

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4338450号
(P4338450)

(45) 発行日 平成21年10月7日(2009.10.7)

(24) 登録日 平成21年7月10日(2009.7.10)

(51) Int. Cl.		F I	
G03H	1/02	(2006.01)	G03H 1/02
G03F	7/004	(2006.01)	G03F 7/004 501
G03F	7/029	(2006.01)	G03F 7/004 503Z
G09F	3/02	(2006.01)	G03F 7/029
			G09F 3/02 W

請求項の数 5 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2003-165198 (P2003-165198)
(22) 出願日	平成15年6月10日(2003.6.10)
(65) 公開番号	特開2005-3793 (P2005-3793A)
(43) 公開日	平成17年1月6日(2005.1.6)
審査請求日	平成18年4月11日(2006.4.11)

(73) 特許権者	000230054
	日本ペイント株式会社
	大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(74) 代理人	100062144
	弁理士 青山 稔
(74) 代理人	100088801
	弁理士 山本 宗雄
(72) 発明者	寺西 卓
	大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日 本ペイント株式会社内
(72) 発明者	川畑 政巳
	大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日 本ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 体積ホログラム記録用感光性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a)カチオン重合性化合物、(b)ラジカル重合性化合物、(c)特定波長のレーザー光またはコヒーレンス性の優れた光に感光して成分(b)を重合させる光ラジカル重合開始剤系、(d)該特定波長の光に対しては低感光性であり、別の波長の光に感光して成分(a)を重合させる光カチオン重合開始剤系、および(e)平均粒径100~600nmの微粒子、を含有する体積ホログラム記録用感光性組成物であって、

前記カチオン重合性化合物が3官能以上のカチオン重合性化合物であり、かつ

該組成物によって作製された体積ホログラム層の機械特性が、層厚20μmにおいて、25における破断強度10~30MPa、破断点伸度0.1~3%、かつ130における破断強度0.1~1MPa、破断点伸度0.1~5%である、
体積ホログラム記録用感光性組成物。

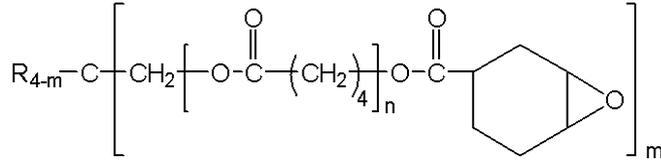
【請求項2】

前記カチオン重合性化合物(a)が常温で液状である、請求項1記載の組成物。

【請求項3】

前記カチオン重合性化合物(a)が式

【化 1】



〔式中、mは3若しくは4の整数であり、Rはエチル若しくはヒドロキシメチル基であり、nは1～5の整数である。〕で表わされる脂環式化合物である、請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】

前記カチオン重合性化合物(a)の平均の屈折率が、前記ラジカル重合性化合物(b)の平均の屈折率より低い、請求項1～3いずれかに記載の組成物。

【請求項5】

前記微粒子(e)として平均粒径100～600nmのフッ素系微粒子が含まれる、請求項1～4いずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は体積ホログラム記録用感光性組成物に関する。具体的には、各種被着体に体積ホログラムを付与する際に良好な箔切れ性である体積ホログラム転写箔を提供する体積ホログラム記録用感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ホログラムは波長の等しい2つの光(物体光と参照光)を干渉させて物体光の波面を干渉縞として感光材料に記録したものである。このホログラムに元の参照光と同一条件の光を当てると干渉縞による回折現象が生じ、元の物体光と同一の波面が再生できる。ホログラムは、レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の干渉によって生じる干渉縞の記録形態により、いくつかの種類(表面レリーフ型ホログラム、体積ホログラムなど)に分類される。

【0003】

ホログラムは、その同一意匠の複製が困難である特性を利用してセキュリティ用途に多く使用されている。この用途において、ホログラム形成層表面に微細な凹凸が賦型されることにより干渉縞が記録される表面レリーフ型ホログラムが一般的に使用されている。しかし、近年、ホログラム技術の普及および偽造技術の高度化により、表面レリーフ型ホログラムの模倣複製が可能となり、セキュリティ用途への適用が困難となっている。

【0004】

一方、体積ホログラムは、光の干渉によって生じる干渉縞を、屈折率の異なる縞として感光材料の厚み方向に3次的に記録することにより作製される。この体積ホログラムは、現在広く使用されている表面レリーフ型ホログラムとは製造方法が異なり、視覚効果も全く異なるため真偽判定が容易である。また、製造設備が高価であり、意匠の模倣に至っては高度な設計技術を要するため、偽造を目的としたホログラムの作製は極めて困難である。そのため、体積ホログラムの、セキュリティ用途での使用が求められている。

【0005】

ホログラムを被着体に付着させるには、通常、基材フィルム、ホログラム層および感熱性接着剤層を含むホログラム転写箔が用いられる。この場合、ホログラム転写箔を、その感熱性接着剤層の面が被着体と接するように被着体に重ね合わせて、ホログラム転写箔の上から加熱・加圧(熱転写)することにより、ホログラムが被着体に付着される。

【0006】

ホログラムの大量生産および付着を可能とするためには、ホログラムの熱転写時に、ホログラム層の切れ、すなわち箔切れ性が良好で、確実にホログラムが被着体に付与されるこ

10

20

30

40

50

とが必要である。しかしながら、体積ホログラムはその形成層中に干渉縞を記録する特徴から、明瞭な画像を得るために体積ホログラム形成層を厚くする必要があり、その結果箔切れ性が劣ることとなる。また、体積ホログラム転写箔の大量生産を行なうためには、ドライプロセスで処理が可能であるフォトリソマーを使用する必要がある。しかし、これらは屈折率変調能を向上させるために非反応性の可塑剤などが通常用いられるため、作製された体積ホログラム層は軟化し、それに伴い箔切れ性もさらに劣ることとなる。

【0007】

例えば、特許第2873126号明細書(特許文献1)には、皮膜強度に優れた体積ホログラム記録用感光性組成物について記載されている。また、特開平10-97173号公報(特許文献2)には、微粒子を添加した体積ホログラム積層体形成用ラベルについて記載されている。さらに特開2000-272295号公報(特許文献3)にはホログラム転写箔について記載されている。しかし、明瞭な画像を有し、かつ転写性に優れた体積ホログラム転写箔の大量生産を可能とするためには、ホログラム層自体にさらに脆性をもたせることが必要とされる。

10

【0008】

【特許文献1】

特許第2873126号明細書

【特許文献2】

特開平10-97173号公報

【特許文献3】

特開2000-272295号公報

20

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、各種被着体に体積ホログラムを付与する際に良好な箔切れ性である体積ホログラム転写箔を提供する体積ホログラム記録用感光性組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(a) カチオン重合性化合物、(b) ラジカル重合性化合物、(c) 特定波長のレーザー光またはコヒーレンス性の優れた光に感光して成分(b)を重合させる光ラジカル重合開始剤系、(d) 該特定波長の光に対しては低感光性であり、別の波長の光に感光して成分(a)を重合させる光カチオン重合開始剤系、および(e) 平均粒径100~600nmの微粒子、を含有する体積ホログラム記録用感光性組成物であって、この組成物によって作製された体積ホログラム層の機械特性が、層厚20 μ mにおいて、25 $^{\circ}$ における破断強度10~30MPa、破断点伸度0.1~3%、かつ130 $^{\circ}$ における破断強度0.1~1MPa、破断点伸度0.1~5%である、体積ホログラム記録用感光性組成物を提供するものであり、そのことにより上記目的が達成される。

30

【0011】

上記の微粒子(e)として、平均粒径100~600nmのフッ素系微粒子が含まれるのが好ましい。

40

【0012】

本発明の組成物を使用することで、体積ホログラム表示体が破壊されたか否かを容易に判別できる偽造防止用の体積ホログラム転写箔を提供することが可能となる。

【0013】

本明細書において、レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光に対して「低感光性」の光カチオン重合開始剤系とは、以下の条件で熱分析を行ったときの当該光カチオン重合開始剤系によって開始された光重合に起因するDSC値の最大値が測定試料1mg当たり500 μ W以下で0 μ Wを含むものを言う。

測定装置：セイコー電子工業株式会社製SSC5200H熱分析システムにおいて示差走査熱量計DSC220と光源装置UV-1を使用。

50

測定試料：対象となる光カチオン重合開始剤系をユニオンカーバイド社製UVR-6110(カチオン重合性化合物)に対して3重量%溶解させることにより調製(有機溶剤を加えて溶解させた後に有機溶剤を蒸発させても良い。)

照射光：干渉フィルター(半値巾約10nm)を使用してレーザー光またはコヒーレンス性の優れた光と同程度の波長に調節した光を200mJ/m²照射。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の体積ホログラム記録用感光性組成物には、(a) カチオン重合性化合物、(b) ラジカル重合性化合物、(c) 特定波長のレーザー光またはコヒーレンス性の優れた光に感光して成分(b)を重合させる光ラジカル重合開始剤系、(d) 該特定波長の光に対しては低感光性であり、別の波長の光に感光して成分(a)を重合させる光カチオン重合開始剤系、および(e) 平均粒径100~600nmの微粒子、が含まれる。この体積ホログラム記録用感光性組成物には、必要に応じて更に(f) 高分子結合剤を含有させてもよい。

10

【0015】

本発明で用いられるカチオン重合性化合物(a)は、レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の照射(以下、第1露光という)によって後述のラジカル重合性化合物(b)を重合させた後のその次に行う全面露光(以下、後露光という)による組成物中の光カチオン重合開始剤系(d)の分解により発生したプレステッド酸あるいはルイス酸によってカチオン重合する化合物である。カチオン重合性化合物(a)としては、ラジカル重合性化合物(b)の重合が終始比較的粘度の組成物中で行なわれる様に常温で液状のものを用いるのが好ましい。そのようなカチオン重合性化合物(a)としては、例えば「ケムテク・オクト・(Chemtech・Oct.)」[J.V.クリベロ(J.V. Crivello)、第624頁、(1980)]、特開昭62-149784号公報、日本接着学会誌[第26巻、No.5,第179-187頁(1990)]などに記載されているような化合物が挙げられる。

20

【0016】

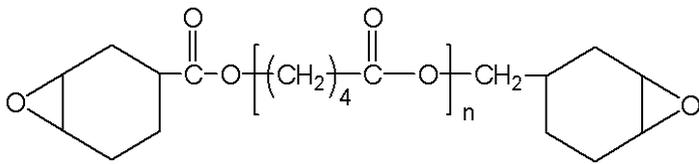
カチオン重合性化合物(a)の具体例としては、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、1,4-ビス(2,3-エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル)シクロヘキサン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、パラターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、ジプロモフェニルグリシジルエーテル、ジプロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,2,7,8-ジエポキシオクタン、1,6-ジメチロールパーフルオロヘキサンジグリシジルエーテル、4,4'-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)ジフェニルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルオキシラン、1,2,5,6-ジエポキシ-4,7-メタノベルヒドロインデン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-3',4'-エポキシ-1,3-ジオキサン-5-スピロシクロヘキサン、1,2-エチレンジオキシ-ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメタン)、4',5'-エポキシ-2'-メチルシクロヘキシルメチル-4,5-エポキシ-2-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、エチレングリコール-ビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ジ-2,3-エポキシシクロペンチルエーテル、ビニル-2-クロロエチルエーテル、ビニル-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、および式

30

40

【0017】

【化1】

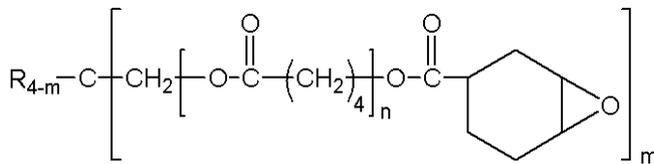


〔式中、nは1～5の整数である。〕

および、

【0018】

【化2】



10

【0019】

〔式中、mは3若しくは4の整数であり、Rはエチル若しくはヒドロキシメチル基であり、nは前記と同意義である。〕で表わされる脂環式化合物が挙げられる。カチオン重合性化合物として3官能以上のカチオン重合性化合物を使用するのが好ましい。脆性がより向上され得るからである。これらのカチオン重合性化合物を1種で使用してよく、また2種以上を組み合わせて使用してもよい。

20

【0020】

本発明に使用するラジカル重合性化合物(b)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。またラジカル重合性化合物(b)の平均の屈折率は上記カチオン重合性化合物(a)のそれよりも大きいのが好ましく、より好ましくは0.02以上大きい。化合物(b)の平均の屈折率が化合物(a)のそれ以下の場合、屈折率変調が不十分となり好ましくない。ここでいう平均の屈折率とは、カチオン重合性化合物またはラジカル重合性化合物を重合させた後の重合体について測定する屈折率の平均値をいう。重合体の屈折率の測定において、アッペ屈折計を用いる方法(JIS K 7142)を使用することができる。

【0021】

ラジカル重合性化合物(b)の具体例としては、例えばメチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、N-アクリロイルモルホリン、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、イソボニルアクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート、1,6-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、トリメチロールプロパンリアクリレート、ペンタエリスリトールリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、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、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、2,4,6-トリプロモフェニルアクリレート、ジフェン酸(2-メタクリロキシエチル)モノエステル、ベンジルアクリレート、2,3-ジブロムプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ナフチルアクリレート、N-ビニルカルバゾール、2-(9-カルバゾリル)エチルアクリレート、トリフェニルメチルチオアクリレート、2-(トリシクロ[5,2,1^{0,2}・⁶]ジブロモデシルチオ)エチルアクリレート、S-(1-ナフチルメチル)チオアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、メチレンビスアクリルアミド、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンリアクリレート、ペンタエリスリトールリアクリレート、ジフェン酸(2-アクリロキシエチル)(3-アクリロキシプロピル-2-ヒドロキシ)ジエステル、2,3-ナフタレンジカルボン酸(2-アクリロキシエチル)(3-アクリロキシプロピル-2

30

40

50

- ヒドロキシ)ジエステル、4,5-フェナントレンジカルボン酸(2-アクリロキシエチル)(3-アクリロキシプロピル-2-ヒドロキシ)ジエステル、ジブロムネオペンチルグリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1,3-ビス[2-アクリロキシ-3-(2,4,6-トリプロモフェノキシ)プロポキシ]ベンゼン、ジエチレンジチオグリコールジアクリレート、2,2-ビス(4-アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)メタン、ビス(4-アクリロキシエトキシ-3,5-ジプロモフェニル)メタン、2,2-ビス(4-アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アクリロキシエトキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、ビス(4-アクリロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)スルホン、ビス(4-アクリロキシプロポキシフェニル)スルホン、ビス(4-アクリロキシエトキシ-3,5-ジプロモフェニル)スルホン、および上記におけるアクリレートをメタクリレートに変えた化合物、更には特開平2-247205号公報や特開平2-261808号公報に記載されているような、分子内に少なくとも5原子を2個以上含むエチレン性不飽和二重結合含有化合物が挙げられる。これらのラジカル重合性化合物を1種で使用してよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0022】

本発明に使用する光ラジカル重合開始剤系(c)は、体積ホログラムの作製のための第1露光によって活性ラジカルを生成し、その活性ラジカルが、本発明の構成成分の1つである上記ラジカル重合性化合物(b)を重合させるような開始剤系であればよい。そのような光ラジカル重合開始剤系(c)としては、例えば米国特許第4,766,055号、同第4,868,092号、同第4,965,171号、特開昭54-151024号公報、同58-15,503号公報、同58-29,803号公報、同59-189,340号公報、同60-76735号公報、特開平1-28715号公報、特願平3-5569号および「プロシーディングス・オブ・コンフェレンス・オン・ラジエーション・キュアリング・エイジア」(PROCEEDINGS OF CONFERENCE ON RADIATION CURING ASIA)(P.461~477、1988年)等に記載されている公知な開始剤系が使用出来るがこの限りでない。

【0023】

尚、本明細書中「開始剤系」とは、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とを組み合わせ用いることが出来る系を意味する。光ラジカル重合開始剤系における増感剤として、可視レーザー光を吸収させ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。しかし、最終的な体積ホログラムに無色透明性が要求される場合(例えば、自動車等のヘッドアップディスプレイとして使用する場合は、増感剤として、特開昭58-29803号公報、特開平1-287105号公報、特願平3-5569号に記載されているようなシアニン系色素を使用するのが好ましい。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体積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。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'-(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が挙げられ、これらの 1 種以上を使用してよい。

【0024】

シアニン系色素と組み合わせて用いてもよい活性ラジカル発生化合物としては、上記の特開昭 58 - 29803 号公報、特開平 1 - 287105 号公報、特願平 3 - 5569 号に記載されているような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。高い感光性が必要とされる場合は、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ネート、9, 10 - ジメトキシアントラセン - 2 - スルホネートなどが例示される。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 - トリアジンなどが例示される。

【0025】

本発明で用いられる光カチオン重合開始剤系(d)は、第 1 露光に対しては低感光性であるが、第 1 露光とは異なる波長の光を照射する後露光に感光してプレステッド酸あるいはルイス酸を発生し、これらが前記のカチオン重合性化合物(a)を重合させるような開始剤系であればよい。このような開始剤系である場合は、レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の照射でラジカル重合性化合物を重合する間はカチオン重合性化合物がほとんど反応しないまま存在することにより、体積ホログラムにおける大きい屈折率変調が得られると考えられるからである。したがって、光カチオン重合開始剤系としては第 1 露光の間はカチオン重合性化合物を実質的に重合させない系が特に好ましい。光カチオン重合開始剤系(d)としては、例えば「UV 硬化; 科学と技術(UV CURING; SCIENCE AND TECHNOLOGY)」[pp. 23 ~ 76、S. ピーター・パーパス(S. PETER PAPPAS)編集、ア・テクノロジー・マーケティング・パブリケーション(A TECHNOLOGY MARKETING PUBLICATION)]および「コメンツ・インオーグ・ケム。(Comments Inorg. Chem.)」[B. クリングルト、M. リーディーカーおよび A. ロロフ(B. KLINGERT, M. RIEDIKER and A. ROLOFF)、第 7 巻、No. 3、pp 109 - 138 (1988)]などに記載されているものが挙げられ、これらの 1 種以上を使用してよい。

【0026】

本発明で用いられる特に好ましい光カチオン重合開始剤系(d)としては、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あるいは鉄アレン錯体類等を含む系を挙げることができる。

【0027】

光カチオン重合開始剤系(d)としてのジアリールヨードニウム塩類で好ましいものとしては、前記光ラジカル重合開始剤系(c)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、トリフルオロメタンスルホネート、9, 10 - ジメトキシアントラセン - 2 - スルホネート等が挙げられる。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、トリス(4 - メチルフェニル)スルホニウム、トリス(4 - メトキシフェニル)スルホニウム、4 - チ

オフェニルトリフェニルスルホニウムなどのスルホ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、トリフルオロメタンスルホネート、9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネート等が挙げられ、これらの1種以上を使用してよい。

【0028】

本発明では、一定範囲の平均粒径を有する微粒子(e)を上記の組成物に加えることによって、この組成物から得られる体積ホログラム層に構造的な不均一性が付与される。この、体積ホログラム層中の構造的な不均一性が、体積ホログラム層に対して脆性を付与することとなる。本発明の微粒子を加えることによって、この組成物から得られる体積ホログラム層に、層中の構造的な不均一性に由来する意図的な欠陥を作ることができる。それにより、望ましい破断点伸度、破断強度を有する体積ホログラム層を得ることができる。この脆性の効果は、使用する微粒子の粒径、表面状態、形状等に依存する。特に、粒径は上記欠陥の表面積を定義する重要な特性であり、脆性の向上に大きく関与し得る。大粒径粒子を多量添加することによっても体積ホログラム層の脆性は向上するが、体積ホログラム層の白濁化が起こり体積ホログラムが記録できないため好ましくない。本発明において、微粒子の平均粒径が100~600nmであることが好ましい。ここで「平均粒径」とは、一般に粒子の粒度(粒径が粗いか細かいか)を表わすために用いられるものであり、重量50%に相当するメジアン径や算術平均径、表面積平均径、体積面積平均径などが使用される。本明細書に示す平均粒径は、レーザー法によって測定された値で示している。レーザー法とは、粒子を溶媒に分散させ、その分散溶媒にレーザー光線を当て、得られた散乱光を捕捉、演算することにより、平均粒径、粒度分布等を測定する方法である。

【0029】

微粒子における平均粒径が100nmより小さいと、本発明の体積ホログラム記録用感光性組成物の調製が困難となる。また微粒子の平均粒径が小さいことによりそれらがかさ高くなり、本発明の組成物に対する微粒子の添加量が制限されるため好ましくない。また、微粒子における平均粒径が600nmより大きいと、体積ホログラム記録に白濁などの悪影響が生じ、好ましくない。なお本明細書中、体積ホログラム転写箔の作製工程において露光等により体積ホログラム形成層を硬化させた層を「体積ホログラム層」という。

【0030】

本発明で用いることができる微粒子として、樹脂骨格として低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、(メタ)アクリル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、エポキシまたはウレタンなど、およびこれらのコポリマーを含む有機微粒子、およびシリカ、マイカ、タルク、クレー、グラファイト、炭酸カルシウム、アルミナ、水酸化アルミニウム、フェライト、チャイナクレー、カオリン、二酸化チタン、ガラスフレーク、アスベスト、ろう石粉、けい石粉、硫酸バリウム、シェルペン、シャモットなどの無機微粒子などが挙げられる。これらの微粒子を1種で使用してよく、また2種以上の微粒子を混合して使用してもよい。

【0031】

微粒子として有機微粒子を使用する場合、樹脂中の骨格または側鎖の水素の1部または全部をフッ素で置き換えた樹脂(フッ素樹脂)を含む有機微粒子(以下「フッ素系微粒子」という。)を使用するのが好ましい。フッ素系微粒子はその摩擦係数が小さいため、体積ホログラム記録用感光性組成物中に含まれる他の成分との相互作用が小さくなり、その結果少ない量の使用で脆性が現われ得るからである。フッ素系微粒子を使用する場合、平均粒径100~600nmの微粒子を使用するのが好ましい。

【0032】

フッ素系微粒子として、好ましくは、特開平5-194322記載の含フッ素アクリル酸エステル、特開平9-104655記載の含フッ素(メタ)アクリル化合物、特開2001-72646記載の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステル化合物等で示されるフッ素モノマーを1種以上用いたモノマー共重合体、または他のフッ素を含まない1分子中に少なくとも1のエチレン性不飽和結合を持った化合物と共重合を行ったモノマー共重合

10

20

30

40

50

体、特開平6-73137で示される含フッ素樹脂複合微粒子、特開平5-194668で示されるフッ素含有(メタ)アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。これらの1種以上を使用してよい。

【0033】

平均粒径が100~600nmの微粒子を、組成物全重量に対し、1~30重量%、特に5~20重量%で含有させるのが好ましい。微粒子の含有割合が、組成物全重量に対して1重量%未満であると本発明の目的が達成できず、また30重量%を超えると体積ホログラムの記録に悪影響を及ぼすこととなり好ましくない。

【0034】

本発明で必要に応じて用いられる高分子結合剤(f)は、体積ホログラム形成組成物の成層性、層厚の均一性を改善する場合や、レーザー光あるいはコヒーレンス性の優れた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。高分子結合剤は、カチオン重合性化合物やラジカル重合性組成物と相溶性のよいものであれば良く、その具体例としては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との共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、エチルセルロース、アセチルセルロースなどの側鎖または主鎖にカチオン重合性基を有する高分子などが挙げられ、これらの1種以上を使用してよい。

【0035】

本発明の体積ホログラム記録用感光性組成物には、必要に応じて熱重合防止剤、シランカップリング剤、可塑剤、着色剤、レベリング剤、消泡剤などを含めてもよい。

【0036】

本発明の感光性組成物の組成において、組成物全重量に対し、カチオン重合性化合物(a)1~60重量%、特に20~50重量%、ラジカル重合性化合物(b)1~60重量%、特に20~50重量%、光ラジカル重合開始剤系(c)0.3~15重量%、特に1~10重量%、光カチオン重合開始剤系(d)0.3~15重量%、特に1~10重量%、微粒子(e)1~30重量%、特に5~20重量%がそれぞれ好ましく、ここで(a)~(e)は合計100重量%となる量で使用される。上記組成物に高分子結合剤(f)を含有させる場合は、高分子結合剤(f)を組成物全重量に対して20~50重量%、特に30~40重量%含有させるのが好ましく、ここで(a)~(f)は合計100重量%となる量で使用される。

【0037】

本発明の体積ホログラム記録用感光性組成物は通常の方法で調製されてよい。例えば上述の必須成分(a)~(e)および任意成分(f)などを、そのまましくは必要に応じて溶媒を加えて、冷暗所にて例えば高速攪拌機を使用して混合することにより調製できる。使用される溶媒として、例えば、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールジアセテートなどのエステル系溶媒、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン系溶媒が挙げられる。

【0038】

本発明の体積ホログラムの製造に於いて体積ホログラム形成層は、上記感光性組成物を通常の方法によりガラス板、PETフィルム、ポリエチレンフィルム、アクリル板などの透明な支持体上に塗布し、必要に応じて乾燥することにより形成することができる。塗布量は適宜選択されるが、例えば乾燥塗布重量が $1\text{g/m}^2 \sim 50\text{g/m}^2$ であってよい。さらに通常は、この体積ホログラム形成層の上に保護層としてPETフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムなどを設けて使用される。このように中間層が本発明組成物による体積ホログラム形成層である3層体を作製する別の方法として、例えば、どちらか一方に剥離しやすい処理が施されている2つのPETフィルムの上に体積ホログラム形

10

20

30

40

50

成層を形成しておき、使用時に片方のフィルムを剥離してその面を適当な支持体上にラミネートしてもよい。また例えば2枚のガラス板の間に本発明組成物を注入することも出来る。

【0039】

このように作製された体積ホログラム形成層は、通常ホログラフィー露光装置を用いる、レーザー光やコヒーレンスの優れた光(例えば波長300~1200nmの光)による第1露光で前記ラジカル重合性化合物(b)を重合させ、その内部に干渉縞が記録される。本発明の組成物の場合、この段階で、記録された干渉縞による回折光が得られ体積ホログラム層とすることが出来る。しかし未反応のまま残っているカチオン重合性化合物(a)を更に重合させるために、後露光として光カチオン重合開始剤系(d)の感光する光(例えば波長200~700nmの光)を体積ホログラムに全面照射して、本発明の体積ホログラム層が得られる。この際、未反応のまま残っているラジカル重合性化合物が同時に硬化してもよい。なお、後露光の前に体積ホログラム形成層を熱や赤外線処理することで回折効率、回折光のピーク波長、半値巾などを変化させることも出来る。

10

【0040】

本発明の体積ホログラム記録用感光性組成物を用いて、体積ホログラム層を有する体積ホログラム転写箔を製造することができる。製造できる体積ホログラム転写箔は、一般に、少なくとも基材フィルムと、該基材フィルム上に形成された体積ホログラム層と、該体積ホログラム層上に形成された感熱性接着剤層とを含む。

【0041】

図1は、本発明の体積ホログラム記録用感光性組成物を用いて製造することができる体積ホログラム転写箔の概略断面図である。この体積ホログラム転写箔1は、基材フィルム2上に転写層3として、剥離層6、体積ホログラム層4、感熱性接着剤層5が順次積層されている。

20

【0042】

なお、本明細書中「基材フィルム」は、原則として、作製された体積ホログラム転写箔を構成するフィルムをいう。また、「支持体」は、体積ホログラム転写箔の作製で用いられるが、作製された体積ホログラムは構成しないフィルム等をいう。支持体としては、上記の基材フィルムとして例示したフィルム、並びに基材フィルムを構成する樹脂体、アクリル板およびガラス板などを使用することができる。

30

【0043】

基材フィルム2としては、通常使用される一般的なフィルムを使用することができる。例えば、PETフィルムなどが使用できる。

【0044】

体積ホログラム層4は、本発明の体積ホログラム記録用感光性組成物を支持体上に塗布した後、物体からの光の波面に相当する干渉縞が、屈折率変調の形で該層内に記録されることで形成される。体積ホログラム記録用感光性組成物の塗布量は適宜選択されるが、例えば乾燥塗布重量が $1\text{g/m}^2 \sim 50\text{g/m}^2$ であってよい。作製された体積ホログラム層の厚さは、好ましくは $0.1 \sim 50\ \mu\text{m}$ であり、 $1 \sim 30\ \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0045】

本発明の体積ホログラム記録用感光性組成物から作製される、体積ホログラム層の機械特性は、層厚 $20\ \mu\text{m}$ において、25における破断強度 $10 \sim 30\ \text{MPa}$ 、破断点伸度 $0.1 \sim 3\%$ 、好ましくは破断強度 $15 \sim 30\ \text{MPa}$ 、破断点伸度 $0.1 \sim 1.0\%$ であって、かつ130における破断強度 $0.1 \sim 1\ \text{MPa}$ 、破断点伸度 $0.1 \sim 5\%$ 、好ましくは破断強度 $0.1 \sim 1.0\ \text{MPa}$ 、破断点伸度 $0.1 \sim 1.5\%$ である。かかる範囲の機械特性を有する体積ホログラム層は、体積ホログラムを体積ホログラム転写箔から被着体に付与する際の箔切れが容易且つ良好となるからである。

40

【0046】

尚、本発明における体積ホログラム層の破断強度、破断点伸度の測定は、自記録式試験機(INSTRON社製 テンシロン万能試験機INSTRON5565)を用い、引張速度 $2\ \text{mm/分}$ で測定

50

した。

【0047】

さらに本発明においては、体積ホログラム層のガラス転移点が好ましくは60以上であり、特に好ましくは100以上である。ここでガラス転移点とは、 $\tan \delta$ （動的損失弾性率 E'' / 動的貯蔵弾性率 E' ）の極大値である。体積ホログラム層の動的粘弾性測定による動的貯蔵弾性率（ E' ）及び $\tan \delta$ の極大値は以下の方法により測定することができる。

（動的粘弾性測定方法）

・測定機器：レオパイプロン（商品名、Orientec社製）

・測定モード：フィルム引張り法・測定温度：-50～300　・測定昇温速度：5
/min⁻¹・測定周波数：6.28rad/s・測定サンプル性状：測定サンプルとしては、基材フィルム上に測定を目的とする体積ホログラム記録用感光性組成物を特定の厚みで塗布し、所定の方法で硬化させ、基材フィルムから剥がし、幅5～10mm、長さ20～50mmの試験片とする。

・測定方法：作製した試料を引張り測定用治具にセットし、試料の動的粘弾性の温度依存性を測定する。そのデータから、動的損失弾性率 E'' / 動的貯蔵弾性率 $E' = \tan \delta$ を求め、その極大値の温度を求める。

【0048】

感熱性接着剤層（ヒートシール層）5を構成する樹脂として、通常使用される一般的な感熱性接着剤を使用することができる。また、剥離層6として、通常使用される一般的な樹脂、各種界面活性剤などを使用することができる。

【0049】

透明タイプの体積ホログラムを形成する薄膜は、体積ホログラム効果を発現できる光透過性のものであれば、いかなる材質のものも使用できる。例えば、体積ホログラム層の樹脂と屈折率の異なる透明材料がある。この場合の屈折率は体積ホログラム層の樹脂の屈折率より大きくても、小さくてもよいが、屈折率の差は0.1以上が好ましく、より好ましくは0.5以上であり、1.0以上が最適である。また、上記以外では20nm以下の金属性反射膜がある。好適に使用される透明タイプ反射層としては、酸価チタン（ TiO_2 ）、硫化亜鉛（ ZnS ）、 $Cu \cdot Al$ 複合金属酸化物等が挙げられる。

【0050】

図2は体積ホログラム転写箔を用いた、体積ホログラムの付着例を示す説明図である。本発明の体積ホログラム転写箔を用いて体積ホログラムの付着を行う場合、図2に示すように体積ホログラムを付着させようとする被着体8の表面に本発明の体積ホログラム転写箔1を該転写箔の感熱性接着剤層5が接するように重ね合せ、体積ホログラムを付着させようとする部分の転写箔1の上（基材フィルム2側）を加圧板9等で加熱・加圧して、所望部分の感熱性接着剤層を溶融接着させ、その後転写箔を剥離すると、所望部分の転写層のみが付着する。こうして、被着体表面に体積ホログラムを付着させることができる。

【0051】

次に、本発明の体積ホログラム記録用感光性組成物の性能を試験するサンプル（体積ホログラム転写箔）の製造方法の例について説明する。

【0052】

本発明の体積ホログラム記録用感光性組成物を含む体積ホログラム形成層を有する第1部材、感熱性接着剤層を有する第3部材、および剥離層を有する第2部材をそれぞれ独立の工程によって別々に用意し、第1部材の体積ホログラム形成層にホログラム画像を形成したのち、第2部材および第3部材を積層することにより、体積ホログラム転写箔を得ることができる。ここで、上記第1ないし第2部材の積層は、ドライプロセスによって行うことができ、溶剤を使用する必要がないので、工程上有利である。ここで「ドライプロセス」とは、積層工程前に溶剤処理を行なうために、積層工程において乾燥処理を行なう必要がないプロセスである。

【0053】

上述した第1部材としては、PET等の支持体上に体積ホログラム形成層を形成したもの（支持体／体積ホログラム形成層）を用いることができる。この第1部材は、体積ホログラム形成層上にさらに剥離性PETを積層したもの（支持体／体積ホログラム形成層／剥離性PET）を用いてもよい。第2部材としては、PET等の基材フィルム上に剥離層を形成したもの（基材フィルム／剥離層）を用いることができる。さらに、第3部材としては、剥離性PETなどの支持体上に感熱性接着層を形成したもの（支持体／感熱性接着剤層）を用いることができる。さらにこの感熱性接着層上に剥離性PETなどの支持体を形成したもの（支持体／感熱性接着剤層／支持体）を用いてもよい。

【0054】

上記のような第1～第3部材を用いて体積ホログラム転写箔を製造する工程の概略図を図3に示す。

10

【0055】

本発明の体積ホログラム記録用感光性組成物を用いて得られる転写箔から、体積ホログラムを被着体に付着させる。被着体である物品は、特に限定されるものではなく、プラスチックカード、携帯電話、金券、日用品またはCD-ROMのパッケージなどに適用可能である。本発明の組成物により得られる体積ホログラムは、例えばレンズ、回折格子、干渉フィルター、ヘッドアップディスプレイ装置、一般的な三次元ディスプレイ、光ファイバー用結合器、ファクシミリ用光偏光器、IDカードなどのメモリ材料、建築用窓ガラス、広告宣伝媒体等に使用することができる。

【0056】

20

【発明の効果】

本発明の体積ホログラム記録用感光性組成物により、各種被着体に体積ホログラムを付与する際に良好な箔切れ性である体積ホログラム転写箔を製造することができる。さらに、この組成物により、体積ホログラム表示体が破壊されたか否かを容易に判別できる偽造防止体積ホログラム転写箔を提供することが可能となる。

【0057】

【実施例】

次に実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。実施例中の「部」および「%」は特に断りのない限り全て重量基準である。

【0058】

30

〔破断点伸度、破断強度測定方法〕

本発明における、体積ホログラム層の破断点伸度、破断強度は、JIS K7127-1989に従うINSTRON社製万能材料試験機「INSTRON5565」により下記の条件により測定する。

【0059】

【表1】

測定雰囲気	25℃または130℃
試験片	25mm幅
引っ張り速度	2mm/分

40

上記より、応力（Stress）-伸度（Strain）曲線（S-S曲線）を自記録させ、この曲線から破断点伸度を求めた。

【0060】

〔破断強度および破断点伸度測定用サンプルの作製〕

体積ホログラム記録用感光性組成物は：

【0061】

【表2】

カチオン重合性化合物(a) (表中「CM」と記載)	30重量部
ラジカル重合性化合物(b) (表中「RM」と記載)	30重量部
増感剤 (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: 表中「DYE」と記載)	1重量部
活性ラジカル発生化合物 (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: 表中「PI」と記載)	4重量部
高分子結合剤(f) (表中「BP」と記載)	30重量部
微粒子(e)	5重量部

10

【0062】

20

で調製した。この調製において、ラジカル重合性化合物(b)としてビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)メタンを、光ラジカル重合開始剤系(c)として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・ヨウ素塩と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との組み合わせを用いた。光カチオン重合開始剤系(d)は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を兼用させた。高分子結合剤(f)として、メチルメタクリレート/グリシジルメタクリレートの共重合体(共重合比90/10、Mw約50,000)を用いた。

【0063】

上記の体積ホログラム記録用感光性組成物40重量部に、メチルエチルケトン(MEK)30重量部およびメタノール30重量部を加え、体積ホログラム記録用感光性組成物の溶液を得た。この組成物の溶液を50 μ mのPETフィルム(デュポン社製 Myler 200D)に乾燥後の層厚が20 μ mとなるようにグラビアコートで塗工し、さらに塗工面に50 μ mのPETフィルムをラミネートして、体積ホログラム形成層を有する第1部材を作製した。

30

【0064】

このフィルムを高圧水銀灯4J/cm²で硬化させた後、支持体から剥がし、幅20mm、長さ50mmのフィルム状試験片を作製した。尚、フィルム形成の際に、支持体表面が離型処理されていると、硬化ホログラム形成層の剥離が容易となる。

【0065】

〔箔切れ性評価用サンプルの作製〕

40

体積ホログラム形成層を有する第1部材(PETフィルム/体積ホログラム形成層/(剥離性)PETフィルム)、剥離層を有する第2部材(剥離層/PETフィルム)、および感熱性接着剤層を有する第3部材(感熱性接着剤層/剥離性PETフィルム)をそれぞれ独立の工程によって別々に用意した。

【0066】

〔第1部材の作製〕

上記〔破断強度および破断点伸度測定用サンプルの作製〕で調製した体積ホログラム記録用感光性組成物40重量部に対し、メチルエチルケトン(MEK)30重量部およびメタノール30重量部を加え、体積ホログラム記録用感光性組成物の溶液を得た。この組成物の溶液を50 μ mのPETフィルム(ルミラ-T60(50 μ m);東レ株式会社製)に乾

50

燥後の層厚が $10\ \mu\text{m}$ となるようにグラビアコートで塗工し、さらに塗工面に表面離型処理PETフィルム(トーセロ株式会社製・SP-PET($38\ \mu\text{m}$))をラミネートして、体積ホログラム形成層を有する第1部材を作製した。

【0067】

〔第2部材の作製〕

第2部材はPETフィルム(ルミラーT60($50\ \mu\text{m}$);東レ株式会社製)上に剥離層(ハクリニス45-3)を、公知の塗工方法を利用して乾燥後の層厚が $1\ \mu\text{m}$ となるように均一にコートした。

【0068】

〔第3部材の作製〕

第3部材は表面離型処理PETフィルム(SP-PET($50\ \mu\text{m}$);トーセロ株式会社製)上に感熱性接着剤(EC1200;中央理化学株式会社製)を、公知の塗工方法を利用して乾燥後の層厚が $2\ \mu\text{m}$ となるよう塗布して作製した。

【0069】

〔評価サンプルの作製〕

上記の、体積ホログラム形成層を有する第1部材の一方のPETフィルムを剥離し、予め用意された体積ホログラム原版に、第1部材をラミネートした。次いで、波長 $514\ \text{nm}$ のアルゴンレーザー光を使用して干渉縞を記録し(第1露光)、 100°C で10分加熱処理し、体積ホログラム形成層の面に対向するように第2部材の剥離層面を 80°C にてラミネートした。これによりPETフィルム/剥離層/体積ホログラム形成層/PETフィルムからなる積層体を得た。その後、体積ホログラム形成層を高圧水銀灯にて $2500\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射による定着処理(後露光)を行ない、感材に接するPETフィルムを剥がし、剥がした面に第3部材の感熱性接着剤層面を 100°C にてラミネートした。これによりPETフィルム/剥離層/体積ホログラム層/感熱性接着剤層/表面離型処理PETフィルムからなる体積ホログラム転写箔を得た。

【0070】

以上により、以下に示す実施例、比較例の全てにおいて十分実用範囲にある無色透明の体積ホログラム転写箔が得られた。

【0071】

〔体積ホログラム転写箔の転写試験方法〕

PETフィルム/剥離層/体積ホログラム層/感熱性接着剤層からなる体積ホログラム転写箔を作製した。体積ホログラムを転写させる被着体(塩化ビニルカード)の表面に、本発明の体積ホログラム転写箔を、該転写箔の感熱性接着剤層が接するように重ね合わせ、体積ホログラムを転写させる部分の転写箔の上から $10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$ の矩形金型を 150°C で押しあてた。所望部分の感熱性接着剤層を熔融接着させて、転写層を付与させた(図2の説明図を参照。)

【0072】

箔切れ性の評価は、転写部外縁に余分な転写箔が付着しているかを確認することにより行なった。評価基準として、転写部分と非転写部分が明瞭に破断した場合を、特に再現良く明瞭に破断した場合をとした。また、転写部の4辺のうち、1辺もしくは2辺にわずかに非転写部が付着している場合を、2以上の辺に大きな非転写部が付着している場合を \times とした。ここでいう「非転写部」とは、体積ホログラム転写箔から体積ホログラムを付着させる際に、付着が望まれない部分をいう。

【0073】

実施例1~16、比較例1~8

ここでは、カチオン重合性化合物の種類、フッ素系粒子(FM108重合体)の粒径の組み合わせを変えて、体積ホログラム層の破断強度、破断点伸度、転写適性を評価した。結果を表1に示す。いずれの実施例においても十分実用範囲にある体積ホログラム転写箔が得られた。なお、表中「実」は実施例、「比」は比較例を示す。

【0074】

10

20

30

40

50

表 1

【表 3】

	材料組成						25℃		130℃		箔切れ性
	CM	RM	DY E	P I	B P	微粒子	破断 強度	破断 点伸 度	破断 強度	破断 点伸 度	
実1	A	X	Y	Z	α	a	13.5	1.5	0.2	3.6	○
実2	B	X	Y	Z	α	a	16.7	1.0	0.2	2.0	○
実3	C	X	Y	Z	α	a	17.1	0.9	0.2	1.9	○
実4	D	X	Y	Z	α	a	20.5	0.5以下	0.3	1.0	◎
実5	E	X	Y	Z	α	a	22.4	0.5以下	0.4	0.9	◎
実6	F	X	Y	Z	α	a	23.8	0.5以下	0.5	0.9	◎
実7	G	X	Y	Z	α	a	25.3	0.5以下	0.6	0.8	◎
実8	H	X	Y	Z	α	a	26.9	0.5以下	0.8	0.7	◎
実9	A	X	Y	Z	α	b	10.4	2.9	0.1	4.8	○
実10	B	X	Y	Z	α	b	12.8	1.9	0.1	2.7	○
実11	C	X	Y	Z	α	b	13.1	1.7	0.1	2.5	○
実12	D	X	Y	Z	α	b	15.7	1.0	0.1	1.4	◎
実13	E	X	Y	Z	α	b	17.2	1.0	0.2	1.2	◎
実14	F	X	Y	Z	α	b	18.2	0.9	0.3	1.2	◎
実15	G	X	Y	Z	α	b	19.4	0.9	0.3	1.1	◎
実16	H	X	Y	Z	α	b	20.6	0.8	0.4	0.9	◎
比1	A	X	Y	Z	α	c	30.6	13.9	1.1	35.7	×
比2	B	X	Y	Z	α	c	35.4	9.2	1.1	20.3	×
比3	C	X	Y	Z	α	c	36.1	8.3	1.1	19.1	×
比4	D	X	Y	Z	α	c	43.4	4.7	1.2	10.4	△
比5	E	X	Y	Z	α	c	47.4	4.7	1.7	9.4	△
比6	F	X	Y	Z	α	c	50.3	4.2	2.4	8.8	△
比7	G	X	Y	Z	α	c	53.6	4.1	2.9	8.3	△
比8	H	X	Y	Z	α	c	56.9	3.7	3.7	7.0	△

10

20

30

【0075】

実施例17～32、比較例9～16

ここでは、カチオン重合性化合物の種類、フッ素系粒子（PTFE粒子）の粒径の組み合わせを変えて、体積ホログラム層の破断強度、破断点伸度、転写適性を評価した。結果を表2に示す。いずれの実施例においても十分実用範囲にある体積ホログラム転写箔が得られた。

【0076】

表 2

【表 4】

40

	材料組成						25℃		130℃		箔切れ性
	CM	RM	DYE	PI	BP	微粒子	破断強度	破断点伸度	破断強度	破断点伸度	
実17	A	X	Y	Z	α	d	14.8	1.2	0.2	2.8	○
実18	B	X	Y	Z	α	d	18.3	0.8	0.3	1.6	○
実19	C	X	Y	Z	α	d	18.7	0.7	0.3	1.5	○
実20	D	X	Y	Z	α	d	22.4	0.5以下	0.3	0.8	◎
実21	E	X	Y	Z	α	d	24.5	0.5以下	0.4	0.7	◎
実22	F	X	Y	Z	α	d	26.0	0.5以下	0.6	0.7	◎
実23	G	X	Y	Z	α	d	27.7	0.5以下	0.7	0.6	◎
実24	H	X	Y	Z	α	d	29.4	0.5以下	0.9	0.5以下	◎
実25	A	X	Y	Z	α	e	11.0	2.6	0.1	4.4	○
実26	B	X	Y	Z	α	e	13.6	1.7	0.1	2.5	○
実27	C	X	Y	Z	α	e	13.9	1.6	0.1	2.3	○
実28	D	X	Y	Z	α	e	16.7	0.9	0.2	1.3	◎
実29	E	X	Y	Z	α	e	18.2	0.9	0.2	1.1	◎
実30	F	X	Y	Z	α	e	19.4	0.8	0.3	1.1	◎
実31	G	X	Y	Z	α	e	20.6	0.8	0.4	1.0	◎
実32	H	X	Y	Z	α	e	21.9	0.7	0.5	0.9	◎
比9	A	X	Y	Z	α	f	31.3	12.0	1.1	31.8	×
比10	B	X	Y	Z	α	f	33.8	8.0	1.2	18.1	×
比11	C	X	Y	Z	α	f	34.5	7.2	1.1	17.0	×
比12	D	X	Y	Z	α	f	41.5	4.1	1.1	9.2	△
比13	E	X	Y	Z	α	f	45.3	4.1	1.6	8.3	△
比14	F	X	Y	Z	α	f	48.1	3.7	2.2	7.8	△
比15	G	X	Y	Z	α	f	51.2	3.6	2.6	7.4	△
比16	H	X	Y	Z	α	f	54.4	3.2	3.4	6.2	△

10

20

30

【0077】

実施例33～40、比較例17～24

ここでは、カチオン重合性化合物の種類、粒子の種類（アクリル系粒子、無機系粒子）、粒径の組み合わせを変えて、体積ホログラム層の破断強度、破断点伸度、転写適性を評価した。結果を表3に示す。なお比較例17～24における微粒子「h」は、日産化学社製、コロイダルシリカMIBK-ST（平均粒径：20nm）である。

【0078】

表3

【表5】

40

	材料組成						25℃		130℃		箔切れ性
	CM	RM	DY E	P I	B P	微粒子	破断強度	破断点伸度	破断強度	破断点伸度	
実33	A	X	Y	Z	α	g	14.8	3.4	0.3	4.8	○
実34	B	X	Y	Z	α	g	18.3	2.2	0.3	4.3	○
実35	C	X	Y	Z	α	g	19.4	2.0	0.3	3.5	○
実36	D	X	Y	Z	α	g	22.4	1.1	0.4	2.2	○
実37	E	X	Y	Z	α	g	24.5	1.1	0.5	2.0	○
実38	F	X	Y	Z	α	g	26.0	1.0	0.7	1.9	○
実39	G	X	Y	Z	α	g	27.7	1.0	0.8	1.7	○
実40	H	X	Y	Z	α	g	29.4	0.9	1.0	1.5	○
比17	A	X	Y	Z	α	h	34.5	14.2	1.2	35.3	×
比18	B	X	Y	Z	α	h	42.8	9.4	1.3	20.1	×
比19	C	X	Y	Z	α	h	43.7	8.5	1.3	18.9	×
比20	D	X	Y	Z	α	h	52.5	4.8	1.5	10.2	△
比21	E	X	Y	Z	α	h	57.3	4.8	2.2	9.3	△
比22	F	X	Y	Z	α	h	60.8	4.3	3.0	8.7	△
比23	G	X	Y	Z	α	h	64.8	4.2	3.6	8.2	△
比24	H	X	Y	Z	α	h	68.8	3.8	4.6	6.9	△

10

【0079】

20

比較例25～32

ここでは、粒子を含まず、カチオン重合性化合物の種類を変えて、体積ホログラム層の破断強度、破断点伸度、転写適性を評価した。結果を表4に示す。いずれの比較例においても実用範囲にある体積ホログラム転写箔が得られなかった。

【0080】

表4

【表6】

	材料組成						25℃		130℃		箔切れ性
	CM	RM	DY E	P I	B P	微粒子	破断強度	破断点伸度	破断強度	破断点伸度	
比25	A	X	Y	Z	α	なし	31.4	15.4	1.1	39.7	×
比26	B	X	Y	Z	α	なし	38.9	10.2	1.2	22.6	×
比27	C	X	Y	Z	α	なし	39.7	9.2	1.2	21.2	×
比28	D	X	Y	Z	α	なし	47.7	5.2	1.4	11.5	△
比29	E	X	Y	Z	α	なし	52.1	5.2	2.0	10.4	△
比30	F	X	Y	Z	α	なし	55.3	4.7	2.8	9.8	△
比31	G	X	Y	Z	α	なし	58.9	4.6	3.3	9.2	△
比32	H	X	Y	Z	α	なし	62.5	4.1	4.3	7.8	△

30

40

【0081】

比較例33、34

ここでは、体積ホログラム記録材料として、下記表5に示す「組成物1」を調製した：

【0082】

表5：組成物1の調製

【表7】

ポリビニルアセテート	66重量部
シクロペンタノン-2, 5-ビス [{4-(ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル}メチレン]	0.03重量部
FC-430 (3M社製、レベリング剤)	0.2重量部
4-メチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チール	2.1重量部
1, 1'-ビイミダゾール-2, 2'-ビス [o-クロロフェニル]-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル	3.7重量部
2-フェノキシエチルアクリレート	1.7重量部
Sartomer 349 (サートマー社製)	3重量部
N-ビニルカルバゾール	7.9重量部
ジクロロメタン	45.7重量部
メタノール	1.2重量部

10

20

【0083】

この「組成物1」450重量部に、フッ素系粒子であるFM108重合体(表9における微粒子「a」、平均粒径200nm)またはPTFE粒子(表9における微粒子「d」、平均粒径200nm)20重量部を加えた。こうして得られた組成物の溶液を用いて、体積ホログラム形成層を有する第1部材を上記と同様に作製した。この第1部材を用いて上記「評価サンプルの作製」と同様の操作を行ない、体積ホログラム転写箔を得た。得られた体積ホログラム転写箔の破断強度、破断点伸度、転写適性を上記と同様に評価した。結果を表6に示す。いずれの比較例においても実用範囲にある体積ホログラム転写箔が得られなかった。

30

【0084】

表6

【表8】

		材料組成						25℃		130℃		箔切れ性
		CM	RM	DYE	PI	BP	微粒子	破断強度	破断点伸度	破断強度	破断点伸度	
比33	組成物1+フッ素系粒						a	32.4	17.2	1.3	45.8	×
比34	組成物1+フッ素系粒						d	31.3	18.3	1.3	51.4	×

40

【0085】

比較例35、36

ここでは、上記の「組成物1」450重量部に、ガラスビーズ(平均粒径4μm)または反応性マイクロゲル(平均粒径50nm)20重量部を加えた。効して得られた組成物の溶液を用いて、比較例33、34と同様に第1部材、体積ホログラム転写箔を作製し、評価

50

した。結果を表7に示す。いずれの比較例においても実用範囲にある体積ホログラム転写箔が得られなかった。

【0086】

表7

【表9】

		材料組成						25℃		130℃		箔切れ性
		CM	RM	DYE	PI	BP	微粒子	破断強度	破断点伸度	破断強度	破断点伸度	
比35	組成物1+ガラスビーズ(4μ)							32.3	5.2	1.5	9.7	△
比36	組成物1+反応性マイクロゲル(50nm)							30.7	6.5	1.5	12.9	△

10

【0087】

表1～4で使用したカチオン重合性化合物(a)「CM」および微粒子(e)は以下のとおりである。

【0088】

表8

【表10】

20

カチオン重合性化合物(a)

CM		官能数	屈折率
A	「ナガセ化成工業、デナコールEX-121」	1官能	1.45
B	「ナガセ化成工業、デナコールEX-212」	2官能	1.46
C	「ユニオンカーバイド社、UVR-6110」	2官能	1.49
D	「ダイセル化学工業、エポリッドGT-300」	3官能	1.50
E	「ナガセ化成工業、デナコールEX-314」	3官能	1.49
F	「ダイセル化学工業、エポリッドGT-400」	4官能	1.51
G	「ナガセ化成工業、デナコールEX-411」	4官能	1.49
H	「ナガセ化成工業、デナコールEX-521」	6官能	1.51

30

ラジカル重合性化合物(b)の屈折率は1.54であり、上記カチオン重合性化合物(a)の屈折率よりも大きい。なお屈折率はアッペ屈折計を用いてJIS K7142に準拠して測定した。

40

【0089】

表9

【表11】

	微粒子(e)	平均粒径
a	「共栄社化学社製、FM108」の重合体	200nm
b	「共栄社化学社製、FM108」の重合体	500nm
c	「共栄社化学社製、FM108」の重合体	1 μ m
d	PTFE粒子	200nm
e	PTFE粒子	500nm
f	PTFE粒子	1 μ m
g	メチルメタクリレートの重合体	100nm

10

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の体積ホログラム記録用感光性組成物を用いて製造できる、体積ホログラム転写箔を示す概略断面図である。

【図2】 本発明の体積ホログラム記録用感光性組成物を用いて製造できる体積ホログラム転写箔から、体積ホログラムを被着体に付着させる方法を説明する図である。

20

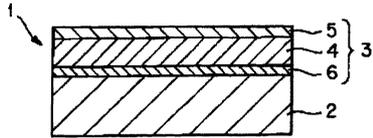
【図3】 第1～第3部材を用いて体積ホログラム転写箔を製造する具体的方法を説明する図である。

【符号の説明】

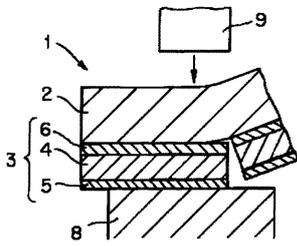
- 1 ... 体積ホログラム転写箔、
- 2 ... 基材フィルム、
- 3 ... 転写層、
- 4 ... 体積ホログラム層、
- 5 ... 接着剤層、
- 6 ... 剥離層、
- 8 ... 被着体、
- 9 ... 加圧板。

30

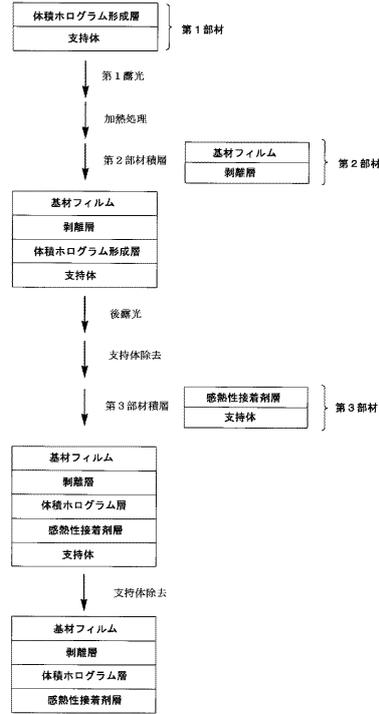
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 久嶋 栄雄
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

審査官 竹村 真一郎

(56)参考文献 特開平08-272284(JP,A)
特開2002-090276(JP,A)
特開2002-358018(JP,A)
特開2000-272295(JP,A)
特開2003-030606(JP,A)
特開平10-097173(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03H 1/02
G03F 7/004
G03F 7/029
G09F 3/02