

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6431424号
(P6431424)

(45) 発行日 平成30年11月28日(2018.11.28)

(24) 登録日 平成30年11月9日(2018.11.9)

(51) Int.Cl.	F 1
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B 27/36
B 3 2 B 7/02 (2006.01)	B 3 2 B 7/02 1 0 3
B 3 2 B 27/18 (2006.01)	B 3 2 B 7/02 1 0 1
B 3 2 B 9/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/18 F
G 0 2 B 5/02 (2006.01)	B 3 2 B 9/00 Z
請求項の数 3 (全 16 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2015-67395 (P2015-67395)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成27年3月27日(2015.3.27)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2016-185686 (P2016-185686A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成28年10月27日(2016.10.27)	(74) 代理人	100080159
審査請求日	平成29年2月2日(2017.2.2)		弁理士 渡辺 望稔
		(74) 代理人	100090217
			弁理士 三和 晴子
		(74) 代理人	100152984
			弁理士 伊東 秀明
		(74) 代理人	100148080
			弁理士 三橋 史生
		(72) 発明者	永▲崎▼ 秀雄
			静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 抗菌層付き基材およびディスプレイ用フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光学異方性を有する基材と、前記基材の表面上の少なくとも一部に配置された抗菌層とを備える、抗菌層付き基材であって、

前記抗菌層が、抗菌剤微粒子およびバインダを含有し、

前記バインダが親水性基を有するポリマーであり、

前記抗菌剤微粒子の平均粒径が、0.05~1μmであり、

前記抗菌層の厚さが、5μm超15μm以下であり、

前記基材が、引張強さが200MPa以上のポリエチレンテレフタレート(PET)基材である、抗菌層付き基材。

10

【請求項2】

前記抗菌層中における前記抗菌剤微粒子の含有量が、前記抗菌層の全質量に対して、2.0質量%以上である、請求項1に記載の抗菌層付き基材。

【請求項3】

請求項1または2に記載の抗菌層付き基材を用いた、ディスプレイ用フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、抗菌層付き基材およびディスプレイ用フィルムに関する。

【背景技術】

20

【 0 0 0 2 】

従来、基材と抗菌剤微粒子を含む抗菌層とを有する抗菌層付き基材が知られている（例えば、特許文献 1 を参照）。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 3 】

【 特許文献 1 】 特開平 7 - 2 9 1 8 1 4 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 4 】

抗菌層付き基材の基材として、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）等の光学異方性を有する基材を使用すると、抗菌層付き基材の防眩性が不十分な場合がある。

そこで、本発明者らは、このような防眩性を改善するために抗菌層の変更を試みたところ、今度は、抗菌層付き基材に虹ムラが生じたり、反りが生じたりする場合があることが分かった。

【 0 0 0 5 】

本発明は、以上の点を鑑みてなされたものであり、防眩性に優れ、かつ、虹ムラおよび反りが抑制された抗菌層付き基材およびこれを用いたディスプレイ用フィルムを提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

本発明者らは、鋭意検討した結果、以下の構成により上記目的が達成されることを見出した。すなわち、本発明は、以下の [1] ~ [4] を提供する。

[1] 光学異方性を有する基材と、上記基材の表面上の少なくとも一部に配置された抗菌層とを備える、抗菌層付き基材であって、上記抗菌層が、抗菌剤微粒子およびバインダを含有し、上記抗菌剤微粒子の平均粒径が、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、上記抗菌層の厚さが、 $5 \mu\text{m}$ 超 $15 \mu\text{m}$ 以下であり、上記基材の引張強さが、 200MPa 以上である、抗菌層付き基材。

[2] 上記バインダが親水性基を有するポリマーである、上記 [1] に記載の抗菌層付き基材。

[3] 上記抗菌層中における上記抗菌剤微粒子の含有量が、上記抗菌層の全質量に対して、 $2.0 \text{質量}\%$ 以上である、上記 [1] または [2] に記載の抗菌層付き基材。

[4] 上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の抗菌層付き基材を用いた、ディスプレイ用フィルム。

【 発明の効果 】

【 0 0 0 7 】

本発明によれば、防眩性に優れ、かつ、虹ムラおよび反りが抑制された抗菌層付き基材およびこれを用いたディスプレイ用フィルムを提供できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 0 8 】

【 図 1 】 本発明の抗菌層付き基材の一実施態様の断面図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 9 】

以下に、本発明の抗菌層付き基材およびディスプレイ用フィルムについて説明する。

なお、本明細書において「 \sim 」を用いて表される数値範囲は、「 \sim 」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

【 0 0 1 0 】

本発明の 1 つの特徴として、平均粒径が $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ である抗菌剤微粒子を抗菌層に含有させた。これにより、抗菌層の表面に適度な凹凸が形成され、光学異方性を有する基材を使用した場合にも、良好な防眩性が得られる。

10

20

30

40

50

また、本発明の別の1つの特徴として、抗菌層の厚さを5 μm 超にした。抗菌層の厚さが薄いと虹ムラが生じやすい場合があるが、抗菌層の厚さを5 μm 超にすることで虹ムラの発生が抑制される。

ところで、抗菌層を厚くすると抗菌層付き基材に反りが発生しやすくなる場合がある。そこで、本発明の更に別の1つの特徴として、基材の引張強さを200 MPa以上にした。これにより、抗菌層付き基材の反りを抑制できる。

【0011】

[抗菌層付き基材]

図1は、本発明の抗菌層付き基材の一実施態様の断面図である。図1に示すように、抗菌層付き基材10は、基材12と、基材12上に配置された抗菌層14とを有する。なお、抗菌層14は、基材12の表面上の少なくとも一部に配置されていればよい。

以下、各部材について詳述する。

【0012】

[基材]

基材は、抗菌層を支持する役割を果たす部材であり、本発明においては、光学異方性を有する基材を用いる。

本発明において、基材が「光学異方性を有する」とは、波長590 nmで測定した基材の面内のレタレーション値 $R_e(590)$ が、基材の厚さが100 μm である場合において、1500 nm以上であることを意味する。なお、基材の $R_e(590)$ の上限は、特に限定されないが、例えば、30000 nm以下である。

【0013】

$R_e(\quad)$ は、波長 λ における面内のレタレーションを表す。 $R_e(\quad)$ はKOBRA 21ADH、またはWR(王子計測機器(株)製)において、波長 λ nmの光を基材の法線方向に入射させて測定される。測定波長 λ nmの選択にあたっては、波長選択フィルターをマニュアルで交換するか、または測定値をプログラム等で変換して測定することができる。

より詳細には、レタレーションの測定方法としては、例えば、特開2014-215360号公報の段落[0043]~[0046]に記載された測定方法を採用できる。

【0014】

基材を構成する材料としては、光学異方性を有する基材にすることができれば特に限定されないが、例えば、ポリカーボネート系ポリマー；ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系ポリマー；ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系ポリマー；ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体(AS樹脂)などのスチレン系ポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体などのポリオレフィン系ポリマー；塩化ビニル系ポリマー；ナイロン、芳香族ポリアミドなどのアミド系ポリマー；イミド系ポリマー；スルホン系ポリマー；ポリエーテルスルホン系ポリマー；ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー；ポリフェニレンスルフィド系ポリマー；塩化ビニリデン系ポリマー；ビニルアルコール系ポリマー；ビニルブチラール系ポリマー；アリレート系ポリマー；ポリオキシメチレン系ポリマー；エポキシ系ポリマー；上記ポリマーを混合したポリマー；等が挙げられる。

これらのうち、ポリエチレンテレフタレート(PET)などのポリエステル系ポリマーが好ましい。

【0015】

引張強さ

基材の引張強さは、200 MPa以上である。抗菌層が厚くなりすぎると抗菌層付き基材に反りが発生する場合があるが、基材の引張強さを200 MPa以上にすることで、反りの発生が抑制される。反りの発生がより抑制されるという理由から、基材の引張強さは、220 MPa以上が好ましい。

一方、基材の引張強さの上限は特に限定されない。

なお、本発明において、基材の引張強さは、ASTM-D-882-61Tに準拠して

10

20

30

40

50

測定した引張強さである。

【0016】

基材の形状は特に制限されないが、板状、フィルム状、シート状などが挙げられる。また、後述する抗菌層が配置される基材表面は、平坦面でも、凹面でも、凸面でもよい。

なお、基材における抗菌層が配置される側の表面には、従来公知の易接着層が形成されていてもよい。

また、基材の厚さは、上述した引張強さを満たすものであれば特に限定されず、例えば、50～300 μmが挙げられ、75～150 μmが好ましい。

【0017】

〔抗菌層〕

抗菌層は、基材の表面上の少なくとも一部に配置され、抗菌作用を発揮する層であり、抗菌剤微粒子およびバインダを含有する。

【0018】

抗菌剤微粒子

抗菌剤微粒子としては特に限定されないが、例えば、担体と、この担体に担持された銀とを有する銀担持担体が好適に挙げられる。

【0019】

(銀)

抗菌剤微粒子に含まれる銀(銀原子)としては、その種類は特に制限されない。また、銀の形態も特に制限されず、例えば、金属銀、銀イオン、銀塩(銀錯体を含む)など形態で含まれる。なお、本明細書では、銀錯体は銀塩の範囲に含まれる。

なお、銀塩としては、例えば、酢酸銀、アセチルアセトン酸銀、アジ化銀、銀アセチリド、ヒ酸銀、安息香酸銀、フッ化水素銀、臭素酸銀、臭化銀、炭酸銀、塩化銀、塩素酸銀、クロム酸銀、クエン酸銀、シアン酸銀、シアン化銀、(cis, cis-1, 5-シクロオクタジエン)-1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロアセチルアセトン酸銀、ジエチルジチオカルバミン酸銀、フッ化銀(I)、フッ化銀(II)、7, 7-ジメチル-1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-4, 6-オクタジオン酸銀、ヘキサフルオロアンチモン酸銀、ヘキサフルオロヒ酸銀、ヘキサフルオロリン酸銀、ヨウ素酸銀、ヨウ化銀、イソチオシアン酸銀、シアン化銀カリウム、乳酸銀、モリブデン酸銀、硝酸銀、亜硝酸銀、酸化銀(I)、酸化銀(II)、シュウ酸銀、過塩素酸銀、ペルフルオロ酪酸銀、ペルフルオロプロピオン酸銀、過マンガン酸銀、過レニウム酸銀、リン酸銀、ピクリン酸銀一水和物、プロピオン酸銀、セレン酸銀、セレン化銀、亜セレン酸銀、スルファジジン銀、硫酸銀、硫化銀、亜硫酸銀、テルル化銀、テトラフルオロ硼酸銀、テトラヨードムキュリウム酸銀、テトラタングステン酸銀、チオシアン酸銀、p-トルエンスルホン酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀、トリフルオロ酢酸銀、バナジン酸銀などが挙げられる。

また、銀錯体の一例としては、ヒスチジン銀錯体、メチオニン銀錯体、システイン銀錯体、アスパラギン酸銀錯体、ピロリドンカルボン酸銀錯体、オキシテトラヒドロフランカルボン酸銀錯体、イミダゾール銀錯体などが挙げられる。

【0020】

(担体)

担体の種類は特に制限されず、例えば、リン酸亜鉛カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸ジルコニウム、リン酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、ゼオライト、ヒドロキシアパタイト、リン酸チタン、チタン酸カリウム、含水酸化ビスマス、含水酸化ジルコニウム、ハイドロタルサイトなどが挙げられる。

【0021】

(平均粒径)

抗菌剤微粒子の平均粒径は、0.05～1 μmである。これにより、抗菌層の表面に適度な凹凸が形成され、良好な防眩性が得られる。また、チラツキの発生も抑制できる。

抗菌剤微粒子の平均粒径は、より良好な防眩性が得られるという理由からは、0.20

10

20

30

40

50

μm以上が好ましい。

また、抗菌剤微粒子の平均粒径は、チラツきの発生をより抑制できるという理由からは、0.70 μm以下が好ましく、0.65 μm以下がより好ましい。

【0022】

なお、上記平均粒径は、堀場製作所製のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置を用いて50%体積累積径(D50)を3回測定して、3回測定した値の平均値を用いる。

【0023】

抗菌剤微粒子の好適態様の一つとしては、本発明の効果がより優れる点で、銀と、リン酸亜鉛カルシウムおよびリン酸カルシウムからなる群から選択されるいずれか一つの担体とを有する抗菌剤微粒子が挙げられる。言い換えれば、抗菌剤微粒子が、リン酸亜鉛カルシウムおよびリン酸カルシウムからなる群から選択されるいずれか一つの担体と、この担体に担持された銀とを有する銀担持担体であることが好ましい。

このような抗菌剤微粒子(銀担持担体)としては、市販品を用いることができ、具体的には、例えば、銀セラミックス粒子分散液(富士ケミカル社製)が好適に挙げられる。

【0024】

抗菌剤微粒子中における銀の含有量は特に制限されないが、例えば、抗菌剤微粒子が銀担持担体である場合、銀の含有量は、銀担持担体の全質量に対して、0.1~30質量%が好ましく、0.3~10質量%がより好ましい。

【0025】

抗菌層中における抗菌剤微粒子の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、抗菌層の全質量に対する銀の含有量が0.0001~1質量%(好ましくは、0.001~0.1質量%)となるように抗菌剤微粒子を抗菌層に含有させることが好ましい。

なお、抗菌層中における銀量は、抗菌剤微粒子中の銀の合計量を意味する。

【0026】

また、抗菌層中における抗菌剤微粒子の含有量は、抗菌性および防眩性の観点からは、抗菌層の全質量に対して、2.0質量%以上が好ましく、4.0質量%以上がより好ましい。一方、抗菌層中における抗菌剤微粒子の含有量の上限は特に限定されないが、抗菌層の全質量に対して、25質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましい。

【0027】

なお、抗菌層中における抗菌剤微粒子の含有量を直接求めることが困難である場合も考えられる。この場合、例えば、抗菌層の形に用いる組成物(例えば、後述する硬化性組成物)の固形分を抗菌層の全質量と仮定することができる。

【0028】

バインダ

抗菌層は、上述した抗菌剤微粒子のほか、更に、バインダを含有する。

【0029】

(親水性ポリマー)

抗菌層が含有するバインダとしては、例えば、親水性基を有するポリマー(以後、単に「親水性ポリマー」とも称する)が好適に挙げられる。抗菌層に親水性ポリマーが含まれることにより、抗菌層がより親水性を示し、抗菌性が良好となり、また、水などを用いた洗浄により抗菌層上に付着した汚染物質をより容易に除去することが可能となる。

【0030】

抗菌層がバインダとして親水性ポリマーを含む場合(すなわち、抗菌層が親水性を示す場合)に抗菌性が良好となる理由は、次のように推測される。

まず、抗菌層が疎水性を示す場合には、抗菌層の表面の抗菌剤微粒子が消費されてしまうと、それ以上の銀の供給が困難となり、抗菌性を発現しにくくなる。

一方、抗菌層が親水性を示す場合には、水分が抗菌層中にも浸透し、バインダ内部の抗菌剤微粒子にも水分が届くようになり、銀イオンを放出できるようになる。このため、抗菌層中の抗菌剤微粒子も有効活用が可能となり、銀の供給を持続できるようになり、抗菌

10

20

30

40

50

性が良好になると考えられる。

【0031】

親水性基の種類は特に制限されず、例えば、ポリオキシアルキレン基（例えば、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とがブロック結合またはランダム結合したポリオキシアルキレン基など）、アミノ基、カルボキシル基、カルボキシル基のアルカリ金属塩、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミド基、カルバモイル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、スルホン酸基、スルホン酸基のアルカリ金属塩などが挙げられる。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、ポリオキシアルキレン基が好ましい。

親水性ポリマーの主鎖の構造は特に制限されず、例えば、ポリウレタン、ポリ(メタ)アクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレアなどが挙げられる。

なお、ポリ(メタ)アクリレートとは、ポリアクリレートおよびポリメタクリレートの両方を含む概念である。

【0032】

(親水性モノマー)

親水性ポリマーの好適態様の一つとしては、上記親水性基を有するモノマー（以後、単に「親水性モノマー」とも称する）を重合させて得られるポリマーが挙げられる。

親水性モノマーとは、上記親水性基と重合性基とを有する化合物（モノマーおよび/またはオリゴマー）を意味する。親水性基の定義は上述の通りである。

親水性モノマー中における親水性基の数は特に制限されないが、抗菌層がより親水性を示す点より、2個以上が好ましく、2～6個がより好ましく、2～3個が更に好ましい。

【0033】

親水性モノマー中における重合性基の種類は特に制限されず、例えば、ラジカル重合性基、カチオン重合性基、アニオン重合性基などが挙げられる。ラジカル重合性基としては、(メタ)アクリロイル基、アクリルアミド基、ビニル基、スチリル基、アリル基などが挙げられる。カチオン重合性基としては、ビニルエーテル基、オキシラニル基、オキセタニル基などが挙げられる。なかでも、(メタ)アクリロイル基が好ましい。

なお、(メタ)アクリロイル基とは、アクリロイル基およびメタアクリロイル基の両方を含む概念である。

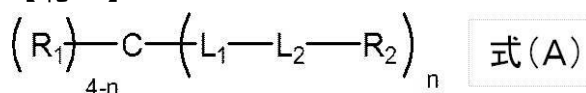
親水性モノマー中における重合性基の数は特に制限されないが、得られる抗菌層の機械的強度がより優れる点で、2個以上が好ましく、2～6個がより好ましく、2～3個がさらに好ましい。

【0034】

親水性モノマーの好適態様の一つとしては、以下の式(A)で表される化合物が挙げられる。

【0035】

【化1】



【0036】

式(A)中、 R_1 は、置換基(1個の置換基)を表す。置換基の種類は特に制限されず、公知の置換基が挙げられ、例えば、ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基(例えば、アルキル基、アリール基)、上記親水性基などが挙げられる。

R_2 は、重合性基を表す。重合性基の定義は上述の通りである。

L_1 は、単結合または2個の連結基を表す。2個の連結基の種類は特に制限されず、例えば、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-COO-$ 、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリール基、および、それらの組み合わせが挙げられる。

10

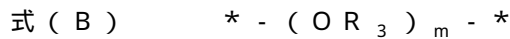
20

30

40

50

L_2 は、ポリオキシアルキレン基を表す。ポリオキシアルキレン基とは、以下の式 (B) で表される基を意味する。



式 (B) 中、 R_3 は、アルキレン基 (例えば、エチレン基、プロピレン基) を表す。m は、2 以上の整数を表し、2 ~ 10 が好ましく、2 ~ 6 がより好ましい。なお、* は、結合位置を表す。

n は、1 ~ 4 の整数を表す。

【0037】

上記親水性基と重合性基とを有する親水性モノマーとしては、市販品を用いることができ、具体的には、例えば、Miramer M4004 (東洋ケミカルズ社製)、Miramer M3150 (東洋ケミカルズ社製) 等が好適に挙げられる。

10

また、親水性モノマーを含有するコート剤の市販品を用いてもよく、具体的には、例えば、アイトロン Z - 949 - 1HL (アイカ工業社製) 等が好適に挙げられる。

【0038】

(他のモノマー)

親水性ポリマーを得る際には、上記親水性モノマーと他のモノマー (親水性基を含まないモノマー) とを併用してもよい。つまり、親水性モノマーと、他のモノマー (親水性モノマー以外のモノマー) とを共重合させて得られる親水性ポリマーを使用してもよい。

他のモノマーの種類は特に制限されず、重合性基を有する公知のモノマーであれば適宜使用できる。重合性基の定義は、上述の通りである。

20

なかでも、抗菌層の機械的強度がより優れる点で、重合性基を2個以上有する多官能モノマーが好ましい。多官能モノマーは、いわゆる架橋剤として作用する。

多官能モノマー中に含まれる重合性基の数は特に制限されず、抗菌層の機械的強度がより優れる点、および、取り扱い性の点から、2 ~ 10個が好ましく、2 ~ 6個がより好ましい。

多官能モノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートなどが挙げられる。

このような多官能モノマー (架橋剤) としては、市販品を用いることができ、具体的には、例えば、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとしては、A-DPH (新中村化学工業社製) が挙げられる。

30

【0039】

親水性モノマーと他のモノマー (特に、多官能モノマー) との混合比 (親水性モノマーの質量 / 他のモノマーの質量) は特に制限されないが、抗菌層の親水性の制御がしやすい点から、0.01 ~ 10 が好ましく、0.1 ~ 10 がより好ましい。

【0040】

抗菌層中におけるバインダの含有量は特に制限されないが、バインダが上記親水性ポリマーである場合、抗菌層上の汚染物質の洗浄による除去性がより優れる点で、抗菌層の全質量に対して、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましい。

40

【0041】

その他の成分

抗菌層には、上述した抗菌剤微粒子およびバインダ以外の成分 (その他の成分) が含まれていてもよい。その他の成分としては、例えば、抗菌層を製造する際に用いる後述する組成物に含まれる成分およびこの成分に由来する成分が挙げられる。

【0042】

抗菌層の厚さ

抗菌層の厚さは5 μm 超である。抗菌層の厚さが薄いと抗菌層付き基材に虹ムラが生じやすい場合があるが、抗菌層の厚さを5 μm 超にすることで虹ムラの発生が抑制される。このような特性がより優れるという理由から、抗菌層の厚さは、6.5 μm 以上が好まし

50

く、8 μm以上がより好ましい。

一方、抗菌層の厚さの上限は15 μm以下であり、13 μm以下が好ましく、防眩性がより優れるという理由からは、11 μm以下がより好ましい。

なお、本発明において、抗菌層の厚さは、次のように求める。まず、抗菌層のサンプル片を樹脂に包埋して、ミクロトームで断面を削り出し、削り出した断面を走査電子顕微鏡で観察し、抗菌層の任意の10点の位置における厚さを測定し、それらを算術平均したものを、抗菌層の厚さとする。

【0043】

抗菌層の水接触角

抗菌層の表面の水接触角は特に制限されないが、洗浄などによる抗菌層上の汚染物質の除去性がより優れ、抗菌性がより優れる点で、80°以下が好ましく、60°以下がより好ましい。下限は特に制限されないが、使用される材料特性の点から、5°以上の場合が多い。

なお、本明細書において、水接触角は、JIS R 3257:1999の静滴法に基づいて測定を行う。測定には、協和界面科学株式会社製FAMMS DM-701を用いる。より具体的には、純水を用いて室温20°で、水平を保った抗菌層表面上に液滴2 μLを滴下し、滴下後20秒時点での接触角を10箇所測定し、測定結果の平均値を接触角とする。

【0044】

〔抗菌層付き基材の製造方法〕

抗菌層付き基材の製造方法は特に制限されず、公知の方法が採用できる。例えば、上述した抗菌剤微粒子およびバインダを含む組成物を基材上に塗布して抗菌層を形成して抗菌層付き基材を得る方法、別途作製した抗菌剤微粒子およびバインダを含む抗菌シート（抗菌層）を基材上の所定の位置に貼り付けて抗菌層付き基材を得る方法などが挙げられる。

なかでも、抗菌層の厚さや表面凹凸の調整がより容易である点から、上述した抗菌剤微粒子および親水性モノマーを含む組成物（硬化性組成物）を基材上の所定の位置に塗布して塗膜を形成し、塗膜に硬化処理を施すことにより抗菌層を形成して抗菌層付き基材を得る方法（塗布法）が好適に挙げられる。

【0045】

組成物（硬化性組成物）には、更に、その他の成分が含まれていてもよい。その他の成分としては、例えば、上述した他のモノマーのほか、例えば、滑剤、分散剤、溶媒などが挙げられる。

【0046】

分散剤としては、特に限定されず、従来公知の分散剤を使用でき、その市販品の具体例としては、DISPERBYK（登録商標）-102、-110、-111、-112、-180（以上、ビックケミー・ジャパン社製）、Solspersse（登録商標）26000、36000、41000（以上、Lubrizol社製）等が例示できる。

分散剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0047】

溶媒としては、水または有機溶媒が挙げられる。有機溶媒としては従来公知の有機溶媒を適宜使用でき、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、n-デカノールなどのアルコール系溶媒；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などのグリコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（1-メトキシ-2-プロパノール）、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エチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノールなどのグリコールエーテル系溶媒；等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【0048】

また、組成物には、重合開始剤が含まれていてもよい。重合開始剤が含まれることにより、塗膜中での重合がより効率よく進行し、機械的強度に優れる抗菌層が形成される。重合開始剤の種類は特に制限されず、硬化処理の方法により最適な種類が選択されるが、例えば、熱重合開始剤、光重合開始剤が選択される。

より具体的には、例えば、ベンゾフェノン、フェニルフォスフィンオキシドなどの芳香族ケトン類； - ヒドロキシアシルフェノン系化合物（BASF IRGACURE（登録商標）184、127、2959、DAROCUR（登録商標）1173など）；等が挙げられる。

なお、親水性モノマーを含有するコート剤中に重合開始剤が含まれる場合には、その重合開始剤を使用してもよい。

10

【0049】

組成物中に含まれる重合開始剤の含有量は特に制限されないが、親水性モノマーおよび他のモノマーの合計質量100質量部に対して、0.1～15質量部が好ましく、1～6質量部がより好ましい。

【0050】

組成物を基材に塗布する方法は特に制限されず、公知の塗布方法が採用される。

また、硬化処理の方法は特に制限されず、加熱処理または光照射処理が挙げられる。光照射処理としては、例えば、紫外線照射処理が挙げられる。

【0051】

〔抗菌層付き基材の用途〕

本発明の抗菌層付き基材は、種々の用途に適用することができ、種々の装置（特に、装置の表面）に配置できる。つまり、各装置の前面板として使用できる。

20

【0052】

ところで、ディスプレイにタッチパネルが設けられたモバイル端末（例えば、スマートフォン、タブレット端末など）は、タッチパネルを保護するための透明部材（例えば、カバーガラス）を有するが、この透明部材の表面上には、種々の目的（例えば、透明部材の保護の目的）で、後付けのディスプレイ用フィルムが貼付される場合がある。

本発明の抗菌層付き基材は、このようなディスプレイ用フィルムとして好適に使用できる。この場合、本発明の抗菌層付き基材をディスプレイ用フィルムとして使用することで、タッチパネル操作等で頻繁に指等が接触する状況であっても、良好な抗菌性を発揮できる。また、本発明の抗菌層付き基材によって、良好な防眩性が発揮され、かつ、虹ムラおよびチラつきが抑制されるため、視認性も良好となる。更に、本発明の抗菌層付き基材は反りが抑制されているため、モバイル端末の購入者等がディスプレイ用フィルムを貼付する際の作業性も良好となる。

30

【0053】

〔ディスプレイ用フィルム〕

本発明のディスプレイ用フィルムは、本発明の抗菌層付き基材を用いたディスプレイ用フィルムであり、例えば、本発明の抗菌層付き基材と、本発明の抗菌層付き基材における抗菌層側とは反対側の表面上に配置された粘着層（微粘着層）と、を有する。上述したように、本発明の抗菌層付き基材は、ディスプレイ用フィルムとして好適に使用できる。

40

本発明のディスプレイ用フィルムの製造方法としては、例えば、本発明の抗菌層付き基材の抗菌層側とは反対側の表面上に公知の粘着剤を塗布し、粘着層（微粘着層）を形成して、積層体である本発明のディスプレイ用フィルムを得る方法が挙げられる。

なお、抗菌層側の基材面には、汚れを防ぐために離型フィルムを貼ることができる。

本発明のディスプレイ用フィルムは、例えばその粘着層（微粘着層）を介して、モバイル端末の透明部材の表面上に貼り付けることができる。

【実施例】

【0054】

以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定

50

されるものではない。

【 0 0 5 5 】

実施例 1

(硬化性組成物 1 の調製)

以下に示す各成分を混合して、抗菌層形成用の硬化性組成物 1 を調製した。

- ・親水性モノマー：Miramer M4004 (東洋ケミカルズ社製) 44 質量部
- ・親水性モノマー：Miramer M3150 (東洋ケミカルズ社製) 44 質量部
- ・架橋剤：A-DPH (新中村化学工業社製) 29 質量部
- ・重合開始剤：IRGACURE (登録商標) 184 (BASF社製) 3 質量部
- ・抗菌剤微粒子：銀セラミックス粒子分散液 (富士ケミカル社製) 40 質量部
- (担体：リン酸亜鉛カルシウム、平均粒径 0.55 μm、濃度 25 質量%)
- ・溶媒：1-メトキシ-2-プロパノール 90 質量部

10

【 0 0 5 6 】

(評価用サンプルの作製)

調製した硬化性組成物 1 を、表面に易接着層を有する PET 基材 (厚さ 100 μm、引張強さ 230 MPa、波長 590 nm で測定した面内のレタレーション値 約 1900) の表面上に塗布し、UV 照射によりモノマーを硬化させることで、抗菌層を形成した。このとき、硬化性組成物 1 の塗布量を調整して、抗菌層の厚さが 10 μm になるようにした。

次いで、PET 基材の裏面にシリコン系粘着剤を塗布して、微粘着層を形成し、評価用サンプルを作製した。

20

なお、形成した微粘着層は、ガラス等の表面に貼り付ける際にも気泡が入りにくい仕様になっており、作製した評価用サンプルをディスプレイ用フィルムとしてタッチパネルのカバーガラスの表面に貼り付けるのに好適であった。

【 0 0 5 7 】

実施例 2

(硬化性組成物 2 の調製)

以下に示す各成分を混合して、抗菌層形成用の硬化性組成物 2 を調製した。

- ・親水性モノマー：アイトロン Z-949-1HL 208 質量部
- (アイカ工業社製、濃度 58 質量%)
- ・抗菌剤微粒子：銀セラミックス粒子分散液 (富士ケミカル社製) 40.3 質量部
- (担体：リン酸亜鉛カルシウム、平均粒径 0.55 μm、濃度 25 質量%)
- ・分散剤：DISPERBYK (登録商標) -180 0.65 質量部
- (ビックケミージャパン社製)
- ・溶媒：1-メトキシ-2-プロパノール 0.65 質量部

30

【 0 0 5 8 】

(評価用サンプルの作製)

硬化性組成物 2 を用いた以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、評価用サンプルを作製した。

【 0 0 5 9 】

実施例 3

PET 基材の引張強さを 200 MPa に変更した以外は、実施例 2 と同様の手順に従って、評価用サンプルを作製した。

40

【 0 0 6 0 】

実施例 4

PET 基材の引張強さを 260 MPa に変更した以外は、実施例 2 と同様の手順に従って、評価用サンプルを作製した。

【 0 0 6 1 】

実施例 5

PET 基材の引張強さを 280 MPa に変更した以外は、実施例 2 と同様の手順に従っ

50

て、評価用サンプルを作製した。

【0062】

実施例 6

(硬化性組成物 3 の調製)

以下に示す各成分を混合して、抗菌層形成用の硬化性組成物 3 を調製した。

- ・親水性モノマー：アイトロン Z - 949 - 1HL 224 質量部
(アイカ工業社製、濃度 58 質量%)
- ・抗菌剤微粒子：銀セラミックス粒子分散液 (富士ケミカル社製) 25.2 質量部
(担体：リン酸亜鉛カルシウム、平均粒径 0.55 μm、濃度 25 質量%)
- ・分散剤：DISPERBYK (登録商標) - 180 0.41 質量部
- (ビッケミージャパン社製)
- ・溶媒：1 - メトキシ - 2 - プロパノール 0.41 質量部

10

【0063】

(評価用サンプルの作製)

硬化性組成物 3 を用い、かつ、抗菌層の厚さが 12 μm になるようにした以外は、実施例 2 と同様の手順に従って、評価用サンプルを作製した。

【0064】

実施例 7

抗菌層の厚さが 10 μm になるようにした以外は、実施例 6 と同様の手順に従って、評価用サンプルを作製した。

20

【0065】

実施例 8

(硬化性組成物 4 の調製)

以下に示す各成分を混合して、抗菌層形成用の硬化性組成物 4 を調製した。

- ・親水性モノマー：アイトロン Z - 949 - 1HL 198 質量部
(アイカ工業社製、濃度 58 質量%)
- ・抗菌剤微粒子：銀セラミックス粒子分散液 (富士ケミカル社製) 50.4 質量部
(担体：リン酸亜鉛カルシウム、平均粒径 0.55 μm、濃度 25 質量%)
- ・分散剤：DISPERBYK (登録商標) - 180 0.81 質量部
- (ビッケミージャパン社製)
- ・溶媒：1 - メトキシ - 2 - プロパノール 0.81 質量部

30

【0066】

(評価用サンプルの作製)

硬化性組成物 4 を用いた以外は、実施例 2 と同様の手順に従って、評価用サンプルを作製した。

【0067】

実施例 9

銀セラミックス粒子分散液の平均粒径を 0.2 μm に変更した以外は、実施例 8 と同様の手順に従って、評価用サンプルを作製した。

【0068】

比較例 1

PET 基材の引張強さを 180 MPa に変更した以外は実施例 2 と同様の手順に従って、評価用サンプルを作製した。

40

【0069】

比較例 2

比較例 2 は、特許文献 1 (特開平 7 - 291814 号公報) の [実施例] に記載された「懸濁液 1」および「試験片 1」を参考にした例である。

まず、以下に示す各成分を混合して、抗菌層形成用の硬化性組成物 X 1 を調製した。

- ・ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 樹脂 (住友化学社製) 20 質量部
- ・トルエン 74.5 質量部

50

・銀 - リン酸カルシウム亜鉛 懸濁液 5 . 5 質量部
(平均粒径 2 . 7 μm 、濃度 25 質量%)

次いで、評価用サンプルを作製した。このとき、硬化性組成物 X 1 を用い、かつ、抗菌層の厚さが 3 μm になるようにした以外は、実施例 2 と同様の手順に従って、評価用サンプルを作製した。

【 0 0 7 0 】

比較例 3

比較例 3 は、特許文献 1 の「懸濁液 3 」および「試験片 3 」を参考にした例である。

懸濁液に含まれる銀 - リン酸カルシウム亜鉛の平均粒径を 0 . 15 μm に変更した以外は、比較例 2 と同様の手順に従って、評価用サンプルを作製した。

10

【 0 0 7 1 】

比較例 4

比較例 4 は、特許文献 1 の「懸濁液 2 」および「試験片 2 」を参考にした例である。

まず、以下に示す各成分を混合して、抗菌層形成用の硬化性組成物 X 2 を調製した。

・ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 樹脂 (住友化学社製) 20 質量部
・トルエン 74 . 5 質量部
・銀 - ゼオライト 懸濁液 5 . 5 質量部

(平均粒径 3 . 1 μm 、濃度 25 質量%)

次いで、評価用サンプルを作製した。このとき、硬化性組成物 X 2 を用いた以外は、比較例 2 と同様の手順に従って、評価用サンプルを作製した。

20

【 0 0 7 2 】

比較例 5

比較例 5 は、特許文献 1 の「懸濁液 4 」および「試験片 4 」を参考にした例である。

懸濁液に含まれる銀 - ゼオライトの平均粒径を 0 . 25 μm に変更した以外は、比較例 4 と同様の手順に従って、評価用サンプルを作製した。

【 0 0 7 3 】

比較例 6

比較例 6 は、特許文献 1 の「懸濁液 5 」および「試験片 5 」を参考にした例である。

まず、以下に示す各成分を混合して、抗菌層形成用の硬化性組成物 X 3 を調製した。

・ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 樹脂 (住友化学社製) 20 質量部
・トルエン 74 . 5 質量部
・銀 - リン酸ジルコニウム 懸濁液 5 . 5 質量部

(平均粒径 0 . 72 μm 、濃度 25 質量%)

次いで、評価用サンプルを作製した。このとき、硬化性組成物 X 3 を用いた以外は、比較例 2 と同様の手順に従って、評価用サンプルを作製した。

30

【 0 0 7 4 】

比較例 7

比較例 7 は、特許文献 1 の「懸濁液 6 」および「試験片 6 」を参考にした例である。

懸濁液に含まれる銀 - リン酸ジルコニウムの平均粒径を 0 . 22 μm に変更した以外は、比較例 6 と同様の手順に従って、評価用サンプルを作製した。

40

【 0 0 7 5 】

親水性 / 疎水性

得られた実施例 1 ~ 9 および比較例 1 ~ 7 の評価用サンプルについて、上述した方法により、抗菌層の水接触角を測定した。水接触角が 80 ° 以下の場合には表 1 に「親水性」と記載し、水接触角が 80 ° を超える場合には表 1 に「疎水性」と記載した。

【 0 0 7 6 】

評価

得られた実施例 1 ~ 9 および比較例 1 ~ 7 の評価用サンプルを用いて、以下の評価を行った。結果は表 1 にまとめて示す。

【 0 0 7 7 】

50

(抗菌性)

菌種として大腸菌を用い、JIS Z 2801:2010に準拠して、菌接触時間が24時間以内の各時間について試験し、生菌数が検出限界以下になるまでの時間を測定し、以下の基準に従って評価を行なった。実用上、「A」～「C」であることが好ましい。

「A」：30分以下

「B」：30分超60分以下

「C」：60分超2時間以下

「D」：2時間超3時間以下

「E」：3時間超

【0078】

10

(防眩性)

評価用サンプルに、高さ2.5mに設置した蛍光灯を映し込ませ、蛍光灯の輪郭のぼやけを以下の基準に従って評価した。実用上、「A」～「C」であれば防眩性に優れると評価できる。

「A」：明確にぼやけている

「B」：ぼやけている

「C」：わずかにぼやけている

「D」：蛍光灯の輪郭がはっきりしている

【0079】

20

(チラつき)

評価用サンプルを、タブレット端末(iPad Air、Apple社製)のカバーガラスに貼り付けて、ディスプレイの輝度を最大限に設定して目視確認し、画面のチラつきを以下の基準に従って評価した。実用上、「A」～「B」であれば、チラつきが防止されていると評価できる。

「A」：チラついていない

「B」：わずかにチラついている

「C」：明らかにチラついている

【0080】

(虹ムラ)

評価用サンプルを、タブレット端末(iPad Air、Apple社製)のカバーガラスに貼り付けて、ディスプレイ表示をOFFに設定して目視確認し、虹ムラについて以下の基準に従って評価した。実用上、「A」～「B」であれば、虹ムラが抑制されていると評価できる。

「A」：虹ムラがない

「B」：虹ムラがわずかに見える

「C」：虹ムラが明らかに見える

【0081】

(反り)

タブレット端末に貼り付ける前の評価用サンプルを、水平出した実験台の上に、抗菌層側を上側にして置き、端部の浮き上がりを定規で測定した。実用上、「A」～「C」であれば反りが抑制されていると評価できる。

40

「A」：0mm

「B」：0mm超3mm未満

「C」：3mm以上5mm未満

「D」：5mm以上

【0082】

なお、表1中、「抗菌剤微粒子」の「含有量」の欄には、形成後の抗菌層の全質量に対する抗菌剤微粒子(銀担持担体)の含有量(単位：質量%)を記載した。

また、表1中、「バインダ」の「重合性基」の欄には、そのバインダ(ポリマー)を重合する際に使用したモノマーの重合性基を記載した。さらに、「親水性/疎水性」の欄に

50

は、そのバインダ（ポリマー）が「親水性」であるか「疎水性」であるかを、使用したモノマーから判断して記載した。

なお、表1中、「抗菌剤微粒子」の「平均粒径」、「抗菌層」の「厚さ」、および、「基材」の「引張強さ」の測定方法は、上述したとおりである。

【0083】

【表1】

表1

	抗菌層						基材	評価						
	抗菌剤微粒子			バインダ		厚さ [μm]		親水性/ 疎水性	引張強さ [MPa]	抗菌性	防眩性	チラつき	虹ムラ	反り
	担体	含有量 [質量%]	平均粒径 [μm]	種類										
実施例	1	リン酸ZnCa	7.7	0.55	(メ)アクリロイル基 含有モノマーの重合体		10	親水性	230	A	B	B	A	B
	2	↑	↑	↑	↑		↑	↑	230	A	B	B	A	B
	3	↑	↑	↑	↑		↑	↑	200	A	B	B	A	C
	4	↑	↑	↑	↑		↑	↑	260	A	B	B	A	A
	5	↑	↑	↑	↑		↑	↑	280	A	B	B	A	A
	6	↑	4.6	↑	↑		12	↑	230	A	C	A	A	B
	7	↑	↑	↑	↑		10	↑	↑	A	B	B	A	B
	8	↑	9.8	↑	↑		↑	↑	↑	A	A	A	A	B
	9	↑	↑	0.2	↑		↑	↑	↑	A	B	A	A	B
比較例	1	↑	7.7	0.55	↑		↑	↑	180	A	B	B	A	D
	2	↑	6.4	2.7	PMMA樹脂		3	疎水性	230	E	C	C	C	B
	3	↑	↑	0.15	↑		↑	↑	↑	E	D	A	C	B
	4	ゼオライト	↑	3.1	↑		↑	↑	↑	D	C	C	C	B
	5	↑	↑	0.25	↑		↑	↑	↑	D	D	A	C	B
	6	リン酸Zr	↑	0.72	↑		↑	↑	↑	D	C	C	C	B
	7	↑	↑	0.22	↑		↑	↑	↑	D	D	A	C	B

【0084】

表1に示すように、実施例1～9は、抗菌性に優れるほか、更に、防眩性に優れ、かつ、虹ムラおよび反りが抑制されることが確認された。また、チラつきも抑制されることが分かった。

また、実施例2～5の対比結果から、基材の引張強さが大きくなると反りがより抑制される傾向にあることが確認された。

また、実施例6と実施例7とを対比すると、抗菌層が薄い方（実施例7）が防眩性により優れ、抗菌層が厚い方（実施例6）がチラつきがより抑制されていた。

また、実施例2と実施例8とを対比すると、抗菌層中における抗菌剤微粒子の含有量が多い方（実施例8）が、防眩性により優れ、チラつきもより抑制されていた。

また、実施例8と実施例9とを対比すると、抗菌剤微粒子の平均粒径が大きい方（実施例8）が、防眩性により優れていた。

【0085】

なお、実施例1と実施例2との対比結果から、使用する材料が異なっても、抗菌剤微粒子の平均粒径、抗菌層の厚さ、基材の引張強さ等が同じ条件であれば、同様の評価結果が得られることが分かった。

【0086】

一方、比較例2～7に示すように、抗菌層の厚さが5 μm以下であると、虹ムラの抑制が不十分であることが分かった。

また、比較例1に示すように、基材の引張強さが200 MPa未満であると、反りの抑制が不十分であることが分かった。

なお、抗菌層が「疎水性」である比較例2～7は、抗菌性が不十分（「D」または「E」）であった。

10

20

30

40

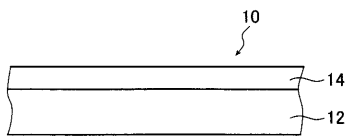
50

【符号の説明】

【0087】

- 10 抗菌層付き基材
- 12 基材
- 14 抗菌層

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 B 5/02 B

(72)発明者 岡崎 賢太郎
静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内

審査官 横島 隆裕

(56)参考文献 特開2009-216750(JP,A)
国際公開第2014/069378(WO,A1)
プラスチック・データブック,日本,(株)工業調査会/志村幸雄,1999年12月 1日,
初版第1刷,第97頁~第99頁,各種プラスチックの引張強さ

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
G 0 2 B 5 / 0 0 - 5 / 1 3 6