

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4379752号
(P4379752)

(45) 発行日 平成21年12月9日(2009.12.9)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int.Cl.

F I

G 0 9 F 3/02 (2006.01)

G 0 9 F 3/02 W

G 0 3 H 1/18 (2006.01)

G 0 3 H 1/18

G 0 9 F 19/12 (2006.01)

G 0 9 F 19/12 L

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-278493
 (22) 出願日 平成10年9月30日(1998.9.30)
 (65) 公開番号 特開2000-112357(P2000-112357A)
 (43) 公開日 平成12年4月21日(2000.4.21)
 審査請求日 平成17年9月28日(2005.9.28)

(73) 特許権者 000002897
 大日本印刷株式会社
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 (74) 代理人 100095120
 弁理士 内田 亘彦
 (74) 代理人 100088041
 弁理士 阿部 龍吉
 (74) 代理人 100092495
 弁理士 蛭川 昌信
 (74) 代理人 100095980
 弁理士 菅井 英雄
 (74) 代理人 100094787
 弁理士 青木 健二
 (74) 代理人 100097777
 弁理士 荏澤 弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 体積ホログラム積層体作製用ラベル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明保護フィルム、透明な第1粘着剤層、マトリックスポリマー、光重合可能な化合物、光重合開始剤、増感色素を含む体積ホログラム層、第2粘着剤層、剥離フィルムが順次積層されてなり、該第2粘着剤層が、染料を1重量%～40重量%含有すると共に膜厚5 μ m～100 μ mであり、体積ホログラム層にポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体から選ばれた染料移行防止層を介して積層されたことを特徴とする体積ホログラム積層体作製用ラベル。

【請求項 2】

第2粘着剤層における染料が、黒色染料であることを特徴とする請求項1記載の体積ホログラム積層体作製用ラベル。

【請求項 3】

第2粘着剤層のO.D.値が1.5以上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積層体作製用ラベル。

【請求項 4】

第2粘着剤層が体積ホログラム層の回折波長の光を50%以上吸収するものであることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか一つ記載の体積ホログラム積層体作製用ラベル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

20

【発明の属する技術分野】

本発明は、ホログラム画像のコントラストを向上させると共に、体積ホログラム層や粘着特性への影響を防止でき、また、体積ホログラム積層体の膜厚を薄膜化できる体積ホログラム積層体作製用ラベルに関し、特に、本や雑誌等の書籍やプレミアム商品等に貼付するのに適する体積ホログラム積層体作製用ラベルに関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来、体積ホログラム積層体作製用ラベルは、書籍や車両等に表示機能や装飾機能を付与するシールとして、また、身分証明書等のIDカードにおける偽造防止機能を付与するシールとして使用されており、その構造としては、透明保護フィルム、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、剥離フィルムの順に積層された構成を有する。そして、このラベルは、剥離フィルムを剥離除去し、第2粘着剤層側から書籍等の基材上に貼着されて使用されている。

10

【0003】

従来、この種のシールとしては、例えば特開平9-90857号公報には、体積ホログラム層と第2粘着剤層間に着色シートを配置するか、または第2粘着剤層を着色する構成の体積ホログラム積層体作製用ラベルが開示され、これにより、体積ホログラム層に記録された画像が鮮明に見え、表示効果が高まることが記載されている。

【0004】

しかしながら、着色シートを配置するものにあつては、本や雑誌等の書籍に貼付されると厚くなり、書籍等が多数積み重ねられると、体積ホログラム層における記録が影響をうけるという問題があり、体積ホログラム積層体はできるだけ薄い方が好ましい。また、プレミアム商品等に貼付するラベルにあつては製造コストの低下が重要であり、より製造コストの低下が求められている。また、第2粘着剤層を着色するものにあつては、ホログラム画像のコントラストを向上させるために顔料及び/又は染料の添加量を増大させると粘着性を低下させるという問題があり、逆に、添加量が少ないとコントラストが低下するという問題がある。また、着色剤によっては粘着剤層表面が凹凸状となり、体積ホログラム層表面の平滑性を失わせるために、ホログラム画像が暗くなったり、また、斑状に抜けが発生するという問題がある。

20

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、ホログラム画像のコントラストを向上させると共に体積ホログラム層における記録や粘着特性への影響を防止でき、また、体積ホログラム積層体の膜厚を薄膜化できる体積ホログラム積層体作製用ラベルの提供を課題とする。

30

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明の体積ホログラム積層体作製用ラベルは、透明保護フィルム、透明な第1粘着剤層、マトリックスポリマー、光重合可能な化合物、光重合開始剤、増感色素を含む体積ホログラム層、第2粘着剤層、剥離フィルムが順次積層されてなり、該第2粘着剤層が、染料を1重量%～40重量%含有すると共に膜厚5 μ m～100 μ mであり、体積ホログラム層にポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体から選ばれた染料移行防止層を介して積層されたことを特徴とする。

40

【0010】

上記の第2粘着剤層における染料が黒色染料であることを特徴とする。

【0011】

上記の第2粘着剤層のO.D.値が1.5以上であることを特徴とする。

【0012】

上記の第2粘着剤層が体積ホログラム層の回折波長の光を50%以上吸収するものであることを特徴とする。

【0013】

50

【発明の実施の形態】

本発明の体積ホログラム積層体作製用ラベルを、図1に断面図で示す。図中、1は体積ホログラム積層体作製用ラベル、2は剥離フィルム、3は第2粘着剤層、4は第1粘着剤層、5は体積ホログラム層、6は表面保護フィルムである。

【0014】

本発明の体積ホログラム積層体作製用ラベルにおける体積ホログラム層5は、支持体フィルム上に体積ホログラム記録材料を塗布した後、物体からの光の波面に相当する干渉縞が透過率変調、屈折率変調の形で層内に記録されたもので、複製に際しても、体積ホログラム原版を密着させて露光現像することにより容易に作製できるものである。

【0015】

体積ホログラム層5は、マトリックスポリマー、光重合可能な化合物、光重合開始剤、増感色素、および必要に応じて添加される可塑剤、界面活性剤からなる乾式の体積位相型ホログラム記録用途の感光性材料である。

【0016】

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、及び、それらの混合物が挙げられ、例えば不飽和カルボン酸、及びその塩、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脂肪族多価アミン化合物とのアミド結合物が挙げられる。

【0017】

不飽和カルボン酸のモノマーの具体例としてはアクリル酸、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、及びそれらのハロゲン置換不飽和カルボン酸、例えば、塩素化不飽和カルボン酸、臭素化不飽和カルボン酸、フッ素化不飽和カルボン酸等が挙げられる。不飽和カルボン酸の塩としては前述の酸のナトリウム塩及びカリウム塩等がある。

【0018】

また、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のモノマーの具体例としては、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ントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、フェノールエトキシレートモノアクリレート、2-(p-クロロフェノキシ)エチルアクリレート、p-クロロフェニルアクリレート、フェニルアクリレート、2-フェニルエチルアクリレート、ビスフェノールAの(2-アクリロキシエチル)エーテル、エトキシ化されたビスフェノールAジアクリレート、2-(1-ナフチルオキシ)エチルアクリレート、o-ビフェニルメタクリレート、o-ビフェニルアクリレートなどである。

【0019】

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、エチレ

10

20

30

40

50

ングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス-[p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]ジメチルメタン、ビス-[p-(アクリルオキシエトキシフェニル)ジメチルメタン、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、メタクリル酸-2-ナフチル等がある。

【0020】

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、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等が挙げられる。

10

【0021】

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が挙げられる。

【0022】

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が挙げられる。

20

【0023】

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ート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等が挙げられる。

【0024】

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、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、メタクリル酸-2,4,6-トリプロモフェニル、ジプロモネオペンチルジメタクリレート(商品名: NKエステルDBN、新中村化学工業(株)製)、ジプロモプロピルアクリレート(商品名: NKエステルA-DBP、新中村化学工業(株)製)、ジプロモプロピルメタクリレート(商品名: NKエステルDBP、新中村化学工業(株)製)、メタクリル酸クロライド、メタクリル酸-2,4,6-トリクロロフェニル、p-クロロスチレン、メチル-2-クロロアクリレート、エチル-2-クロロアクリレート、n-ブチル-2-クロロアクリレート、トリプロモフェノールアクリレート、テトラプロモフェノールアクリレート等が挙げられる。

30

【0025】

また、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、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等が挙げられる。

40

【0026】

その他の例としては、特公昭48-41708号公報に記載された一分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物、下記一般式



(式中R、R は水素或いはメチル基を表す。)

で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

50

【 0 0 2 7 】

また、特開昭 5 1 - 3 7 1 9 3 号公報に記載されたウレタンアクリレート類、特開昭 4 8 - 6 4 1 8 3 号公報、特公昭 4 9 - 4 3 1 9 1 号公報、特公昭 5 2 - 3 0 4 9 0 号公報にそれぞれ記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸等の多官能性のアクリレートやメタクリレートを挙げるができる。

【 0 0 2 8 】

さらに、日本接着協会誌 V o l . 2 0、N o 7、3 0 0 ~ 3 0 8 頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【 0 0 2 9 】

その他、燐を含むモノマーとしてはモノ（ 2 - アクリロイロキシエチル）アシッドフォスフェート（商品名：ライトエステル P A、共栄社油脂化学工業（株）製）、モノ（ 2 - メタクリロイキエチル）アシッドフォスフェート（商品名：ライトエステル P M、共栄社油脂化学工業（株）製）が挙げられ、またエポキシアクリレート系である商品名：リボキシ V R - 6 0（昭和高分子（株）製）、商品名：リボキシ V R - 9 0（昭和高分子（株）製）等が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

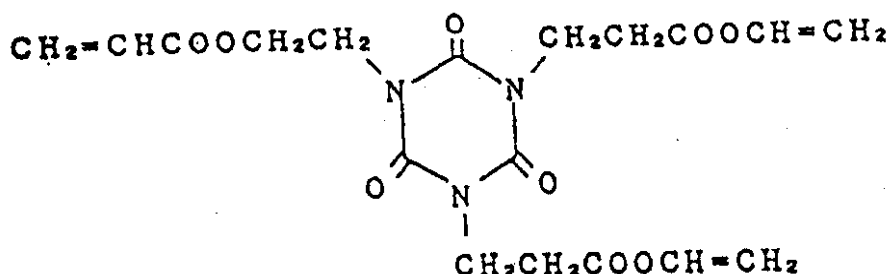
また、商品名：N K エステル M - 2 3 0 G（新中村化学工業（株）製）、商品名：N K エステル 2 3 G（新中村化学工業（株）製）も挙げられる。

【 0 0 3 1 】

更に、下記の構造式を有するトリアクリレート類、

【 0 0 3 2 】

【 化 1 】

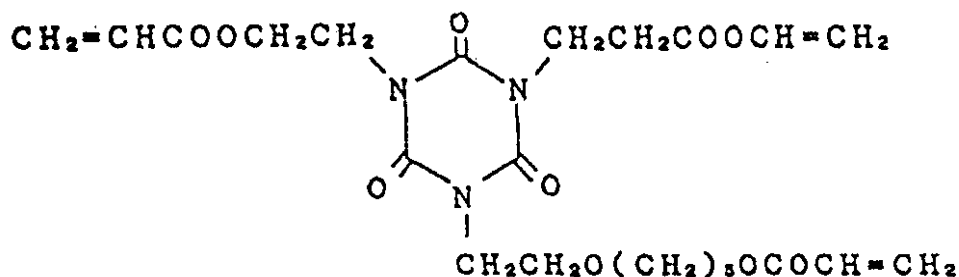


【 0 0 3 3 】

（東亜合成化学工業（株）製、商品名、アロニックス M - 3 1 5）

【 0 0 3 4 】

【 化 2 】



【 0 0 3 5 】

（東亜合成化学工業（株）製、商品名、アロニックス M - 3 2 5）、また、2, 2 - ビス（4-アクリロキシ・ジエトキシフェニル）プロパン（新中村化学（株）製、商品名、N K エステル A-BPE-4）、テトラメチロールメタンテトラアクリレート（新中村化学（株）製、商品名、N K エステル A-TMMT）等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

また、必要に応じて添加される可塑剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコール類、およびこれらの多価アルコールの末端ヒドロキシル基がエーテル化、アセチル化等によりブロックされた誘導体、重量平均分子量200～2,000、好ましくは200～600のポリエチレングリコール、重量平均分子量300～2,000、好ましくは300～1000のポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、フタル酸ジメチル(DMP)、フタル酸ジエチル(DEP)、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ヘプチルノニル(HNP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DOP)、フタル酸ジ-n-オクチル(DNOP)、フタル酸ジ-i-オクチル(DCapP)、フタル酸(79アルキル)(D79P)、フタル酸ジ-i-デシル(DIDP)、フタル酸ジトリデシル(DTDP)、フタル酸ジシクロヘキシル(DCHP)、フタル酸ブチルベンジル(BDP)、エチルフタリルエチルグリコレート(EP EG)、ブチルフタリルブチルグリコレート(BP BG)等のフタル酸エステル系可塑剤、アジピン酸-ジ-2-エチルヘキシル(DOA)、アジピン酸-ジ-(メチルシクロヘキシル)、アジピン酸ジイソデシル(DIDA)、アゼライン酸-ジ-n-ヘキシル(DNHZ)、アゼライン酸-ジ-2-エチルヘキシル(DOZ)、セバシン酸ジブチル(DBS)、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル(DOS)等の脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤、クエン酸トリエチル(TEC)、クエン酸トリブチル(TBC)、アセチルクエン酸トリエチル(ATEC)、アセチルクエン酸トリブチル(ATBC)等のクエン酸エステル系可塑剤、エポキシ化大豆油等のエポキシ系可塑剤、リン酸トリブチル(TBP)、リン酸トリフェニル(TPP)、リン酸トリクレジル(TCP)、リン酸トリプロピレングリコール等のリン酸エステル系可塑剤等のポリエステル系可塑剤等が挙げられる。

【0037】

次に、開始剤系における光重合開始剤としては、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-イソオキサゾロン、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が例示される。光重合開始剤は、記録された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。

【0038】

増感色素としては、350～600nmに吸収光を有する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が例示される。なお、350nm以下、または600nm以上の波長領域に吸収光を有する増感色素であってもよい。

【0039】

マトリックス・ポリマーとしては、ポリメタアクリル酸エステル又はその部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物、ポリビニルアルコールまたはその部分アセタール化物、トリアセチルセルロース、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、シリコーンゴム、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリクロロブレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール又はその誘導体、ポリ-N-ビニルピロリドン又はその誘導体、スチレンと無水マレイン酸の共重合体またはその半エステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリルニトリル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニ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等、またはそれらの混合物が用いられる。好ましくはポリイソブレン、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、また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、エチレン

- 酢酸ビニル共重合体、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が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

記録されたホログラムの安定化工程として加熱によるモノマー移動の工程があるが、そのためにはこれらのマトリックス・ポリマーは、好ましくはガラス転移温度が比較的低く、モノマー移動を容易にするものであることが必要である。

【 0 0 4 1 】

光重合可能な化合物は、バインダー樹脂 1 0 0 重量部に対して 1 0 重量部 ~ 1 0 0 0 重量部、好ましくは 1 0 重量部 ~ 1 0 0 重量部の割合で使用される。

【 0 0 4 2 】

光重合開始剤は、バインダー樹脂 1 0 0 重量部に対して 1 重量部 ~ 1 0 重量部、好ましくは 5 重量部 ~ 1 0 重量部の割合で使用される。

【 0 0 4 3 】

増感色素は、バインダー樹脂 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 重量部 ~ 1 重量部、好ましくは 0 . 0 1 重量部 ~ 0 . 5 重量部の割合で使用される。

【 0 0 4 4 】

その他、感光性材料成分としては、各種の非イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、陰イオン系界面活性剤が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

これらのホログラム記録材料は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、酢酸エチル、1 , 4 - ジオキサン、1 , 2 - ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルム、メタノール、エタノール、イソプロパノール等、またはそれらの混合溶剤を使用し、固型分 1 5 % ~ 2 5 % の塗布液とされる。ホログラム記録層の厚みとしては、0 . 1 μ m ~ 5 0 μ m、好ましくは 5 μ m ~ 2 0 μ m である。

【 0 0 4 6 】

このような、ホログラム記録材料としては、例えばデュポン社製のオムニデックス 3 5 2 、 7 0 6 が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

次に、第 2 粘着剤層 3 は、粘着剤と顔料および / または染料からなる。粘着剤としては、アクリル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、またはこれらの共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、天然ゴム、カゼイン、ゼラチン、ロジンエステル、テルペン樹脂、フェノール系樹脂、スチレン系樹脂、クロマンインデン樹脂、ポリビニルエーテル、シリコーン樹脂等、また、アルファ - シアノアクリレート系、シリコーン系、マレイミド系、スチロール系、ポリオレフィン系、レゾルシノール系、ポリビニルエーテル系、シリコーン系接着剤が挙げられる。また、粘着剤層が、使用時にイソシアネート系架橋剤、金属キレート系架橋剤等を添加して架橋する、所謂二液架橋型粘着剤を使用して形成されることもできる。また、粘着剤層としてヒートシール剤を使用してもよく、例えばエチレン - 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、ポリ酢酸ビニル及びその共重合樹脂、セルロース誘導体、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリビニルエーテル樹脂、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、S B S、S I S、S E B S、S E P S 等の熱可塑性エラストマー、又は反応ホットメルト系樹脂等が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

また、粘着剤に添加される着色剤としては、顔料、染料の単独、または混合物が挙げられる。

顔料としては、カーボンブラック、銅 - 鉄 - マンガン、アニリンブラック等の黒色顔料、また、黒色以外のナフトールレッド F 5 R K、フタロシアニンブルー等の着色顔料、赤外

10

20

30

40

50

線反射顔料を単独または混合して用いられる。

【 0 0 4 9 】

顔料として、着色した赤外線反射顔料を使用すると、ホログラム記録層のバック層を可視光とは相違した状態に変化させることができ、例えば偽造防止や身分証明等に利用することができる。

【 0 0 5 0 】

顔料は、その平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下とするとよく、平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ を越えると、体積ホログラム層自体が軟質のために、粘着剤層表面の凹凸により、ホログラムに記録された干渉縞を乱す恐れがあり、また、ホログラム画像が暗くなったり、また、斑状に抜けが発生するので好ましくない。そのため、本発明にあっては、体積ホログラム層に積層される第2粘着剤層表面の表面平滑度を $\pm 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $\pm 0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下とするものである。このような表面平滑度は、顔料を含有した第2粘着剤層を、表面平滑な剥離フィルム上に形成した後、該剥離フィルムを剥離し、その剥離面から転写により体積ホログラム層上に積層することにより容易に達成することができる。

【 0 0 5 1 】

また、染料としては、アシッドブラック、クロムブラック、リアテクティブブラック等の黒色染料、また、ディスパースレッド、カチオンブルー、カチオンイエロー等の染料が例示され、単独または混合して用いられる。

【 0 0 5 2 】

染料を使用する場合には、粘着剤層に含有される染料が体積ホログラム層に移行し、ホログラム記録の色味が変化したり、また、体積ホログラム層を膨潤、または収縮させる可能性があり、ホログラム記録を破壊する可能性があるので好ましくない。そのため、体積ホログラム層5と染料により着色された第2粘着剤層3との間に、図2に示すように染料移行防止層7を設けるとよい。染料移行防止層としてはポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体等からなる。なお、染料が体積ホログラム層へ移行する恐れのない場合には染料移行防止層を設ける必要はない。

【 0 0 5 3 】

染料移行防止層は、一時的キャリア上に形成した第2粘着剤層上に一旦塗布形成し、剥離フィルムを剥離除去した後、第2粘着剤層と共に体積ホログラム層上に転写形成されるとよい。なお、染料移行防止層7を設けない場合には、顔料を含有させる場合と同様にして体積ホログラム層上に転写形成される。

【 0 0 5 4 】

顔料または染料は、使用する粘着剤との適性、例えば粘着剤におけるカルボキシル価、ヒドロキシル価等を考慮して選定するとよく、これにより粘着剤層に対する顔料や染料による着色工程を容易にすることができる。

【 0 0 5 5 】

顔料また染料は、粘着剤層中に1重量%～40重量%、好ましくは10重量%～30重量%含有させるとよいが、含有割合が40重量%を越えると粘着性が低下するので、好ましくない。

【 0 0 5 6 】

顔料、染料は、上記粘着剤と共に酢酸エチル、トルエン、メチルエチルケトン等の溶媒に溶解、または分散され、コンマコーター、ダイコーター、グラビアコーター等により一時的キャリアである表面平滑な剥離フィルム上に乾燥膜厚 $5\text{ }\mu\text{m}$ ～ $100\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ に塗布形成された後、塗布層上に、体積ホログラム積層体作製用ラベルにおける剥離フィルム2が積層される。

【 0 0 5 7 】

このようにして形成される第2粘着剤層は、O.D.値が、1.5以上、好ましくは1.9以上であるとよく、また、体積ホログラム層の回折波長の光を50%以上、好ましくは80%以上吸収するものとするよく、これにより、コントラストに優れるホログラム画

10

20

30

40

50

像とできる。

【0058】

また、第1粘着剤層4は、第2粘着剤層の構成において、顔料、染料を添加しない以外は同一構成であり、透明なものとされる。

【0059】

また、体積ホログラム層には、粘着剤層が直接積層されたり、また、染料移行防止層が積層されるが、体積ホログラム層と界面を形成する粘着剤層や染料移行防止層には体積ホログラム層の構成材料として記載した光重合可能な化合物や可塑剤、また、粘着付与剤（タッキファイヤー）や界面活性剤等を、その粘着性や染料移行防止性を阻害しない範囲で添加すると、これらの添加成分は体積ホログラム層に移行し、体積ホログラム層を膨潤、または収縮作用を有するので、ホログラムから再生される画像情報の色みを制御することができる。

10

【0060】

本発明における剥離フィルム2としては、通常使用される剥離紙の他に、ポリエチレンテレフタレートフィルム表面をフッ素系離型剤、シリコン系離型剤により離型処理した離型性フィルムを使用してもよく、また、剥離紙の粘着剤層側でない面には、ラベルの横からはみ出した粘着剤によるブロッキングを避けるために剥離処理を施しておくともよい。また、積層体を適宜の大きさに剥離紙から剥離できるように、積層体は所謂「半抜き加工」されていてもよく、また、剥離紙にミシン目等の切れ目を入れておいてもよい。

【0061】

20

また、表面保護フィルム6は、透明性を有するポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ弗化エチレン系フィルム、ポリ弗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が例示され、膜厚としては $2\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ である。

【0062】

なお、図示はしないが、表面保護フィルム上には、表面保護フィルム表面の保護性を高める目的で、必要に応じてハードコート処理が施されてもよい。ハードコート処理は、例えばシリコン系、含フッ素シリコン系、メラミンアルキッド系、ウレタン-アクリレート系（紫外線硬化型）等をディッピング塗布、スプレー塗布、ロールコート塗布法により、膜厚 $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ に塗布するとよい。また、表面保護フィルム7表面又はハードコート処理面には、離型処理が施されていてもよい。離型処理は、フッ素系離型剤、シリコン系離型剤、ステアリン酸塩系離型剤、ワックス系離型剤等をディッピング塗布、スプレー塗布、ロールコート塗布法により行なうともよい。

30

【0063】

本発明の体積ホログラム積層体作製用ラベルは、剥離フィルム2を剥離した後、第2粘着剤層3側から、基材上に積層されるが、基材としては、紙、合成紙、合成樹脂や金属からなるフィルムやシート、ガラス板を用いることができ、本や中綴じの週刊誌等の雑誌や、身分証明書、受験票の如きシート、またIDカードのようなカード、また、パスポートのような小冊子、自動車等のガラス窓、プレミアム商品等に貼付するラベルされる。

40

【0064】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明する。

【0065】

（実施例1）

（透明保護フィルム/第1粘着剤層/シリコンセパレータの作製）

シリコンセパレータ（東京セロファン（株）製「SP-PE05」膜厚 $50\mu\text{m}$ ）上に、

50

下記組成

- ・アクリル系粘着剤（日本カーバイド社製「ニッセツPE-118」）
- ・・・・100重量部
- ・メチルエチルケトン
- ・・・・30重量部
- ・トルエン
- ・・・・15重量部
- ・酢酸エチル
- ・・・・15重量部
- ・イソシアネート系架橋剤（日本カーバイド社製「ニッセツCK-101」）
- ・・・・16重量部

の粘着剤溶液をただちに乾燥膜厚15 μm となるようにコンマコーターで塗布した。これにポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ（株）製「ルミラーT-60、膜厚50 μm ）をラミネートした。

【0066】

（シリコンセパレータA / 第2粘着剤層 / シリコンセパレータBの作製）

表面平滑なシリコンセパレータA（東京セロファン（株）製「SP-PET05」膜厚50 μm ）上に、下記組成

- ・アクリル系粘着剤（日本カーバイド社製「ニッセツPE-118」）
- ・・・・100重量部
- ・メチルエチルケトン
- ・・・・40重量部
- ・酢酸エチル
- ・・・・15重量部
- ・イソシアネート系架橋剤（日本カーバイド社製「ニッセツCK-101」）
- ・・・・2重量部

の粘着剤溶液をただちに乾燥膜厚25 μm となるようにコンマコーターで塗布した。これにシリコンセパレータB（東京セロファン（株）製「SP-PET02」膜厚50 μm ）をラミネートした。

【0067】

（ホログラム記録フィルムの作製）

PETフィルム / ホログラム記録材料 / PETフィルムの積層体からなるホログラム記録フィルム（HRF800x001；デュボン社製）に、476 nm、532 nm、647 nmそれぞれの波長をもったレーザーでカラーリップマンホログラムを記録した後、一方のPETフィルムを剥離し、この面に再剥離性粘着剤層を有する剥離フィルム（H225E；サンエー化研（株））をラミネートし、120 で24分間加熱した。

【0068】

（ホログラム積層体の作製）

上記で得たホログラム記録フィルムから再剥離性粘着剤層を有する剥離フィルムを剥離し、次いで、上記で作製したシリコンセパレータA / 第2粘着剤層 / シリコンセパレータBの積層体からシリコンセパレータAを剥離して両者をラミネートし、PETフィルム / ホログラム層 / 第2粘着剤層 / シリコンセパレータBを得た。

【0069】

このシリコンセパレータA / 第2粘着剤層 / シリコンセパレータBの積層体について、OD値をコニカ（株）製「デンスitometer PDA-65」を使用して測定したところ、2.5であった。

【0070】

この積層体からPETフィルムを剥離し、また、上記で得た透明保護フィルム / 第1粘着剤層 / シリコンセパレータのシリコンセパレータを剥離して両者をラミネートし、透明保護フィルム / 第1粘着剤層 / ホログラム層 / 第2粘着剤層 / シリコンセパレータBからなる本発明の体積ホログラム積層体ラベルを得た。

【0071】

この体積ホログラム積層体作製用ラベルからシリコンセパレータBを剥離して、窓ガラスに貼着したところ、背景のコントラスト向上によりホログラム像を観察したところ、ホロ

10

20

30

40

50

グラム画像が暗くなったり、また、斑状に抜けが発生することなく、鮮明に観察できた。

【0072】

(実施例2)

実施例1における第2粘着剤層形成用塗液を下記の塗液に代えた以外は、実施例1同様にして体積ホログラム積層体作製用ラベルを作製した。

【0073】

アクリル系粘着剤(日本カーバイド社製「ニッセツPE-118」固形分40%)100重量部を固形分が80%になるまで加熱して溶剤を除去した後、カーボンブラック(#45、三菱化学(株)製、平均粒径24nm)を20%の含有量となるように添加し、三本ロールを使用してよく練り込んだ。得られたものに、下記組成の溶液を混合し、第2粘着剤層形成用塗液とした。

【0074】

・メチルエチルケトン	・・・	40重量部
・酢酸エチル	・・・	15重量部
・イソシアネート系架橋剤(日本カーバイド社製「ニッセツCK-101」)		
・・・・		2重量部

体積ホログラム積層体作製用ラベルの作製に際して得られたシリコンセパレータA/第2粘着剤層/シリコンセパレータBの積層体について、実施例1同様にOD値を測定したところ、2.6であった。

【0075】

また、体積ホログラム積層体作製用ラベルを同様に、窓ガラスに貼着したところ、背景のコントラスト向上によりホログラム像を観察したところ、ホログラム画像が暗くなったり、また、斑状に抜けが発生することなく、鮮明に観察できた。

【0076】

(実施例3)

実施例2において作製した第2粘着剤層形成用塗液において、混合する顔料を赤外線反射黒色顔料(大日精化工業(株)製「クロモファインブラック」粒径30nm)に代えた以外は同様にして第2粘着剤層形成用塗液を作製した。

【0077】

体積ホログラム積層体作製用ラベルの作製に際して得られたシリコンセパレータA/第2粘着剤層/シリコンセパレータBの積層体について、OD値を実施例1同様に測定したところ、2.3であった。

【0078】

また、体積ホログラム積層体作製用ラベルを同様に、窓ガラスに貼着したところ、自然光においては、背景のコントラスト向上によりホログラム像を観察したところ、ホログラム画像が暗くなったり、また、斑状に抜けが発生することなく、鮮明に観察できた。また、赤外線を照射してその反射光を検出したところ、赤外光が検出され、製品の真贋を判断するのに有効であることを確認した。

【0079】

【発明の効果】

本発明の体積ホログラム積層体作製用ラベルは、ホログラム画像が暗くなったり、また、斑状に抜けが発生することがなく、ホログラム画像のコントラストを向上させると共に体積ホログラム層における記録や粘着特性への影響を防止でき、また、体積ホログラム積層体の膜厚を薄膜化できるものである。

【図面の簡単な説明】

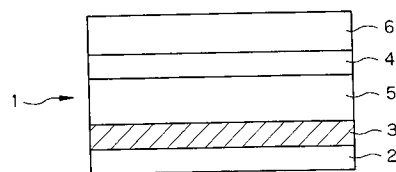
【図1】 本発明の体積ホログラム積層体作製用ラベルをその断面図で説明するための図である。

【図2】 本発明の他の体積ホログラム積層体作製用ラベルをその断面図で説明するための図である。

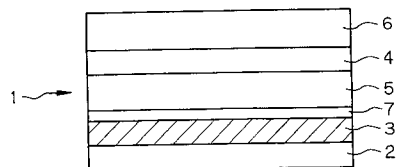
【符号の説明】

1 は体積ホログラム積層体作製用ラベル、2 は剥離フィルム、3 は第 2 粘着剤層、4 は第 1 粘着剤層、5 は体積ホログラム層、6 は表面保護フィルム、7 は染料移行防止層である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(74)代理人 100091971

弁理士 米澤 明

(72)発明者 大滝 浩幸

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 宮本 昭彦

(56)参考文献 特開平10-133552(JP,A)

実開平02-058278(JP,U)

特開平07-020767(JP,A)

特開平08-310170(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G09F 3/00 - 3/10

G09F 19/12

G03H 1/00 - 5/00

B42D 15/10