

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-158140

(P2008-158140A)

(43) 公開日 平成20年7月10日(2008.7.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G09F 3/02 (2006.01)	G09F 3/02	W 2K008
G03H 1/18 (2006.01)	G03H 1/18	
G09F 3/00 (2006.01)	G09F 3/00	Q

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-345336 (P2006-345336)	(71) 出願人	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
(22) 出願日	平成18年12月22日 (2006.12.22)	(74) 代理人	100111659 弁理士 金山 聡
		(74) 代理人	100135954 弁理士 深町 圭子
		(74) 代理人	100119057 弁理士 伊藤 英生
		(74) 代理人	100122529 弁理士 藤枿 裕実
		(74) 代理人	100131369 弁理士 後藤 直樹

最終頁に続く

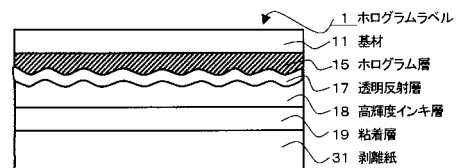
(54) 【発明の名称】 ホログラムラベル

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】被着体へ貼着した内容物と共に問題なくマイクロ波処理ができ、外観の著しい劣化がなく、美麗で高輝度の金属様光沢のホログラムが維持でき、意匠性及び/又はセキュリティ性の優れるホログラムラベルを提供する。

【解決手段】基材11、ホログラム層15、透明反射層17、少なくとも有機脂肪酸、メチルシリルイソシアネート又はセルロース誘導体で表面処理した金属蒸着膜細片を含む高輝度インキ層18及び粘着層19からなるホログラムラベルを包装材料へ貼着しておき、包装内容物と共にマイクロ波処理しても、放電(スパーク)、熱収縮及び/又は燃焼を引き起こしにくいことを特徴とし、また透明反射層17が酸化チタンであり、さらにホログラムラベルを構成するすべての層のJIS-K6911で定める表面抵抗率が 10^{12} 以上であることも特徴とする。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基材と、該基材の一方の面にホログラム層、透明反射層、少なくとも有機脂肪酸、メチルシリルイソシアネート、又はセルロース誘導体で表面処理した金属蒸着膜細片を含む高輝度インキ層、及び粘着層が順次積層されている金属様光沢のホログラムを有するホログラムラベルであって、該ホログラムラベルを包装材料へ貼着しておき、包装内容物と共にマイクロ波処理しても、放電（スパーク）、熱収縮及び／又は燃焼を引き起こしにくいことを特徴とするホログラムラベル。

【請求項 2】

上記透明反射層が酸化チタンであることを特徴とする請求項 1 に記載のホログラムラベル。

10

【請求項 3】

上記転写層を構成するすべての層の J I S - K 6 9 1 1 で定める表面抵抗率が 10^{12} 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載のホログラムラベル。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、美麗で高輝度の金属様光沢のホログラムを有するホログラムラベルに関し、さらに詳しくは、該ホログラムラベルを包装材料へ貼着しておき、包装内容物と共にマイクロ波処理しても、放電（スパーク）、熱収縮及び／又は燃焼を引き起こしにくいホログラムラベルに関するものである。

20

【0002】

本明細書において、配合を示す「比」、「部」、「%」などは特に断わらない限り質量基準であり、「/」印は一体的に積層されていることを示す。また、「PET」は「ポリエチレンテレフタレート」、「LDPE」は「低密度ポリエチレン」、「スタンプ」は「金型」、「UV」は「紫外線」の略語、機能的表現、通称、又は業界用語である。

【背景技術】**【0003】**

（主なる用途）本発明のホログラムラベルの主なる用途としては、包装材料へ貼着しておいて包装内容物と共にマイクロ波処理するもので、例えば、酒、コーヒー、ココア、紅茶及びお茶等の飲料、スープ、カレー、お粥及びシチューなどの調理食品、並びに日用品等などのマイクロ波処理するものである。しかしながら、美麗で高輝度の金属様光沢のホログラムを有するホログラムラベルで、該ホログラムラベルを被着体へ貼着しておいて内容物と共にマイクロ波処理する用途であれば、特に限定されるものではない。

30

【0004】

（背景技術）従来、ホログラムラベルは、真空成膜法で金属の薄膜を全面に形成して反射層とした金属光沢のホログラムが知られている。しかしながら、金属反射層では銀色などの金属光沢で極めて明るいホログラムが提供されているが、該ホログラムラベルを包装材料へ貼着しておき、包装内容物と共にマイクロ波処理すると、放電（スパーク）、熱収縮及び／又は燃焼を引き起こして、マイクロ波処理装置を破損したり、内容物の処理ができなかったり、また、ホログラムも反射が部分的になったり、反射率が低下し、表面にムラが発生して光が乱反射してホログラムが白化したり、ホログラム効果が減じて、外観が著しく劣化し、時には全くホログラムが観察できなくなってしまうという問題があった。

40

従って、ホログラムラベルは、被着体へ貼着しておいて内容物と共にマイクロ波処理しても、放電（スパーク）、熱収縮及び／又は燃焼を引き起こしにくく、美麗で高輝度の金属様光沢のホログラムを観察でき、意匠性及び／又はセキュリティ性の優れるホログラムを貼着できるホログラムラベルが求められている。

【0005】

（先行技術）従来、十分な絶縁性を有し、電磁波透過性を有すると共に、美麗で高輝度の金属光沢を有する金属蒸着ホログラムを転写することができる電磁波透過性金属蒸着ホ

50

rogram転写材が知られている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、ホログラムは内部保護用透明樹脂層及び複合蒸着膜の少なくとも一方の表面にホログラム層が形成されており、反射層層はインジウム/酸化インジウム複合蒸着膜であり、しかも、酸化インジウムが In_2O_x （式中、 x は1.0～1.9の範囲）で、複合蒸着膜のインジウム/酸化インジウム（重量比が95/5～80/20の範囲）であり、該インジウム/酸化インジウム複合蒸着膜の形成方法は高周波励起プラズマ又は電子線酸化陽極プラズマを用いる活性化反応性蒸着法で、高価な装置、狭い条件下で、高度な操作条件なために、低効率、高コストという欠点がある。

さらに、エンボスホログラムフィルムの内側面に金属フレームインキで適宜の形状に印刷した加飾フィルムが胴部材に貼り合わせてある美粧性紙カップ容器が知られている（例えば、特許文献2参照。）。しかしながら、金属フレームインキは、金属蒸着膜フレークを顔料同様に結着樹脂、添加剤、および溶剤等中に分散させることにより得られるインキであって、金属蒸着膜フレーク自身には表面処理されていないので、保管や流通での経時によって、表面状態が変化して輝度が低下という問題点がある。また、該美粧性紙カップ容器では、マイクロ波処理に関しては記載も示唆もない。

【0006】

【特許文献1】特開2002-192895号公報

【特許文献2】特開2006-160321号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

そこで、本発明は上記のような問題点を解消するために、本発明者らは鋭意研究を進め、本発明の完成に至ったものである。その目的は、ホログラムラベルを被着体へ貼着しておいて内容物と共に問題なくマイクロ波処理ができ、該マイクロ波処理後でも、外観の著しい劣化がなく、美しく高輝度の金属様光沢のホログラムが維持でき、意匠性及び/又はセキュリティ性の優れるホログラムラベルを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の課題を解決するために、

請求項1の発明に係わるホログラムラベルは、基材と、該基材の一方の面にホログラム層、透明反射層、少なくとも有機脂肪酸、メチルシリルイソシアネート、又はセルロース誘導体で表面処理した金属蒸着膜細片を含む高輝度インキ層、及び粘着層が順次積層されている金属様光沢のホログラムを有するホログラムラベルであって、該ホログラムラベルを包装材料へ貼着しておき、包装内容物と共にマイクロ波処理しても、放電（スパーク）、熱収縮及び/又は燃焼を引き起こしにくいように、したものである。

請求項2の発明に係わるホログラムラベルは、上記透明反射層が酸化チタンであるように、したものである。

請求項3の発明に係わるホログラムラベルは、上記ラベルを構成するすべての層のJIS-K6911で定める表面抵抗率が 10^{12} 以上であるように、したものである。

【発明の効果】

【0009】

請求項1の本発明によれば、被着体へ貼着しておいて内容物と共にマイクロ波処理をしても、放電（スパーク）、熱収縮及び/又は燃焼を引き起こしにくく、美しく高輝度の金属様光沢のホログラムを観察でき、意匠性及び/又はセキュリティ性の優れるホログラムを貼着できるホログラムラベルが提供される。

請求項2の本発明によれば、より明るく、意匠性及び/又はセキュリティ性の優れるホログラムを貼着できるホログラムラベルが提供される。

請求項3の本発明によれば、より安定してマイクロ波処理をできるホログラムラベルが提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら、詳細に説明する。

図1は、本発明の1実施例を示すホログラムラベルの断面図である。

図2は、包装材料へホログラムラベルを貼着した断面図である。

【0011】

(ホログラムラベル)本発明のホログラムラベル1は、図1に示すように、基材11と、該基材11の一方の面に、ホログラム層15、透明反射層17、高輝度インキ層18、及び粘着層19からなり、基材11/ホログラム層15/透明反射層17/高輝度インキ層18/粘着層19の層構成とし、必要に応じて剥離紙31を剥離可能に設けてもよい。

【0012】

本発明のホログラムラベル1は、ホログラム層15、透明反射層17、高輝度インキ層18、及び粘着層19を必須としている。高輝度インキ層18は少なくとも有機脂肪酸、メチルシリルイソシアネート、又はセルロース誘導体で表面処理した金属蒸着膜細片を含有させる。また、好ましくは透明反射層17は酸化チタンの薄膜を用い、さらに、ホログラムラベルを構成するすべての層のJIS-K6911で定める表面抵抗率を 10^{12} 以上とする。

【0013】

ホログラム層15と透明反射層17と高輝度インキ層18との相乗効果で明るいホログラムとなり、美しく高輝度の金属様光沢のホログラムを観察でき、意匠性及び/又はセキュリティ性の優れる。かつ、構成するすべての層のJIS-K6911で定める表面抵抗率を 10^{12} 以上とすることで、被着体へ貼着しておいて内容物と共にマイクロ波処理をしても、放電(スパーク)、熱収縮及び/又は燃焼を引き起こしにくく、美しく高輝度の金属様光沢のホログラムを維持できる。ラベルのすべての層が表面抵抗率を 10^{12} 以上の層で構成されているので、十分な電気絶縁性で通電せず、反射が部分的になったり、反射率が低下したり、表面にムラが発生して光が乱反射してホログラムが白化したりして、ホログラム効果が減ることがなく、明るいホログラムを観察することができる。透明反射層17に耐熱性が高い酸化チタンを用いることで、例え若干のひび割れ(クラック)が入っても透明で目立たず、クラック部分の反射性はその下部の高輝度インキ層18の反射で代替され反射性が維持されているために、明るいホログラムを観察することができる。

【0014】

しかも、その製造についても、従来の真空成膜法による酸化チタン薄膜による透明反射層以外は、既存設備での印刷法により形成可能で、小ロット生産にも対応でき、低コストで生産することができる。

【0015】

(基材)基材11としては、用途に応じて種々の材料が適用できる。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂、ナイロン6などのポリアミド系樹脂、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニルなどのビニル系樹脂、ポリメチルメタアクリレートなどのアクリル系樹脂、イミド系樹脂、ポリカーボネート、ABS樹脂などのスチレン系樹脂、セルローストリアセテートなどのセルロース系フィルム、などがある。該基材11は、これら樹脂を主成分とする共重合樹脂、または、混合体(アロイを含む)、若しくは複数層からなる積層体であっても良い。また、該基材11は、延伸フィルムでも、未延伸フィルムでも良いが、強度を向上させる目的で、一軸方向または二軸方向に延伸したフィルムが好ましい。該転写基材21の厚さは、通常、 $2.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度が適用できるが、 $4 \sim 50 \mu\text{m}$ が好適で、 $6 \sim 25 \mu\text{m}$ が最適である。

【0016】

該基材11は、これら樹脂の少なくとも1層からなるフィルム、シート、ボード状として使用する。通常は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系のフィルムが、強度、耐熱性、価格面でバランスがよく、好適に使用され、特にポリエチレンテレフタレートが最適である。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

該基材 1 1 は、塗布に先立って塗布面へ、コロナ放電処理、プラズマ処理、オゾン処理、フレイム処理、プライマー（アンカーコート、接着促進剤、易接着剤とも呼ばれる）塗布処理、予熱処理、除塵埃処理、蒸着処理、アルカリ処理、などの易接着処理を行ってもよい。また、該樹脂フィルムは、必要に応じて、充填剤、可塑剤、着色剤、帯電防止剤などの添加剤を加えても良い。

【 0 0 1 8 】

（ホログラム層）ホログラム層 1 5 としては、無色または着色された透明または半透明なもので、単層であっても多層状であってもよく、凹凸を注型や型押しで再現できる熱可塑性樹脂、硬化性樹脂、あるいは、光回折パターン情報に応じて硬化部と未硬化部とを成形することができる感光性樹脂組成物が利用できる。具体的には、例えば、ポリ塩化ビニル、アクリル（ポリメチルメタクリレート）、ポリスチレン、またはポリカーボネート等の熱可塑性樹脂、不飽和ポリエステル、メラミン、エポキシ、ポリエステル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ポリオール（メタ）アクリレート、メラミン（メタ）アクリレート、またはトリアジン系アクリレート等の熱硬化性樹脂であり、それぞれの単独、熱可塑性樹脂どうし、または熱硬化性樹脂同志の混合、もしくは熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の混合等であってもよい。ラジカル重合性不飽和基を有し、熱成形性を有するものや、ラジカル重合性不飽和モノマーを添加した電離放射線硬化性樹脂組成物も利用できる。

電離放射線硬化樹脂としては、例えば、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等が適用でき、好ましくはウレタン変性アクリレート樹脂である。

【 0 0 1 9 】

また、好ましくは、ホログラム層 1 5 の材料としては、（ 1 ）分子中にイソシアネート基を 3 個以上有するイソシアネート類、（ 2 ）分子中に水酸基を少なくとも 1 個と（メタ）アクリロイルオキシ基を少なくとも 2 個有する多官能（メタ）アクリレート類、又は（ 3 ）分子中に水酸基を少なくとも 2 個有する多価アルコール類の反応生成物であるウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーを含有する電離放射線硬化性樹脂（本明細書では「電離放射線硬化性樹脂組成物 M」と呼称する）、反応性シリコン及びポリエチレンワックスを含むようにする。さらに好ましくは、（メタ）アクリレートオリゴマーも含ませて硬化させる。該組成物を塗布し乾燥して、ホログラム機能を発現する微細な凹凸レリーフを賦型した後に、電離放射線で硬化させればよい。電離放射線硬化性樹脂は架橋性樹脂ともいわれ、他の層でも同様である。

【 0 0 2 0 】

（電離放射線硬化性樹脂組成物 M）「電離放射線硬化性樹脂組成物 M」としては、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーを含有する電離放射線硬化性樹脂の硬化物、具体的には、特開 2 0 0 1 - 3 2 9 0 3 1 号公報で開示されている光硬化性樹脂などが例示でき、実施例でも述べる。即ち、「電離放射線硬化性樹脂組成物 M」（ 1 ）分子中にイソシアネート基を 3 個以上有するイソシアネート類、（ 2 ）分子中に水酸基を少なくとも 1 個と（メタ）アクリロイルオキシ基を少なくとも 2 個有する多官能（メタ）アクリレート類、又は（ 3 ）分子中に水酸基を少なくとも 2 個有する多価アルコール類の反応生成物である。

【 0 0 2 1 】

（（メタ）アクリレートオリゴマー）（メタ）アクリレートオリゴマーとしては、耐熱性のあるオリゴマーであればよく、例えば、日本合成化学社の商品名；紫光 6 6 3 0 B、7 5 1 0 B、7 6 3 0 B などが例示できる。

【 0 0 2 2 】

（ポリエチレンワックス）ポリエチレンワックスとしては、ポリエチレン系樹脂の粒子やビーズが挙げられるが、好ましくは球状ビーズである。但し、ポリエチレンワックスを添加すると、箔切れ性は低下するので、その添加量は、電離放射線硬化樹脂 1 0 0 質量部

10

20

30

40

50

に対して、0.01～10質量部程度、好ましくは0.1～5質量部とする。

【0023】

(反応性シリコーン) 反応性シリコーンとしては、電離放射線で硬化時に樹脂と反応し結合して一体化するもので、アクリル変性、メタクリル変性、又はエポキシ変性などで変性した反応性シリコーンで、該反応性シリコーンを含有させる質量基準での割合としては「電離放射線硬化性樹脂組成物M」100に対して、0.1～10部程度、好ましくは0.3～5部である。この範囲未満ではレリーフの賦型時にプレススタンプとの剥離が不十分であり、プレススタンプの汚染を防止することが困難で賦型性が悪い。また、この範囲を超えてはホログラム層への反射層の密着性が低く、ホログラム層と反射層との間で剥離し商品価値を失ってしまう。従来シリコーンオイルの添加では、反射層との密着性が悪い。

10

【0024】

このように、ホログラム層15には、「電離放射線硬化性樹脂組成物M」、必要に応じて(メタ)アクリレートオリゴマー、反応性シリコーン、及びポリエチレンワックスを含ませることで、レリーフの賦型性がよく光回折効果が高く、かつ、ハードコート機能を兼ねさせることができる。特にポリエチレンワックスを含有させることで、耐擦傷性(耐スクラッチ性)が著しく向上する。

【0025】

(1) 電離放射線硬化前の塗布状態のホログラム層15の塗膜は指乾状態でべとつかず、ブロッキングせずに巻き取ることができるので、ロールツーロール加工ができる。

20

(2) ホログラム層15へは反応性シリコーンを含ませると、塗布表面に集まりスタンプの凹凸からの剥離がよく賦型性が向上して、レリーフ構造を容易に賦型でき、賦型後には電離放射線で硬化すれば反応性シリコーンも硬化する。

(3) ポリエチレンワックスを含ませることで、転写後にはホログラム層15が最表面層となるが、極めて過酷な環境での使用、長期間にわたる使用、及び/又は多数回の繰り返し使用などでも、溶剤、機械的な摩擦、及び摩擦から被着体に設けられた画像を保護し、傷付きにくく耐久性に優れる。

【0026】

(ホログラム層の形成) ホログラム層15は、上記の電離放射線硬化性樹脂、必要に応じて(メタ)アクリレートオリゴマー、反応性シリコーン、及びポリエチレンワックスを含ませ、さらに必要に応じて光重合開始剤、可塑剤、安定剤、界面活性剤等を加え、溶媒へ分散または溶解して、ロールコート、グラビアコート、コンマコート、ダイコートなどの公知のコート方法で塗布し乾燥して塗膜を形成したりすれば良い。ホログラム層15の厚さとしては、通常は0.5 μ m～20 μ m程度、好ましくは1 μ m～10 μ m程度であり、複数回の塗布でもよい。

30

【0027】

(ホログラム) 次に、ホログラム層15の表面には、ホログラムなどの光回折効果の発現する所定のレリーフ構造を賦型し、硬化させる。ホログラムは物体光と参照光との光の干渉による干渉縞を凹凸のレリーフ形状で記録されたもので、例えば、フレネルホログラム等のレーザ再生ホログラム、及びレインボーホログラム等の白色光再生ホログラム、さらに、それらの原理を利用したカラーホログラム、コンピュータジェネレーティッドホログラム(CGH)、ホログラフィック回折格子などがある。レリーフ形状は凹凸形状であり、特に限定されるものではなく、微細な凹凸形状を有する光拡散、光散乱、光反射、光回折などの機能を発現するものでもよく、例えば、フーリエ変換やレンチキュラーレンズ、光回折パターン、モスアイ、が形成されたものである。また、光回折機能はないが、特異な光輝性を発現するヘアライン柄、マット柄、万線柄、干渉パターンなどでもよい。

40

【0028】

これらのレリーフ形状の作製方法としてはホログラム撮影記録手段を利用して作製されたホログラムや回折格子の他に、干渉や回折という光学計算に基づいて電子線描画装置等を用いて作製されたホログラムや回折格子をあげることもできる。また、ヘアライン柄や

50

万線柄のような比較的大きなパターンなどは機械切削法でもよい。これらのホログラム及び/又は回折格子の単一若しくは多重に記録しても、組み合わせで記録しても良い。これらの原版は公知の材料、方法で作成することができ、通常、感光性材料を塗布したガラス板を用いたレーザ光干渉法、電子線レジスト材料を塗布したガラス板に電子線描画装置を用いてパターン作製する電子線描画法をなどが適用できる。

【0029】

(レリーフの賦型)ホログラム層15面へ、上記のレリーフ形状を賦形(複製ともいう)する。ホログラムの賦型は、公知の方法によって形成でき、例えば、回折格子やホログラムの干渉縞を表面凹凸のレリーフとして記録する場合には、回折格子や干渉縞が凹凸の形で記録された原版をプレス型として用い、上記樹脂層上に前記原版を重ねて加熱ロールなどの適宜手段により、両者を加熱圧着することにより、原版の凹凸模様を複製することができる。

10

【0030】

(レリーフの硬化)ホログラム層15は、スタンプでエンボス中、又はエンボス後に、電離放射線を照射して、電離放射線硬化性樹脂を硬化させる。上記の電離放射線硬化性樹脂は、レリーフを形成後に、電離放射線を照射して硬化(反応)させると電離放射線硬化樹脂(ホログラム層15)となる。電離放射線としては、電磁波が有する量子エネルギーで区分する場合もあるが、本明細書では、すべての紫外線(UV-A、UV-B、UV-C)、可視光線、ガンマー線、X線、電子線を包含するものと定義する。従って、電離放射線としては、紫外線(UV)、可視光線、ガンマー線、X線、または電子線などが適用できるが、紫外線(UV)が好適である。電離放射線で硬化する電離放射線硬化性樹脂は、紫外線硬化の場合は光重合開始剤、及び/又は光重合促進剤を添加し、エネルギーの高い電子線硬化の場合は添加しないで良く、また、適正な触媒が存在すれば、熱エネルギーでも硬化できる。

20

【0031】

(レリーフの絵柄)ホログラム層15の絵柄は、特に限定されないが、個別の絵柄でも、擬似連続絵柄でもよい。擬似連続絵柄はプレス型を作成する際に、小さなレリーフ版の複数を、精度よく突合せてつなぎ目を目立たなくしたり、つなぎ目を樹脂で埋めたりすればよい。このように、擬似連続絵柄とすることで、できるだけ大きな面積、又は好ましくは全面とすることもできる。個別の絵柄の場合には絵柄と絵柄に同調した見当合わせマークを形成しておき、被着体の所望の位置へ転写すればよい。

30

【0032】

(透明反射層)/透明反射層17は、ほぼ無色透明な色相で、その光学的な屈折率がホログラム層のそれとは異なることにより、金属光沢が無いにもかかわらず、ホログラムなどの光輝性を視認できるから、透明なホログラムを作製することができる。例えば、ホログラム層15よりも光屈折率の高い薄膜、および光屈折率の低い薄膜とがあり、前者の例としては、ZnS、TiO₂、Al₂O₃、Sb₂S₃、SiO、SnO₂、ITO等があり、後者の例としては、LiF、MgF₂、AlF₃がある。好ましくは、金属酸化物又は窒化物であり、具体的には、Be、Mg、Ca、Cr、Mn、Cu、Ag、Al、Sn、In、Te、Fe、Co、Zn、Ge、Pb、Cd、Bi、Se、Ga、Rb、Sb、Pb、Ni、Sr、Ba、La、Ce、Au等の酸化物又は窒化物他はそれらを2種以上を混合したもの等が挙げられる。好ましくは、耐熱性及び屈折率差の大きい点で酸化チタン(TiO₂)である。

40

【0033】

透明金属化合物の形成は、金属の薄膜と同様、ホログラム層15のレリーフ面に、10~2000nm程度、好ましくは20~1000nmの厚さになるよう、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、CVDなどの真空薄膜法などにより設ければよい。

【0034】

(高輝度インキ層)高輝度インキ層18を透明反射層17面へ設けることにより、ホログラムの再生像および/または回折格子が明瞭に視認できるようになる。従来、金属光沢

50

の反射層としては、通常、特殊機能を発揮させるものを除いては、真空蒸着法で形成したアルミニウムの金属薄膜が用いられてきた。他の、例えば、圧延法のアルミニウム箔では、真空薄膜法の金属薄膜ほどの金属光沢が、得られなかった。また、他の金属では、色調を帯びていたり、高コストためである。このように、真空蒸着法のアルミニウム薄膜が、実際に実用されている汎用用途では、全てと言って良いほどに、また、長期間にわたって用いられてきた。

【0035】

また、従来からも、金属光沢を付与する印刷インキがあったが、該インキはアルミニウムペーストやアルミニウム粉等の金属顔料を用いた、シルバーまたはゴールド等のメタリック調印刷インキである。アルミニウムペーストには、リーフィングタイプとノンリーフィングタイプがあるが、いずれを用いても、真空薄膜法の金属薄膜の金属光沢には、はるかに及ばなかった。さらにまた、蒸着アルミニウム薄膜を粉碎した粉末を用いたインキがあったが、表面処理が異なり分散性が悪く、十分な高輝度が得られなかった。

10

【0036】

ところが、本発明では、透明反射層15、及び、少なくとも有機脂肪酸、メチルシリルイソシアネート、又はセルロース誘導体で表面処理した金属蒸着膜細片を含有させた高輝度インキを用いて印刷したメタリックインキ層（高輝度インキ層18）と併用することで、高温や曲げても白化しにくく、明るいホログラムラベルとなることを見出した。

【0037】

該メタリックインキ層は、金属光沢様（メタリック調）を付与する印刷インキを用いた印刷層であり、少なくとも有機脂肪酸、メチルシリルイソシアネート、又はセルロース誘導体で表面処理されている蒸着金属膜を粉碎した蒸着金属膜細片を含有させた高輝度インキを用いた印刷層である。印刷法なので、部分的に設けてもよく、高輝度インキ反射層を既存の印刷設備で安価に製造することができる。金属薄膜片とバインダとからなる高輝度インキを用いたメタリック印刷層17を透明反射層15面へ印刷することで、よりメタリック調の高輝度を発揮でき、光回折画像の反射層とする。また、意匠性が高く、かつ、目視で容易に真偽が判定できてセキュリティ性も高まり、小ロット生産にも対応でき、また、コストも低くできるという著しい効果を発揮する。また、高輝度インキ層18とは印刷法なので、他の印刷層があればこの印刷絵柄に同調させて、高輝度インキ層を設けることが容易である。印刷絵柄と同調するように設けることで、より一層意匠効果が高まる。部分的とは、文字、数字、記号、イラスト、模様、写真などのすべての絵柄が使用できる。

20

30

【0038】

また、従来の真空蒸着法で形成したアルミニウムの金属薄膜は、十分な金属光沢が得られる。しかしながら、意匠的に高めるために、部分的なアルミニウムの金属薄膜を設けるには、一旦、真空成膜法でアルミニウム金属薄膜を全面に設けた後に、別工程で、レジストを印刷しエッチングするので、コストが非常に高く、また、製造工程が多くなって小ロット生産に向かない。しかも、高温や曲げられると、白化するという欠点がある。

【0039】

（高輝度インキ）透明反射層15、及び高輝度インキ層18の2層とすることで、明るいホログラム層15の光回折画像が視認できるようになる。該高輝度インキとしては、金属蒸着膜に匹敵する金属光沢を有する高輝度インキで、金属蒸着膜細片の表面を有機脂肪酸、メチルシリルイソシアネート、又はセルロース誘導体で処理して、インキ中への分散性を向上させて、インキ塗膜の金属光沢を高輝度としたものである。該インキは、有機脂肪酸、メチルシリルイソシアネート、またはセルロース誘導体で表面処理した金属蒸着膜細片、バインダ、添加剤、及び溶剤からなり、必要に応じてグラビアインキ、スクリーンインキ、又はフレキソインキ化すればよい。

40

【0040】

金属蒸着膜細片の金属としては、アルミニウムが適用できるが、必要に応じて、金、銀、銅、真鍮、チタン、クロム、ニッケル、ニッケルクロム、ステンレス等も使用できる。金属蒸着膜の厚さは、0.01~0.1 μ mが好ましく、さらに好ましくは0.03~0

50

． 0 8 μm であり、インキ中に分散させた金属蒸着膜細片の大きさは、5 ~ 2 5 μm が好ましく、さらに好ましくは1 0 ~ 1 5 μm である。大きさが、この範囲未満の場合はインキ塗膜の輝度が不十分となり、この範囲を超えると、グラビア版のセルに入りにくく、またスクリーン版が目詰まりし易く、印刷塗膜の光沢が低下する。

【 0 0 4 1 】

金属蒸着膜細片は、まず、ポリエステルフィルム / 剥離層 / 蒸着膜 / 表面の酸化防止トップコート層からなる蒸着フィルムを作成する。剥離層、トップコート層は、特に限定されないが、例えば、セルロース誘導体、アクリル樹脂、塩素化ポリプロピレンなどが適用できる。上記蒸着フィルムを、溶剤中に浸漬して、金属蒸着膜を剥離、攪拌、濾別、乾燥して、金属蒸着膜細片を得る。該金属蒸着膜細片を温度1 0 ~ 3 5 、 3 0分程度、攪拌しながら、有機脂肪酸、メチルシリルイソシアネート、又はセルロース誘導体溶液を加え、金属蒸着膜細片の表面に有機脂肪酸、メチルシリルイソシアネート、又はセルロース誘導体を吸着させて、金属蒸着膜細片の表面処理を行う。セルロース誘導体としては、ニトロセルロース、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、エチルセルロース等が適用できる。セルロース誘導体の添加量は、金属がアルミニウムの場合は、蒸着膜細片に対して1 ~ 2 0質量%が好ましい。

10

【 0 0 4 2 】

該表面処理の後、金属蒸着膜細片を分離、又は金属蒸着膜細片スラリーをそのまま、バインダ及び溶剤へ配合、分散させてインキ化する。該バインダとしては、公知のインキ使われているものでよく、例えば、(メタ)アクリル樹脂、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、セラック、アルキッド樹脂等がある。該インキには、必要に応じて、着色用顔料、染料、ワックス、可塑剤、レベリング剤、界面活性剤、分散剤、消泡剤、キレート化剤などの添加剤を添加してもよい。インキの溶剤は、公知のインキ用溶剤を使用することができ、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、n - ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル類、メタノール、エタノール、IPA等のアルコール類、アセトン、MEK等のケトン類、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル等がある。

20

【 0 0 4 3 】

また、通常のインキは、ロールミル、ボールミルなどで混練して、顔料た添加剤をサブミクロンまで微粒子化し高度に分散させて、印刷適性を持たせる。しかしながら、本発明で使用する高輝度インキは、混練工程を必要とせず、攪拌機で混合するだけでよく分散し、金属光沢が損なわれない。即ち、高輝度の金属光沢を発現させるためには、金属蒸着膜細片の大きさが5 ~ 2 5 μm 程度が必要で、上記混練工程を行うと金属光沢が極端に低下してしまう。

30

【 0 0 4 4 】

(高輝度インキ印刷)以上のようにして得られたインキを、公知のグラビア印刷、スクリーン印刷、又はフレキソ印刷で、所要の絵柄を製版して、印刷し、乾燥、必要に応じて硬化すればよい。該高輝度インキ層1 8は、電気導電性の金属蒸着膜細片を含むが、表面処理をし、さらにバインダ中へ分散されているので、J I S - K 6 9 1 1で定める表面抵抗率は1 0¹²以上とすることができる。

40

【 0 0 4 5 】

(表面抵抗値)従来の反射層であるアルミニウム薄膜では、電気の導電性が大きく、マイクロ波処理で通電して、放電(スパーク)、熱収縮及び/又は燃焼を引き起こす。ラベルのその他の層、ホログラム層1 5及び粘着層1 9は合成樹脂を主体とするものであり、J I S - K 6 9 1 1で定める表面抵抗率は1 0¹²以上である。透明反射層1 7も金属酸化物又は窒化物であり、また、好ましい酸化チタンもJ I S - K 6 9 1 1で定める表面抵抗率は1 0¹²以上である。

本発明のホログラムラベルは、すべての層がJ I S - K 6 9 1 1で定める表面抵抗率を1 0¹²以上とすることで、被着体へ貼着しておいて内容物と共にマイクロ波処理しても

50

、放電（スパーク）、熱収縮及び／又は燃焼を引き起こしにくく、マイクロ波処理後でも、ホログラムの外観は著しい劣化がなく、美しく高輝度の金属様光沢のホログラムが維持でき、意匠性及び／又はセキュリティ性の優れるのである。

【0046】

（粘着層）粘着層19の粘着剤としては、公知の感圧で接着する粘着剤が適用できる。粘着剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、天然ゴム系、ブチルゴム、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ポリクロロブレン、スチレン-ブタジエン共重合樹脂などの合成ゴム系樹脂、シリコン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニール、エチレン-酢酸ビニール共重合体などの酢酸ビニール系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリロニトリル、炭化水素樹脂、アルキルフェノール樹脂、ロジン、ロジントリグリセリド、水素化ロジンなどのロジン系樹脂が適用できる。該材料樹脂を溶剤に溶解または分散させて、適宜顔料などの添加剤を添加して、公知のロールコーティング、グラビアコーティングなどの方法で塗布し乾燥させて、厚さ5 μmから50 μmの層を得る。

10

【0047】

（剥離紙）剥離紙は公知のものでよく、例えば上質紙、コート紙、含浸紙、又はプラスチックフィルムなどの基材の片面に離型層を有している。該離型層としては、離型性を有する材料であれば、特に限定されないが、例えば、シリコン樹脂、有機樹脂変性シリコン樹脂、フッ素樹脂、アミノアルキド樹脂、ポリエステル樹脂などがある。これらの樹脂は、エマルジョン型、溶剤型又は無溶剤型のいずれもが使用できる。必要に応じて剥離紙を除いた部分を半抜きして、粘着ラベルを得る。

20

【0048】

（貼着）ホログラムラベル1の被着体への貼着方法としては、公知の貼着法でよく、例えば、手作業、ラベラー、ジェットラベラーなどの公知の方法が適用できる。ラベルの形状は、円形、楕円形、矩形、多角形、星形など、任意の形状でよい。

【0049】

（被着体）被着体101としては金属などの導電性の物質を含まなければよく、特に限定されない。例えば天然繊維紙、コート紙、トレーシングペーパー、転写時の熱で変形しないプラスチックフィルム、ガラス、セラミックス、木材や布などが例示できる。また、被着体101の媒体はその少なくとも1部が、画像、着色、印刷、その他の加飾が施されていてよい。被着体101の好ましい1例として、包装材料100があげられる。

30

【実施例】

【0050】

以下、実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明するが、これに限定されるものではない。なお、溶媒を除き、各層の各組成物は固形分換算の質量部である。

【0051】

（実施例1）基材11として厚さ50 μmのPETフィルムを用い、該基材11の一方の面へ、グラビアコート法でイソシアネート系プライマー液を乾燥後2.5 μmになるように塗布し乾燥して接着促進層を形成した。

該接着促進層面へ、下記の電離放射線硬化性樹脂組成物をグラビアリバースコーターで乾燥後の厚さが2 μmになるように、塗工し100 で乾燥させた。

40

・ < 電離放射線硬化性樹脂組成物の作製手順 >

まず、「電離放射線硬化性樹脂組成物M」は以下の手順で、生成した。攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を取り付けた反応器に、酢酸エチル206.1g及びイソホロンジイソシアネートの三量体（HULS社製品、VESTANAT T1890、融点110）133.5gを仕込み、80 に昇温して溶解させた。溶液中に空気を吹き込んだのち、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.38g、ペンタエリスリトールトリアクリレート（大阪有機化学工業社製品、ビスコート300）249.3g及びジブチル錫ジラウレート0.38gを仕込んだ。80 で5時間反応させたのち酢酸エチル688.9gを添加して冷却した。

50

該「電離放射線硬化性樹脂組成物 M」と、造膜性樹脂（アクリル系オリゴマー）、反応性シリコン、ポリエチレンワックス、光重合開始剤、及び溶媒を下記の組成で配合して電離放射線硬化性樹脂組成物を調製した。

・ < ホログラム層の電離放射線硬化性樹脂組成物 >

「電離放射線硬化性樹脂組成物 M」 2.5 質量部

メタアクリレートオリゴマー（日本合成化学社製、商品名紫光 6630B） 5 質量部
 反応性シリコン（信越化学社製、商品名 X-22-2445） 0.2 質量部
 ポリエチレンワックス（平均粒径 2.0 μm） 0.3 質量部
 光重合開始剤（チバ社製、商品名イルガキュア 907） 0.9 質量部
 酢酸エチル 7.0 質量部

次に、該層面へ、2 光束干渉法による回折格子から 2P 法で複製した擬似連続絵柄としたプレス型を複製装置のエンボスローラーに貼着して、相対するローラーと間で加熱プレス（エンボス）して、微細な凹凸パターンからなるレリーフを賦形させた。賦形後直ちに、高圧水銀灯を用いて紫外線を照射して硬化させた。

該ホログラム層 15 のレリーフ面へ、厚さ 50 nm の酸化チタンを真空蒸着法で形成して、透明反射層 17 とした。

該反射層 17 面へ、ファインラップスーパーメタリックシルバーインキ（大日本インキ化学工業社製、高輝度インキ商品名）を用いて、グラビア印刷法で、乾燥後の厚さが 2 μm になるように印刷して、高輝度インキ層 18 を形成した。

該高輝度インキ層 18 面へ、粘着剤（ニッセツ PE-118 + CK101、日本カーバイド製）を、乾燥膜厚が 20 μm になるようにコンマコーターで塗布し 100 で乾燥して溶剤を揮散させて、粘着層 19 を形成した後、剥離紙としてシリコン処理 PET フィルム（SPO5、東京セロファン紙社製）を貼合して、基材 11 / 接着促進層 / ホログラム層 15 / 透明反射層 17 / 高輝度インキ層 18 / 粘着層 19 / 剥離紙の層構成からなる実施例 1 のホログラムラベル 1 を得た。

【0052】

（比較例 1）透明反射層 17 に代えて厚さ 200 nm のアルミニウムを真空蒸着法で形成して金属反射層とし、かつ、高輝度インキ層 18 を設けない以外は実施例 1 と同様にして、基材 11 / 接着促進層 / ホログラム層 15 / 金属反射層 / 粘着層 19 / 剥離紙の層構成からなる比較例 1 のホログラムラベル 1 を得た。

【0053】

（評価方法）PET 25 μm / 印刷 / LDPE 60 μm からなる包装材料を用いてコロッケを公知の方法でピロー包装し、包装体表面の 1 部へ、実施例及び比較例のホログラムラベル 1 から剥離紙を除いてジェットラベラーで貼着して、-20 で冷凍保存した。所定の冷凍温度になった状態から取り出して、ピン穴を空けた後に、直ちに家庭用電子レンジ（700W）で 2 分間のマイクロ波処理（加熱調理）して、加熱及び包装状態を観察した。

実施例 1 のホログラムラベル 1 を用いたものでは、ラベルにスパークはなく、外観の変化もなく明るいホログラムが観察でき、かつ、コロッケの加熱も充分であった。

比較例 1 のホログラムラベル 1 を用いたものでは、ラベルのアルミニウム薄膜がスパークしてアルミニウムが飛び散って欠落しホログラムが観察されず、意匠性が失われ、かつ、マイクロ波処理を所定時間行うことが不可能で、コロッケの加熱も不充分であった。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図 1】本発明の 1 実施例を示すホログラムラベルの断面図である。

【図 2】包装材料へホログラムラベルを貼着した断面図である。

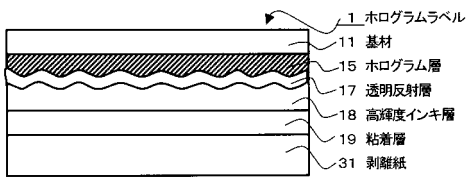
【符号の説明】

【0055】

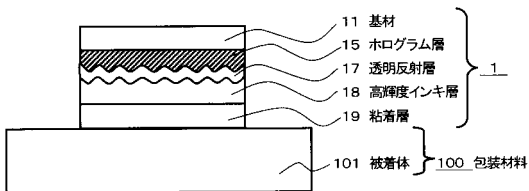
1：ホログラムラベル

- 1 1 : 基材
- 1 5 : ホログラム層
- 1 7 : 透明反射層
- 1 8 : 高輝度インキ層
- 1 9 : 粘着層
- 1 0 0 : 包装材料
- 1 0 1 : 被着体

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 田島 真治

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

Fターム(参考) 2K008 AA13 DD02 EE04 FF11 HH18