカル重合開始剤系における増感剤は可視レーザー光を吸収するために色素のような有色化合物が用いられる場合が多いが、無色透明ホログラムとする場合には、シアニン系色素の使用が好ましい。シアニン系色素は一般に光によって分解しやすいため、本発明における後露光、または室内光や太陽光の下に数時間から数日放置することでホログラム中の色素が分解されて可視域に吸収を持たなくなり、無色透明な体積ホログラムを得ることができるからである。

40

【0054】

上記シアニン系色素の具体例としては、アンヒドロ-3,3'-ジカルボキシメチル-9-エチル-2,2'-チアカルボシアニンベタイン、アンヒドロ-3-カルボキシメチル-3',9'-ジエチル-2,2'-チアカルボシアニンベタイン、3,3',9-トリエチル-2,2'-チアカルボシアニン・ヨウ素塩、3,9-ジエチル-3'-カルボキシメチル-2,2'-チアカルボシアニン・ヨウ素塩、3,3',9-トリエチル-2,2

50

′ - (4 , 5 , 4 ′ , 5 ′ - ジベンゾ) チアカルボシアニン・ヨウ素塩、 2 - [3 - (3 - エチル - 2 - ベンゾチアゾリデン) - 1 - プロペニル] - 6 - [2 - (3 - エチル - 2 - ベンゾチアゾリデン) エチリデンイミノ] - 3 - エチル - 1 , 3 , 5 - チアジアゾリウム・ヨウ素塩、 2 - [[3 - アリル - 4 - オキソ - 5 - (3 - n - プロピル - 5 , 6 - ジメチル - 2 - ベンゾチアゾリリデン) - エチリデン - 2 - チアゾリニリデン] メチル] 3 - エチル - 4 , 5 - ジフェニルチアゾリニウム・ヨウ素塩、 1 , 1 ′ , 3 , 3 , 3 ′ , 3 ′ - ヘキサメチル - 2 , 2 ′ - インドトリカルボシアニン・ヨウ素塩、 3 , 3 ′ - ジエチル - 2 , 2 ′ - チアトリカルボシアニン・過塩素酸塩、 アンヒドロ - 1 - エチル - 4 - メトキシ - 3 ′ - カルボキシメチル - 5 ′ - クロロ - 2 , 2 ′ - キノチアシアニンベタイン、 アンヒドロ - 5 , 5 ′ - ジフェニル - 9 - エチル - 3 , 3 ′ - ジスルホプロピルオキサカルボシアニンヒドロキシド・トリエチルアミン塩等が挙げられ、これらの1種または2種以上を組み合わせて使用することができる。

10

【 0 0 5 5 】

上記活性ラジカル発生化合物としては、例えば、ジアリールヨードニウム塩類、あるいは 2 , 4 , 6 - 置換 - 1 , 3 , 5 - トリアジン類が挙げられる。高い感光性が必要なときは、ジアリールヨードニウム塩類の使用が特に好ましい。上記ジアリールヨードニウム塩類の具体例としては、ジフェニルヨードニウム、 4 , 4 ′ - ジクロロジフェニルヨードニウム、 4 , 4 ′ - ジメトキシジフェニルヨードニウム、 4 , 4 ′ - ジターシャリーブチルジフェニルヨードニウム、 3 , 3 ′ - ジニトロジフェニルヨードニウムなどのクロリド、プロミド、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネート、トリフルオロメタンスルホン酸塩、 9 , 1 0 - ジメトキシアントラセン - 2 - スルホン酸塩などが例示される。又 2 , 4 , 6 - 置換 - 1 , 3 , 5 - トリアジン類の具体例としては、 2 - メチル - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 2 , 4 , 6 - トリス (トリクロロメチル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 2 - フェニル - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 2 , 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - (p - メトキシフェニルビニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 2 - (4 ′ - メトキシ - 1 ′ - ナフチル) - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン等が挙げられる。

20

【 0 0 5 6 】

(光カチオン重合開始剤系)

30

本発明に用いられる光カチオン重合開始剤系としては、体積ホログラムが記録される際の第1露光に対しては低感光性で、第1露光と異なる波長の光を照射した後露光に感光してブレンステッド酸あるいはルイス酸を発生し、カチオン重合性化合物を重合させるような開始剤系であれば特に限定されるものではない。なかでも本発明においては第1露光の間はカチオン重合性化合物を重合させないものが用いられることが特に好ましい。このような光カチオン重合開始剤系としては、例えばジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類、鉄アレン錯体類等が挙げられる。ジアリールヨードニウム塩類で好ましいものとしては上述した光ラジカル重合開始剤系で示したヨードニウムのテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネートなどが挙げられる。トリアリールスルホニウム塩類で好ましいものとしては、トリフェニルスルホニウム、 4 - ターシャリーブチルトリフェニルスルホニウム等が挙げられる。

40

【 0 0 5 7 】

(屈折率の測定方法)

ここで、上記カチオン重合性化合物に光カチオン重合開始剤を加えることによって得られる樹脂の屈折率は次のようにして測定することができる。すなわち、表面離型処理PETフィルム(例えば、商品名「SP-PET」50 μ m、トーセロ(株)製)へ上記カチオン重合性化合物に光カチオン重合開始剤を加えることによって得られる樹脂を、アプリケーションケータを用いて20 μ m程度塗工し、熱乾燥させた後、紫外線照射をして硬化させる。次に、カチオン重合性化合物+光カチオン重合開始剤/表面離型処理PETフィルムの層が

50

ら表面離型処理PETフィルムを剥離して、カチオン重合性化合物 + 光カチオン重合開始剤の単層を作製する。上記のように作製したカチオン重合性化合物 + 光カチオン重合開始剤の単層を、屈折率測定装置（アタゴ社製、多波長アッペ屈折計DR-M4）を用い、屈折率補償液としてモノプロモナフタレンを使用して、測定波長589nmにおける屈折率を測定する。

なお、ラジカル重合性化合物に光ラジカル重合開始剤を加えることによって得られる樹脂についても、上記と同様の方法により屈折率を測定することができる。

【0058】

（その他）

第2の感光材料には、必要に応じてバインダー樹脂、熱重合防止剤、シランカップリング剤、可塑剤、着色料等を併用してもよい。バインダー樹脂は、ホログラム形成前の組成物の成膜性、膜厚の均一性を改善する場合や、レーザー光等の光の照射による重合で形成された干渉縞を後露光までの間、安定に存在させるために使用される。バインダー樹脂は、カチオン重合性化合物やラジカル重合性化合物と相溶性のよいものであればよく、例えば塩素化ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレートと他の（メタ）アクリル酸アルキルエステルとの共重合体、塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合体、ポリ酢酸ビニル等が挙げられる。バインダー樹脂は、その側鎖又は主鎖にカチオン重合性基等の反応性を有していてもよい。

【0059】

（2）その他

本発明に用いられる体積ホログラム層の厚みは、所定の体積ホログラムを形成することができる範囲内であれば特に限定されるものではなく、上述した構成材料の種類に応じて適宜調整することができる。なかでも本発明に用いられる体積ホログラム層の厚みは、1μm～50μmの範囲内であることが好ましく、特に3μm～25μmの範囲内であることが好ましい。

【0060】

2-2：レリーフホログラム層

本発明に用いられるレリーフホログラム層としては、一般的にレリーフ型ホログラムが記録されたホログラム層として公知のものを用いることができる。このようなレリーフホログラム層としては、例えば、フォトレジストにホログラム原画を露光して凹凸状のレリーフ面を作製し、これを原版として、このレリーフ面にニッケルメッキを施して得られた金型を合成樹脂などからなるホログラム形成層に合わせ加熱加圧により、凹凸状のホログラム画像を成形したもの等を挙げることができる。

【0061】

3．ヒートシール層

次に本発明に用いられるヒートシール層について説明する。本発明に用いられるヒートシール層は熱可塑性樹脂を含有するものであり、本発明のホログラム転写箔を用いてホログラム積層体を製造する際に、ホログラム層と被転写体とを接着させる機能を有するものである。

以下、本発明に用いられるヒートシール層について詳細に説明する。

【0062】

本発明に用いられる熱可塑性樹脂としては、本発明のホログラム転写箔からホログラム層が転写される被転写体の種類に応じて、ホログラム層と被転写体とを接着できるものであれば特に限定されるものではない。このような熱可塑性樹脂としては、例えば、マレイン酸変性塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、エチレン-イソブチルアクリレート共重合樹脂、ブチラール樹脂、ポリ酢酸ビニルおよびその共重合体樹脂、アイオノマー樹脂、酸変性ポリオレフィン系樹脂、アクリル系・メタクリル系などの（メタ）アクリル系樹脂、アクリル酸エステル系樹脂、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体、ポリメチルメ

10

20

30

40

50

タクリレート系樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリプロピレン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニル系樹脂、マレイン酸樹脂、アルキッド樹脂、ポリエチレンオキサイド樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、メラミン・アルキッド樹脂、シリコン樹脂、ゴム系樹脂、スチレンブタジエンスチレンブロック共重合体(SBS)、スチレンイソプレンスチレンブロック共重合体(SIS)、スチレンエチレンブチレンスチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレンエチレンプロピレンスチレンブロック共重合体(SEPS)等を挙げることができる。本発明においてはこれらのいずれの熱可塑性樹脂であっても好適に用いることができる。

【0063】

なお、本発明に用いられる熱可塑性樹脂は1種類のみであってもよく、あるいは、2種類以上であってもよい。

【0064】

本発明に用いられるヒートシール層には、上記熱可塑性樹脂以外に他の添加剤が含まれていてもよい。本発明に用いられる添加剤としては、例えば、分散剤、充填剤、可塑性、帯電防止剤等を挙げることができる。

【0065】

本発明に用いられるヒートシール層の厚みは特に限定されるものではなく、ホログラム層箔の種類や、本発明のホログラム転写箔を用いてホログラム層が転写される被転写体の種類等によって適宜選択されるものであるが、通常、 $0.3\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、なかでも $0.5\mu\text{m}$ ～ $25\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。厚みが上記範囲よりも薄いと被転写体との接着性が不十分になってしまう可能性があるからである。また上記範囲よりも厚いと、本発明のホログラム転写箔からホログラム層を転写する際に、ヒートシール層を加熱する温度が高くなりすぎてしまい、基材等に損傷が生じてしまう可能性があるからである。

【0066】

4. 基材

次に、本発明に用いられる基材について説明する。本発明に用いられる基材は、上述した画像形成層、ホログラム層およびヒートシール層を支持する機能を有するものである。

【0067】

本発明に用いられる基材としては、上記ホログラム層およびヒートシール層を支持できるものであれば特に限定されるものではない。このような基材の具体例としては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリフッ化エチレン系フィルム、ポリフッ化ビニリデンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、エチレン・ビニルアルコール共重合体フィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリアミドフィルム、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム等の樹脂フィルム等を挙げることができる。

【0068】

また、本発明に用いられる基材の厚みは、本発明によって製造されるホログラム積層体の用途や種類等に応じて適宜選択されるものであるが、通常 $2\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の範囲内とされる。

【0069】

5. 任意の構成

本発明のホログラム転写箔は少なくとも上記基材、画像形成層、ホログラム層、およびヒートシール層を有するものであるが、必要に応じてこれら以外の他の任意の構成を用いることができる。本発明に用いられる任意の構成は特に限定されるものではなく、本発明のホログラム転写箔を用いて製造するホログラム積層体の用途等に応じて適宜選択して用いることができる。なかでも本発明に好適に用いられる任意の構成としては、上記基材

10

20

30

40

50

と上記ホログラム層との間に形成される剥離性保護層を挙げることができる。

【0070】

本発明のホログラム転写箔に剥離性保護層が用いられる場合について図を参照しながら説明する。図2は本発明のホログラム転写箔に剥離性保護層が用いられている場合の一例を示す概略断面図である。図2に例示するように、本発明のホログラム転写箔10'は、基材1と、ホログラム層3との間に剥離性保護層5が形成されていてもよい。

ここで、上記剥離性保護層5が形成されている態様としては、図2(a)に例示するようにホログラム層3と、画像形成層2との間に形成されている態様であってもよく、あるいは、図2(b)に例示するように画像形成層2と基材1との間に形成されている態様であってもよい。

10

【0071】

本発明のホログラム転写箔に剥離性保護層が用いられることにより、次の2つの点において有利な効果が得られる。

まず第1に、上記剥離性保護層が用いられることにより、基材とホログラム層とを接着力を任意の範囲に調整することができるため、本発明のホログラム転写箔からホログラム層を転写させる際に、ホログラム層の基材からの剥離性を向上させることができる。

第2に、上記剥離性保護層が用いられることにより、本発明のホログラム転写箔を用いて被転写体にホログラム層を転写した際に、ホログラム層の表面を剥離性保護層によって覆うことができるため、転写されたホログラム層を剥離性保護層によって保護することができる。

20

【0072】

本発明に用いられる剥離性保護層に用いられる材料としては、例えばポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート等のアクリル系およびメタアクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、シリコーン樹脂、塩化ゴム、カゼイン、各種界面活性剤、金属酸化物等の1種または2種以上混合したもの等を挙げることができる。

【0073】

また本発明に用いられる剥離性保護層には、紫外線吸収剤が含まれていることが好ましい。これは次のような理由に基づくものである。すなわち、剥離性保護層が形成されている場合、本発明のホログラム転写箔を用いて作製されるホログラム積層体においては、ホログラム層上に剥離性保護層が配置されることになる。ここで、上述したようにホログラム層には光重合性材料が用いられることから、当該ホログラム層に紫外線が照射されるとホログラム層が経時で劣化してしまうという問題点がある。しかしながら、ホログラム層上に配置された剥離性保護層に紫外線吸収剤が含まれていることにより、このようなホログラム層の紫外線劣化を防止することができるからである。

30

【0074】

なお、上記画像形成層として上述した蛍光画像形成層が用いられている場合、当該蛍光画像形成層は紫外線が照射されることによって画像を発現する機能を有するものであるため、上記剥離性保護層に紫外線吸収剤が含まれると画像の発現性が阻害されるおそれがある。したがって、上記蛍光画像形成層が用いられている場合は、剥離性保護層が上記ホログラム層と上記画像形成層との間に形成されている場合に限り、上記紫外線吸収剤が含まれることが好ましい。

40

【0075】

本発明に用いられる紫外線吸収剤としては、所望の波長の紫外線を吸収できるものであれば特に限定されるものではない。このような紫外線吸収材料としては、例えば、有機系紫外線吸収剤、反応性紫外線吸収剤、および無機系紫外線吸収剤を挙げることができる。

【0076】

上記有機系紫外線吸収剤としては、サリシレート系、ペンゾフェノン系、ペンゾトリアゾール系、置換アクリロニトリル系、ニッケルキレート系、ヒンダートアミン系等の紫外線吸収剤が挙げられる。

【0077】

50

上記反応性紫外線吸収剤としては、上記有機系紫外線吸収剤に、たとえばビニル基やアクリロイル基、メタクロイル基等の付加重合性二重結合、あるいはアルコール性水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、イソシアネート基等を導入したものを樹脂バインダーに反応固定して使用する。反応固定する方法として従来公知のモノマー、オリゴマー、または反応性重合体の樹脂成分と上記のような付加重合性二重結合を有する反応性紫外線吸収剤とをラジカル重合することにより共重合体とすることができる。また、反応性紫外線吸収剤が水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、イソシアネート基を有する場合には、上記の反応性基と反応性を有する熱可塑性樹脂を使用し、必要に応じて触媒を用いて、熱等によって反応性紫外線吸収剤を熱可塑性樹脂に反応固定することができる。

10

【0078】

また、上記無機系紫外線吸収剤としては、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、酸化鉄の微粒子が挙げられ、適時バインダーに分散して使用することができる。

【0079】

上記剥離性保護層以外に、本発明に用いられる任意の構成としては、例えば、ホログラム層とヒートシール層との接着性、あるいは、ホログラム層と、上記剥離性保護層との接着性を向上させるために用いられるプライマー層を挙げることができる。このようなプライマー層としては、例えば、ポリウレタン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、エチレンと酢酸ビニルあるいはアクリル酸等との共重合体、エポキシ樹脂等が用いられたものを挙げることができる。

20

【0080】

また本発明においては上記任意の構成として、上記ホログラム層とヒートシール層との間にバリア層が形成されてもよい。ホログラム層に用いられる感光材料やヒートシール層に用いられる熱可塑性樹脂の組み合わせによっては、経時的にホログラム層から他の層への低分子量成分の移行が起こり、これに起因してホログラム層に記録された体積ホログラムの再生波長が青側（短波長側）に移行してしまう場合があるが、バリア層を設けることによって、このような問題を解消することができるからである。

【0081】

バリア層に用いられる材料としては、所望のバリア性を発現できる材料であれば特に限定されるものではないが、通常、透明性有機樹脂材料が用いられる。本発明に用いられる透明性有機樹脂材料としては、例えば、無溶剤系の3官能以上、好ましくは6官能以上の、紫外線や電子線等の電離放射線に反応する電離放射線硬化性エポキシ変性アクリレート樹脂、ウレタン変性アクリレート樹脂、アクリル変性ポリエステル樹脂等を挙げることができる。

30

【0082】**6. ホログラム転写箔**

本発明のホログラム転写箔は、ホログラム層と画像形成層とを併有することにより、偽造防止機能に優れたホログラム積層体を作製することができるものであるが、本発明においては上記ホログラム層に記録されたホログラムの画像と、上記画像形成層に形成された画像とが一部重なっていることが好ましい。これにより、本発明のホログラム転写箔を用いて作製したホログラム積層体において、上記ホログラム層のホログラムを、上記画像形成層に形成された画像によって一部覆うようにすることができる。このため、コピーを行おうとしても画像形成層の画像があるために、ホログラムの複製ができないという（画像もホログラムとして記録される）割印効果によって、偽造防止効果を向上させることができるからである。

40

【0083】

ここで、本発明において上記ホログラムの画像と上記画像とが「一部重なっている」とは、本発明のホログラム転写箔を平面方向から正視した場合に、ホログラム層に記録されたホログラムが、上記ホログラム層上に形成された画像形成層の画像によって一部覆われ

50

ていることを意味するものである。図7は、本発明において上記ホログラムの画像と上記画像とが「一部重なっている」場合の一例を示す概略図である。図7(a)は、本発明のホログラム転写箔を平面方向から正視した場合の概略図であり、図7(b)は上記図7(a)におけるX-X'線矢視断面図である。図7に例示するように、本発明のホログラム転写箔においては、ホログラム層3に記録されたホログラムが、上記ホログラム層3上に形成された画像形成層2の画像によって一部覆われていることを意味するものである。

【0084】

7. ホログラム転写箔の製造方法

本発明のホログラム転写箔の製造方法としては、基材上に画像形成層、ホログラム層およびヒートシール層を順次積層する方法を用いることもできるが、なかでも次のような製造方法が好適に用いられる。

すなわち、本発明のホログラム転写箔を製造する方法としては、任意の基材上にホログラム層が形成された第1積層体と、上記基材上に画像形成層が形成された第2積層体とを用い、上記ホログラム層と、上記画像形成層とが接するように第1積層体および第2積層体を接着させる接着工程と、上記第1積層体の基板を剥離した後にヒートシール層を形成するヒートシール層形成工程とからなる製造方法が好適に用いられる。

【0085】

このような製造方法について図を参照しながら具体的に説明する。図3は本発明のホログラム転写箔の好適な製造方法の一例を示す概略図である。図3に例示するように、本発明のホログラム転写箔は、任意の基板11上にホログラム層3が形成された第1積層体21と、上記基材11上に画像形成層2が形成された第2積層体22とを用い(図3(a))、上記ホログラム層3と、上記画像形成層2とが接するように第1積層体21および第2積層体22を接着させる接着工程と(図3(b))、上記第1積層体21の基板11を剥離した後にヒートシール層4を形成するヒートシール層形成工程と(図3(c))、からなる製造方法が好適に用いられる。

【0086】

B. ホログラム積層体

次に、本発明のホログラム積層体について説明する。本発明のホログラム積層体は、被転写体と、上記被転写体上に形成され、熱可塑性樹脂を含有するヒートシール層と、上記ヒートシール層上に形成され、ホログラムが記録されたホログラム層と、上記ホログラム層上に形成され、画像が形成された画像形成層とを有することを特徴とするものである。

【0087】

このような本発明のホログラム積層体について図を参照しながら説明する。図4は本発明のホログラム積層体の一例を示す概略断面図である。図4に例示するように、本発明のホログラム積層体30は、被転写体31と、上記被転写体31上に形成され、熱可塑性樹脂を含有するヒートシール層4と、上記ヒートシール層4上に形成され、ホログラムが記録されたホログラム層3と、上記ホログラム層3上に形成され、画像が形成された画像形成層2とを有するものである。

【0088】

本発明によれば、上記ホログラム層に加えて、上記画像形成層が用いられていることにより、より偽造防止機能に優れたホログラム積層体を得ることができる。

また本発明によれば、上記画像形成層が上記ホログラム層上に形成されていることから、画像形成層と被転写体とが接することを防止することができる。このため、例えば、被転写体に使用されている化合物の作用により上記画像形成層の画像が劣化されることがなく、上記画像形成層の耐久性に優れたホログラム積層体を得ることができる。

【0089】

本発明のホログラム積層体は、少なくとも上記被転写体、ヒートシール層、ホログラム層および画像形成層を有するものであり、必要に応じて他の任意の構成が用いられてもよいものである。

以下、本発明のホログラム積層体に用いられる各構成について順に説明する。

【 0 0 9 0 】

なお、本発明に用いられるヒートシール層、画像形成層およびホログラム層については、上記「A．ホログラム転写箔」の項において説明したものと同様であるため、ここでの説明は省略する。

【 0 0 9 1 】

1．被転写体

まず、本発明に用いられる被転写体について説明する。本発明に用いられる被転写体としては、上記ヒートシール層を介してホログラム層と接着させることが可能なものであれば特に限定されるものではなく、本発明のホログラム積層体の用途等に応じて任意に選択して用いることができる。このような被転写体としては、例えば、例えば、パスポート、冊子や商品券などに使われる紙やIDカードなどの各種カード、フィルム、布、金属、ガラス等を挙げることができる。

10

【 0 0 9 2 】

2．任意の構成

本発明のホログラム積層体は少なくとも上記被転写体、画像形成層、ホログラム層およびヒートシール層を有するものであるが、本発明には必要に応じてこれら以外の他の任意の構成を用いることができる。本発明に用いられる任意の構成は特に限定されるものではなく、本発明のホログラム積層体の用途等に応じて適宜選択して用いることができる。なかでも本発明に好適に用いられる任意の構成としては、上記ホログラム層上に形成される剥離性保護層を挙げることができる。

20

【 0 0 9 3 】

本発明のホログラム転写箔に剥離性保護層が用いられる場合について図を参照しながら説明する。図5は本発明のホログラム積層体に剥離性保護層が用いられている場合の一例を示す概略断面図である。図5に例示するように、本発明のホログラム積層体30'は、上記ホログラム層3上に剥離性保護層5が形成されていてもよい。

ここで、上記剥離性保護層5が形成されている態様としては、図5(a)に例示するように、上記画像形成層2とホログラム層3との間に形成されている態様であってもよく、あるいは、図5(b)に例示するように、上記画像形成層2上に形成されている態様であってもよい。

30

【 0 0 9 4 】

本発明のホログラム積層体に剥離性保護層が用いられる場合、当該剥離性保護層には紫外線吸収剤が含まれることが好ましい。剥離性保護層に紫外線吸収剤が含まれていることにより、ホログラム層の紫外線によって経時劣化してしまうことを防止できるからである。

【 0 0 9 5 】

なお、上記画像形成層として上述した蛍光画像形成層が用いられている場合、当該蛍光画像形成層は紫外線が照射されることによって画像を発現する機能を有するものであるため、上記剥離性保護層に紫外線吸収剤が含まれると画像の発現性が阻害されるおそれがある。したがって、上記蛍光画像形成層が用いられている場合は、剥離性保護層が上記ホログラム層と上記画像形成層との間に形成されている場合に限り、上記紫外線吸収剤が含まれることが好ましい。

40

【 0 0 9 6 】

ここで、本発明に用いられる剥離性保護層に用いられる材料や、上記紫外線吸収剤については、上記「A．ホログラム転写箔」の項において説明したものと同様であるため、ここでの説明は省略する。

【 0 0 9 7 】

また、本発明に用いられる任意の構成としては、上記剥離性保護層以外に上述したプライマー層やバリア層なども用いることができる。

【 0 0 9 8 】

3．ホログラム積層体

50

本発明のホログラム積層体は、ホログラム層と画像形成層とを併有することにより、偽造防止機能に優れるものであるが、本発明においては上記ホログラム層に記録されたホログラムの画像と、上記画像形成層に形成された画像とが一部重なっていることが好ましい。これにより上記ホログラム層のホログラムを上記画像形成層に形成された画像によって一部覆うようにすることができる。このため、コピーを行おうとしても画像形成層の画像があるために、ホログラムの複製ができないという（画像もホログラムとして記録される）割印効果によって、偽造防止効果を向上させることができるからである。

【0099】

ここで、本発明において上記ホログラムの画像と上記画像とが「一部重なっている」とは、本発明のホログラム転写箔を平面方向から正視した場合に、ホログラム層に記録されたホログラムが、上記ホログラム層上に形成された画像形成層の画像によって一部覆われていることを意味するものである。図7は、本発明において上記ホログラムの画像と上記画像とが「一部重なっている」場合の一例を示す概略図である。図7(a)は、本発明のホログラム転写箔を平面方向から正視した場合の概略図であり、図7(b)は上記図7(a)におけるX-X'線矢視断面図である。図7に例示するように、本発明のホログラム転写箔においては、ホログラム層3に記録されたホログラムが、上記ホログラム層3上に形成された画像形成層2の画像によって一部覆われていることを意味するものである。

10

【0100】

また、本発明の体積ホログラム積層体は、上記被転写体、ヒートシール層、体積ホログラム層、および画像形成層を有するものであることから、上記被転写体に予め記録されていた諸情報に加え、体積ホログラムおよび画像形成層に基づく画像等の情報がさらに追加されたものになる。

20

このような本発明の体積ホログラム積層体について、図を参照しながら具体的に説明する。図9は本発明の体積ホログラム積層体および本発明に用いられる被転写体の具体例を示す概略図である。図9(a)に例示するように、本発明に用いられる被転写体としては、予め顔画像情報、文字情報、および図画情報等のあらゆる情報が記録されたものを用いることができる。そして、図9(b)に例示するように、本発明の体積ホログラム積層体は、上記図9(a)に例示した被転写体に、体積ホログラム層、光学可変画像形成層、および蛍光画像形成層が転写されることによってさらに情報が記録されたものになる。

30

【0101】

3. ホログラム積層体の製造方法

本発明のホログラム積層体は、一般的に公知の方法によって製造することができる。本発明のホログラム積層体の製造方法の具体例としては、例えば、上記本発明に係るホログラム転写箔を用い、上記ホログラム転写箔のヒートシール層上に被転写体を接着させる被転写体接着工程と、上記ホログラム転写箔の基材を剥離する基材剥離工程と、からなる方法を挙げることができる。

【0102】

このような本態様のホログラム積層体について図を参照しながら説明する。図6は本態様のホログラム積層体の製造方法について、その一例を示す概略図である。図6に例示するように、本態様のホログラム積層体の製造方法は、上記本発明に係るホログラム転写箔10を用い（図6(a)）、上記ホログラム転写箔6のヒートシール層4上に被転写体31を接着させる被転写体接着工程（6(b)）と、上記ホログラム転写箔10の基材1を剥離する基材剥離工程と（図6(c)）、を有することを特徴とするものである。

40

【0103】

上記被転写体接着工程において、上記ヒートシール層上に被転写体を接着する方法としては、被転写体の所定の位置にヒートシール層を接着できる方法であれば特に限定されるものではないが、通常はヒートシール層を加熱することにより上記被転写体を接着する方法が用いられる。本工程においてヒートシール層を加熱する手段としては、所望の領域のみを所定の温度に過熱できる方法であれば特に限定されるものではない。このようは方法としては、加熱ローラーを用いる方法や、熱プレス、ホットスタンプ等を挙げることがで

50

きる。本工程においてはこれらのいずれの加熱手段であっても好適に用いることができる。

【0104】

また、上記基材剥離工程において基材を剥離する方法としては、上記被転写体と接着された領域のみの基材を剥離することができる方法であれば特に限定されるものではない。通常は、ホログラム転写箔を被転写体から物理的に引き離すことによって剥離する方法が用いられる。

【0105】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

10

【実施例】

【0106】

1. 実施例 1

(第1積層体)

第1のフィルムとしてPETフィルム(商品名 ルミラーT60(50 μ m):東レ(株)製)を準備し、ホログラム形成材料として、下記組成からなる体積ホログラム記録材料を、乾燥膜厚7 μ mとなるようにグラビアコートにて塗工し、塗工面に表面離型処理PETフィルム(商品名 SP-PET(50 μ m) トーセロ(株)製)をラミネートし、第1積層体を作製した。

20

【0107】

<体積ホログラム記録材料の組成>

- ・バインダー樹脂(ポリメチルメタクリレート系樹脂(分子量200,000))
50重量部
- ・3,9-ジエチル-3'-カルボキシルメチル-2,2'-チアカルボシアニン沃素塩
0.5重量部
- ・ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート
6重量部
- ・2,2-ビス(4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン
80重量部
- ・1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル
80重量部
- ・フッ素系微粒子
8重量部
- ・溶剤(メチルイソブチルケトン/n-ブタノール=1/1(重量比))
200重量部

30

【0108】

(画像形成層の形成)

第2のフィルムとして表面離型処理PETフィルム(商品名 SP-PET 50 μ m、トーセロ(株)製)を準備し、上記表面離型処理PETフィルムに帝国インキ製造(株)製13-BLインキ BLブルーを印刷し、60 \pm 30分で乾燥を行なった。次にBLグリーンを印刷し、60 \pm 30分で乾燥し、さらにBLレッドを印刷し、60 \pm 30分で乾燥した。いずれも乾燥膜厚5 μ mとなるようにスクリーン印刷にて印刷した。

40

【0109】

(体積ホログラムの記録)

第1のフィルム/体積ホログラム記録用材料の層/表面離型処理PETフィルムの積層体に波長;532nmのレーザー光を用いて体積型ホログラムを撮影し記録した。記録後、この積層体を100%の雰囲気中で10分間加熱し、加熱後表面離型処理済PETフィルムを剥離して露出させた体積ホログラム記録用材料の層に、第2のフィルム/画像形成層の画像形成面側が接するようにして重ね、ニップした80%の熱ローラー対の間を通過させて、第1のフィルム/体積ホログラム層/画像形成層/第2のフィルムの積層体を得た後、高圧水銀灯を用いて、全面に照射線量;2500mJ/cm²の紫外線を照射して、体積ホログラム記録用材料の層の定着を行った。

50

【 0 1 1 0 】

(ヒートシール層の塗工)

上記で作製した第1のフィルム / 体積ホログラム層 / 画像形成層 / 第2のフィルムから、第1フィルムを剥離して露出させた体積ホログラムの層上に下記組成からなる材料を、乾燥膜厚 $4 \mu\text{m}$ となるようにグラビアコートにて塗工し、塗工面に表面離形処理PETフィルム (商品名 SP-PET ($50 \mu\text{m}$))、トーセロ (株) 製) をラミネートし、転写箔の作製を行なった。

【 0 1 1 1 】

< ヒートシール層形成用材料の組成 >

- ・ポリエステル樹脂 (商品名 バイロン550 TOYOBO製 Tg : -15 分子 10
量 28000) 20重量部
- ・溶剤 (メチルエチルケトン / トルエン = 1 / 1 (重量比)) 80重量部

【 0 1 1 2 】

2 . 実施例 2

(第1積層体)

第1のフィルムとしてPETフィルム (商品名 ルミラーT60 ($50 \mu\text{m}$)) : 東レ (株) 製) を準備し、ホログラム形成材料として、下記組成からなる体積ホログラム記録材料を、乾燥膜厚 $7 \mu\text{m}$ となるようにグラビアコートにて塗工し、塗工面に表面離型処理PETフィルム (商品名 SP-PET ($50 \mu\text{m}$))、トーセロ (株) 製) をラミネートし、第1積層体を作製した。

20

【 0 1 1 3 】

< 体積ホログラム記録材料の組成 >

- ・バインダー樹脂 (ポリメチルメタクリレート系樹脂 (分子量 200,000)) 50重量部
- ・3,9 - ジエチル - 3' - カルボキシルメチル - 2,2' - チアカルボシアニン沃素塩 0.5重量部
- ・ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート 6重量部
- ・2,2 - ビス (4 - (アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン 80重量部
- ・1,6 - ヘキサンジオールジグリシジルエーテル 80重量部 30
- ・フッ素系微粒子 8重量部
- ・溶剤 (メチルイソブチルケトン / n - ブタノール = 1 / 1 (重量比)) 200重量部

【 0 1 1 4 】

(画像形成層の形成)

第2のフィルムとして表面離型処理PETフィルム (商品名 SP-PET ($50 \mu\text{m}$))、トーセロ (株) 製) を準備し、上記表面離型処理PETフィルムに帝国インキ製造 (株) 製 UV PAL BLインキを乾燥膜厚 $5 \mu\text{m}$ になるように印刷し、 $80 \text{W} / \text{cm}^2$ メタルハイドランプにおいて、約 $250 \text{mJ} / \text{cm}^2$ でUV照射を行なった。

40

【 0 1 1 5 】

(体積ホログラムの記録)

第1のフィルム / 体積ホログラム記録用材料の層 / 表面離型処理PETフィルムの積層体に波長 ; 532nm のレーザー光を用いて体積型ホログラムを撮影し記録した。記録後、この積層体を100 の雰囲気中で10分間加熱し、加熱後表面離型処理済PETフィルムを剥離して露出させた体積ホログラム記録用材料の層に、第2のフィルム / 画像形成層の画像形成面側が接するようにして重ね、ニップした80 の熱ローラー対の間を通過させて、第1のフィルム / 体積ホログラム層 / 画像形成層 / 第2のフィルムの積層体を得た後、高圧水銀灯を用いて、全面に照射線量 ; $2500 \text{mJ} / \text{cm}^2$ の紫外線を照射して、体積ホログラム記録用材料の層の定着を行った。

【 0 1 1 6 】

50

(ヒートシール層の塗工)

上記で作製した第1のフィルム/体積ホログラム層/画像形成層/第2のフィルムから、第1のフィルムを剥離して露出させた体積ホログラムの層上に下記組成からなる材料を、乾燥膜厚4 μm となるようにグラビアコートにて塗工し、塗工面に表面離形処理PETフィルム(商品名 SP-PET(50 μm) トーセロ(株)製)をラミネートし、転写箔の作製を行なった。

【0117】

<ヒートシール層形成用材料の組成>

- ・ポリエステル樹脂(商品名 バイロン550 TOYOBO製 Tg: -15 分子量28000) 20重量部
- ・溶剤(メチルエチルケトン/トルエン=1/1(重量比)) 80重量部

10

【0118】

3.実施例3

(第1積層体)

第1のフィルムとしてPETフィルム(商品名 ルミラーT60(50 μm):東レ(株)製)を準備し、ホログラム形成材料として、下記組成からなる体積ホログラム記録材料を、乾燥膜厚7 μm となるようにグラビアコートにて塗工し、塗工面に表面離型処理PETフィルム(商品名 SP-PET(50 μm) トーセロ(株)製)をラミネートし、第1積層体を作製した。

20

【0119】

<体積ホログラム記録材料の組成>

- ・バインダー樹脂(ポリメチルメタクリレート系樹脂(分子量200,000)) 50重量部
- ・3,9-ジエチル-3'-カルボキシルメチル-2,2'-チアカルボシアニン沃素塩 0.5重量部
- ・ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート 6重量部
- ・2,2-ビス(4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン 80重量部
- ・1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル 80重量部
- ・フッ素系微粒子 8重量部
- ・溶剤(メチルイソブチルケトン/n-ブタノール=1/1(重量比)) 200重量部

30

【0120】

(画像形成層の形成)

第2のフィルムとして表面離型処理PETフィルム(商品名 SP-PET(50 μm) トーセロ(株)製)を準備し、上記表面離型処理PETフィルム上にACT(N)偏光パールインキをスクリーン印刷にて乾燥膜厚5 μm になるように印刷した。20にて10分間自然乾燥の後、ACT(N)710墨をスクリーン印刷にて乾燥膜厚5 μm になるように印刷した。次いで20にて10分間自然乾燥を行なった。

40

【0121】

(体積ホログラムの記録)

第1のフィルム/体積ホログラム記録用材料の層/表面離型処理PETフィルムの積層体に波長;532nmのレーザー光を用いて体積型ホログラムを撮影し記録した。記録後、この積層体を100の雰囲気中で10分間加熱し、加熱後表面離型処理済PETフィルムを剥離して露出させた体積ホログラム記録用材料の層に、第2のフィルム/画像形成層の画像形成面側が接するようにして重ね、ニップした80の熱ローラー対の間を通過させて、第1のフィルム/体積ホログラム層/画像形成層/第2のフィルムの積層体を得た後、高圧水銀灯を用いて、全面に照射線量;2500mJ/cm²の紫外線を照射して、体積ホログラム記録用材料の層の定着を行った。

【0122】

50

(ヒートシール層の塗工)

上記で作製した第1のフィルム/体積ホログラム層/画像形成層/第2のフィルムから、第1フィルムを剥離して露出させた体積ホログラムの層上に下記組成からなる材料を、乾燥膜厚4 μ mとなるようにグラビアコートにて塗工し、塗工面に表面離形処理PETフィルム(商品名 SP-PET(50 μ m)、トーセロ(株)製)をラミネートし、転写箔の作製を行なった。

【0123】

<ヒートシール層形成用材料の組成>

- ・ポリエステル樹脂(商品名 バイロン550 TOYOBO製 Tg: -15 分子量28000) 20重量部 10
- ・溶剤(メチルエチルケトン/トルエン=1/1(重量比)) 80重量部

【0124】

4.実施例4

(基材/剥離性保護層の第2積層体)

第2のフィルムとしてPETフィルム(商品名 ルミラーT60(50 μ m):東レ(株)製)を準備し、剥離性保護層として、下記組成からなる材料を、乾燥膜厚1 μ mとなるようにグラビアコートにて塗工した。

【0125】

<剥離性保護層形成用材料の組成>

- ・ポリメチルメタクリレート樹脂(分子量;1000,000) 97重量部 20
- ・ポリエチレンワックス(分子量;10000、平均粒径;5 μ m) 3重量部
- ・溶剤(メチルエチルケトン/トルエン=1/1(重量比)) 400重量部

【0126】

(画像形成層の形成)

上記第2のフィルム/剥離性保護層上に帝国インキ製造(株)製13-BLインキ BLブルーを印刷し、60 30分で乾燥を行なった。次にBLグリーンを印刷し、60 30分で乾燥し、さらにBLレッドを印刷し、60 30分で乾燥した。いずれも乾燥膜厚5 μ mとなるようにスクリーン印刷にて印刷した。

【0127】

(第1積層体)

第1のフィルムとしてPETフィルム(商品名 ルミラーT60(50 μ m):東レ(株)製)を準備し、ホログラム形成材料として、下記組成からなる体積ホログラム記録材料を、乾燥膜厚7 μ mとなるようにグラビアコートにて塗工し、塗工面に表面離型処理PETフィルム(商品名 SP-PET(50 μ m) トーセロ(株)製)をラミネートし、第1積層体を作製した。

【0128】

<体積ホログラム記録材料の組成>

- ・バインダー樹脂(ポリメチルメタクリレート系樹脂(分子量200,000)) 50重量部
- ・3,9-ジエチル-3'-カルボキシルメチル-2,2'-チアカルボシアニン沃素塩 0.5重量部 40
- ・ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート 6重量部
- ・2,2-ビス(4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン 80重量部
- ・1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル 80重量部
- ・フッ素系微粒子 8重量部
- ・溶剤(メチルイソブチルケトン/n-ブタノール=1/1(重量比)) 200重量部

【0129】

(体積ホログラムの記録)

第1のフィルム/体積ホログラム記録用材料の層/表面離型処理PETフィルムの積層 50

体に波長；532nmのレーザー光を用いて体積型ホログラムを撮影し記録した。記録後、この積層体を100の雰囲気中で10分間加熱し、加熱後表面離型処理済PETフィルムを剥離して露出させた体積ホログラム記録用材料の層に、第2のフィルム/剥離性保護層/画像形成層の画像形成面側が接するようにして重ね、ニップした80の熱ローラー対の間を通過させて、第1のフィルム/体積ホログラム層/画像形成層/剥離性保護層/第2のフィルムの積層体を得た後、高圧水銀灯を用いて、全面に照射線量；2500mJ/cm²の紫外線を照射して、体積ホログラム記録用材料の層の定着を行った。

【0130】

(ヒートシール層の塗工)

上記で作製した第1のフィルム/体積ホログラム層/画像形成層/剥離性保護層/第2のフィルムから、第1フィルムを剥離して露出させた体積ホログラムの層上に下記組成からなる材料を、乾燥膜厚4μmとなるようにグラビアコートにて塗工し、塗工面に表面離型処理PETフィルム(商品名SP-PET(50μm)、トーセロ(株)製)をラミネートし、転写箔の作製を行なった。

10

【0131】

<ヒートシール層形成用材料の組成>

- ・ポリエステル樹脂(商品名バイロン550 TOYOBO製 Tg: -15 分子量28000) 20重量部
- ・溶剤(メチルエチルケトン/トルエン=1/1(重量比)) 80重量部

20

【0132】

5. 実施例5

(画像形成層の形成)

第2のフィルム(表面離型処理PETフィルム(商品名SP-PET(50μm)トーセロ(株)製))上に帝国インキ製造(株)製13-BLインキBLブルーを印刷し、6030分で乾燥を行なった。次にBLグリーンを印刷し、6030分で乾燥し、さらにBLレッドを印刷し、6030分で乾燥した。いずれも乾燥膜厚5μmとなるようにスクリーン印刷にて印刷した。

【0133】

(基材/画像形成層/剥離性保護層の第2積層体)

上記、第2のフィルム/画像形成層上の画像形成面上に、紫外線吸収剤入り剥離性保護層として、下記組成からなる材料を、乾燥膜厚1μmとなるようにグラビアコートにて塗工した。

30

【0134】

<剥離性保護層形成用材料の組成>

- ・ポリメチルメタクリレート樹脂(分子量；1000,000) 97重量部
- ・ポリエチレンワックス(分子量；10000、平均粒径；5μm) 3重量部
- ・ベンゾフェノン変性ポリメチルメタクリレート 15重量部
- ・溶剤(メチルエチルケトン/トルエン=1/1(重量比)) 400重量部

【0135】

(第1積層体)

第1のフィルムとしてPETフィルム(ルミラーT60(50μm)：東レ(株)製)を準備し、ホログラム形成材料として、下記組成からなる体積ホログラム記録材料を、乾燥膜厚7μmとなるようにグラビアコートにて塗工し、塗工面に表面離型処理PETフィルム(商品名SP-PET(50μm)、トーセロ(株)製)をラミネートし、第1積層体を作製した。

40

【0136】

<体積ホログラム記録材料の組成>

- ・バインダー樹脂(ポリメチルメタクリレート系樹脂(分子量200,000)) 50重量部
- ・3,9-ジエチル-3'-カルボキシルメチル-2,2'-チアカルボシアニン沃素塩

50

0.5 重量部

- ・ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート 6 重量部
- ・2,2-ビス(4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン 80 重量部
- ・1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル 80 重量部
- ・フッ素系微粒子 8 重量部
- ・溶剤(メチルイソブチルケトン/n-ブタノール=1/1(重量比)) 200 重量部

【0137】

(体積ホログラムの記録)

10

第1のフィルム/体積ホログラム記録用材料の層/表面離型処理PETフィルムの積層体に波長; 532nmのレーザー光を用いて体積型ホログラムを撮影し記録した。記録後、この積層体を100の雰囲気中で10分間加熱し、加熱後表面離型処理済PETフィルムを剥離して露出させた体積ホログラム記録用材料の層に、第2のフィルム/画像形成層/剥離性保護層の剥離性保護層側が接するようにして重ね、ニップした80の熱ローラー対の間を通過させて、第1のフィルム/体積ホログラム層/剥離性保護層/画像形成層/第2のフィルムの積層体を得た後、高圧水銀灯を用いて、全面に照射線量; 2500mJ/cm²の紫外線を照射して、体積ホログラム記録用材料の層の定着を行った。

【0138】

(ヒートシール層の塗工)

20

上記で作製した第1のフィルム/体積ホログラム層/剥離性保護層/画像形成層/第2のフィルムから、第1フィルムを剥離して露出させた体積ホログラムの層上に下記組成からなる材料を、乾燥膜厚4μmとなるようにグラビアコートにて塗工し、塗工面に表面離形処理PETフィルム(商品名 SP-PET(50μm)、トーセロ(株)製)をラミネートし、転写箔の作製を行なった。

【0139】

<ヒートシール層形成用材料の組成>

- ・ポリエステル樹脂(商品名 バイロン550 TOYOBO製 Tg: -15 分子量28000) 20 重量部
- ・溶剤(メチルエチルケトン/トルエン=1/1(重量比)) 80 重量部

30

【0140】

6. 実施例6

(画像形成層と体積ホログラム層とのラミネート)

体積ホログラムの記録までは実施例1と同様の方法を実施した。次に、体積ホログラムが記録された積層体を100の雰囲気中で10分間加熱し、加熱後表面離型処理済PETフィルムを剥離して露出させた体積ホログラム記録用材料の層に、第2のフィルム/画像形成層の画像形成面側が接し、かつ画像形成層の画像と体積ホログラムの画像とが部分的に、もしくは全面重なるようにして、ニップした80の熱ローラー対の間を通過させて、第1のフィルム/体積ホログラム層/画像形成層/第2のフィルムの積層体を得た後、高圧水銀灯を用いて、全面に照射線量; 2500mJ/cm²の紫外線を照射して、体積ホログラム記録用材料の層の定着を行った(図7(a)、(b))。

40

【0141】

(ヒートシール層の塗工)

上記で作製した第1のフィルム/体積ホログラム層/画像形成層/第2のフィルムから、第1フィルムを剥離して露出させた体積ホログラムの層上に下記組成からなる材料を、乾燥膜厚4μmとなるようにグラビアコートにて塗工し、塗工面に表面離形処理PETフィルム(商品名 SP-PET(50μm) トーセロ(株)製)をラミネートし、転写箔の作製を行なった。

【0142】

<ヒートシール層形成用材料の組成>

50

- ・ポリエステル樹脂（商品名 バイロン550 TOYOBO製 Tg：-15 分子
量28000） 20重量部

- ・溶剤（メチルエチルケトン/トルエン = 1 / 1（重量比）） 80重量部

【0143】

7. 実施例7

（レリーフ型ホログラム原版の作製）

本実施例では、特開平11-24539号公報に基づき、レリーフ型ホログラムとして、
計算機ホログラムを作製した。

計算機により干渉縞データを計算し、その干渉縞データに基づいて描画用矩形データを
生成し、その描画用矩形データによって、ガラス基板上に電子線描画にて、微細矩形パター
ンを描画してレリーフ型ホログラム用原版を作製した。

10

【0144】

（基材/剥離性保護層の第2積層体）

第2のフィルムとしてPETフィルム（商品名 ルミラーT60（50μm）：東レ（
株）製）を準備し、剥離性保護層として、下記組成からなる材料を、乾燥膜厚1μmとな
るようにグラビアコートにて塗工した。

【0145】

<剥離性保護層形成用材料の組成>

- ・ポリメチルメタクリレート樹脂（分子量；1000,000） 97重量部

- ・ポリエチレンワックス（分子量；10000、平均粒径；5μm）

3重量部

20

- ・溶剤（メチルエチルケトン/トルエン = 1 / 1（重量比））

400重量部

【0146】

（画像形成層の形成）

上記、第2のフィルム/剥離性保護層上に帝国インキ製造（株）製13-BLインキ B
Lブルーを印刷し、60 30分で乾燥を行なった。次にBLグリーンを印刷し、60
30分で乾燥し、さらにBLレッドを印刷し、60 30分で乾燥した。いずれも乾燥膜
厚5μmとなるようにスクリーン印刷にて印刷した。

【0147】

（レリーフ型ホログラムの形成）

上記、第2のフィルム/剥離性保護層/画像形成層上に、下記組成から成る紫外線硬化組
成物を滴下し、これに、上記レリーフホログラム原版を重ね合わせた後、高圧水銀灯を用
いて600mJ/cm²（365nm）の紫外線を照射して、紫外線硬化組成物を硬化さ
せた。その後、レリーフ型ホログラム原版を剥離した。引き続き、真空蒸着法によりアル
ミニウム層を、上記紫外線硬化組成物面上へ蒸着して反射型のレリーフ型ホログラムを形
成した。

30

【0148】

<紫外線硬化組成物>

- ・ゴーセラックUV-7500B（日本合成化学） 35重量部

- ・1,6ヘキサンジオールジアクリレート（東亜合成化学） 35重量部

- ジペンタエリスリトールトリアクリレート（東亜合成化学） 10重量部

- ・ビニルピロリドン（東亜合成化学） 15重量部

- ・1ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバガイギー） 2重量部

- ・ベンゾフェノン（日本化薬） 2重量部

- ・TSF4440（GE東芝シリコーン） 1重量部

40

【0149】

（ヒートシール層の塗工：）

上記で作製した第2のフィルム/剥離性保護層/画像形成層/レリーフホログラム層/
蒸着層上に下記組成からなる材料を、乾燥膜厚4μmとなるようにグラビアコートにて塗

50

工し、塗工面に表面離形処理PETフィルム(「SP-PET」50 μ m、トーセコ(株)製)をラミネートし、転写箔の作製を行なった(図8)。

【0150】

<ヒートシール層形成用材料の組成>

- ・ポリエステル樹脂(バイロン550 TOYOBO製 Tg: -15 分子量28000) 20重量部
- ・溶剤(メチルエチルケトン/トルエン=1/1(重量比)) 80重量部

【0151】

8. 実施例8

画像形成層の形成を以下の工程で行った以外は実施例4と同様の方法により体積ホログラム転写箔を作製した。 10

【0152】

(蛍光画像形成層用転写フィルムの作製)

厚さ6 μ mのポリエチレンテレフタレートの透明基材の表面に下記の耐熱滑性層材料を0.5 μ mとなるようにグラビア印刷で全面塗工し、基材の反対面に下記の剥離層形成用材料を1.0 μ m、その上に蛍光画像形成層1.5 μ mとなるようにグラビア印刷で全面塗工し、蛍光画像形成層用転写フィルムを得た。

【0153】

<耐熱滑性層材料の組成>

- ・ポリビニルブチラル樹脂(積水化学工業社製 商品名 エスレックBX-1) 20
3.6重量部
- ・ポリイソシアネート(大日本インキ化学工業社製 商品名 パーノックD750) 8.6重量部
- ・リン酸エステル系界面活性剤(第一製薬工業社製 商品名 プライサーフA208S) 2.8重量部
- ・タルク(日本タルク工業社製 商品名 ミクロエースP-3) 0.7重量部
- ・メチルエチルケトン/トルエン=1/1 64重量部

【0154】

<剥離層形成用材料の組成>

- ・アクリル樹脂(商品名 BR-87 三菱レイヨン製) 20重量部
- ・ポリエステル樹脂(商品名 V-200 東洋紡製) 0.1重量部
- ・溶剤(メチルエチルケトン/トルエン=1/1) 100重量部

【0155】

<蛍光画像形成層形成用材料の組成>

・有機系ブルー蛍光剤(商品名 ユビテックスOB チバスベシャルティケミカルズ製、紫外線吸収波長約366nm、蛍光発光波長約420nm) 1重量部

- ・塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂溶液(商品名 ソルバインCNL 日信化学工業製) 100重量部 40
- ・溶剤(メチルエチルケトン/トルエン=1/1) 100重量部

【0156】

(画像形成層の作製)

第2積層体の剥離性保護層上に蛍光画像形成層用転写フィルムの蛍光発光層形成用材料層側を重ね合わせ、剥離性保護層上にサーマルヘッドを使用して0.5J/mm²で画像情報を印画し、剥離性保護層上に画像形成層を作製した。

【0157】

9. 実施例9

実施例1~8の体積ホログラム積層体を商品券にナビタス(株)製ホットスタンプ機を用いて転写温度150、圧力0.8Mpaで転写を行ない、第2のフィルムを剥離して 50

体積ホログラム積層体を得た。

【 0 1 5 8 】

1 0 . 実施例 1 0

実施例 1 ~ 8 のホログラム積層体を予め昇華転写で顔情報及び文字情報が転写されたポリ塩化ビニルカード上にナビタス(株)製ホットスタンプ機を用いて転写温度 1 5 0 、圧力 0 . 8 M p a で転写を行ない、第 2 のフィルムを剥離して体積ホログラム積層体を得た。

【 符号の説明 】

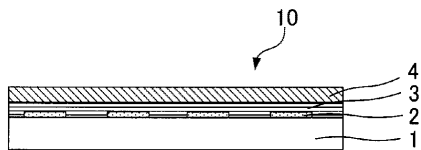
【 0 1 5 9 】

- 1 ... 基材
- 2 ... 画像形成層
- 3 ... ホログラム層
- 3 ' ... レリーフホログラム層
- 4 ... ヒートシール層
- 5 ... 剥離性保護層
- 6 ... 反射層
- 1 0 , 1 0 ' ... ホログラム転写箔
- 1 1 ... 基板
- 2 1 ... 第 1 積層体
- 2 2 ... 第 2 積層体
- 3 0 , 3 0 ' ... ホログラム積層体
- 3 1 ... 被転写体

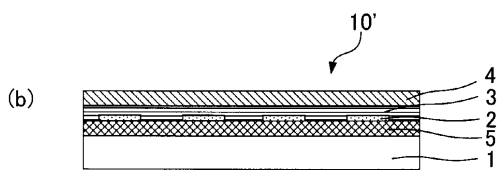
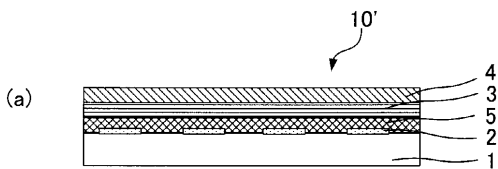
10

20

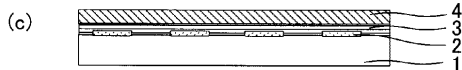
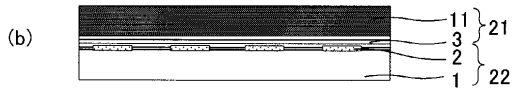
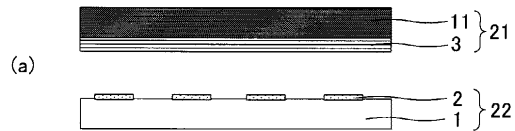
【 図 1 】



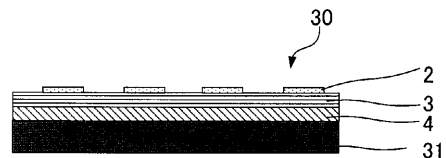
【 図 2 】



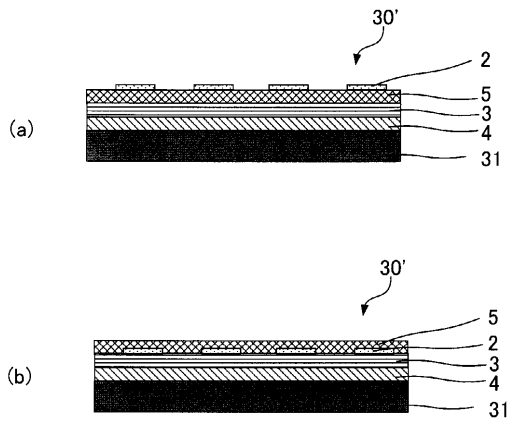
【 図 3 】



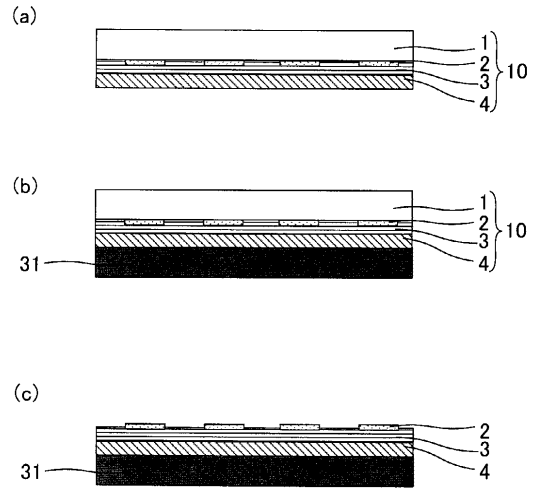
【 図 4 】



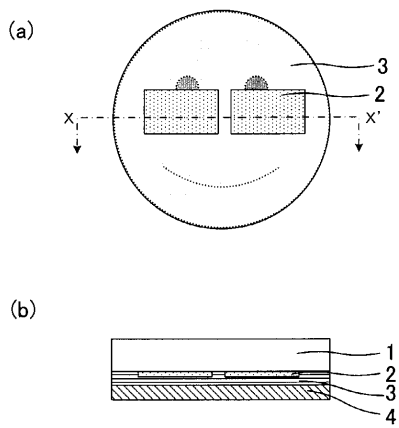
【 図 5 】



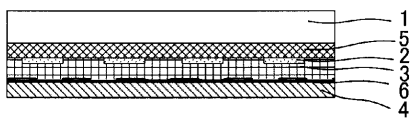
【 図 6 】



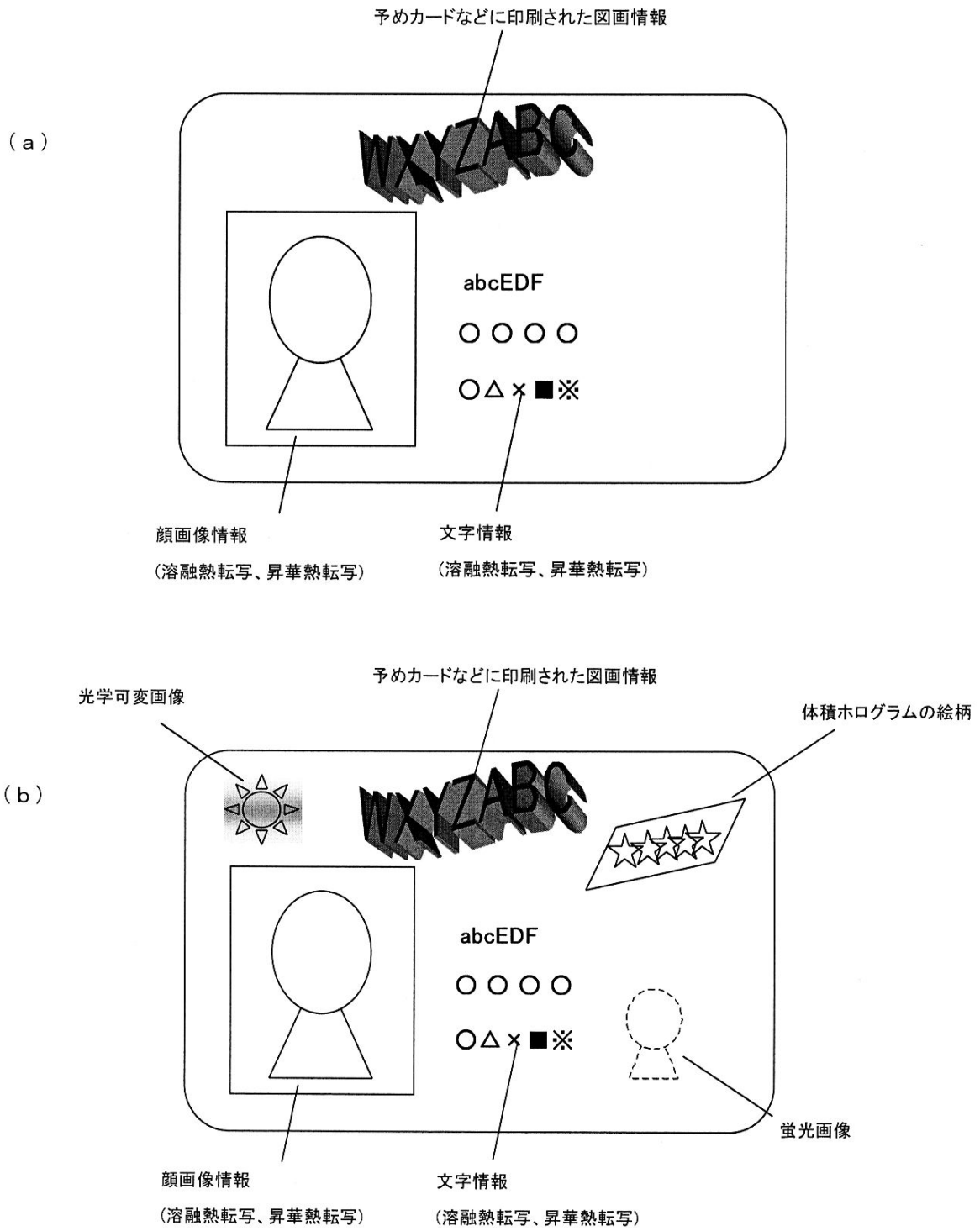
【 図 7 】



【 図 8 】



【図9】



フロントページの続き

- (72)発明者 栗野 和利
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
- (72)発明者 植田 健治
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

審査官 神尾 寧

- (56)参考文献 特開2000-015939(JP,A)
特開2006-347175(JP,A)
特開2002-366015(JP,A)
特開平10-258443(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|------|
| G03H | 1/18 |
| B32B | 7/02 |
| G03H | 1/04 |
| B44C | 1/17 |