

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年2月13日(13.02.2014)

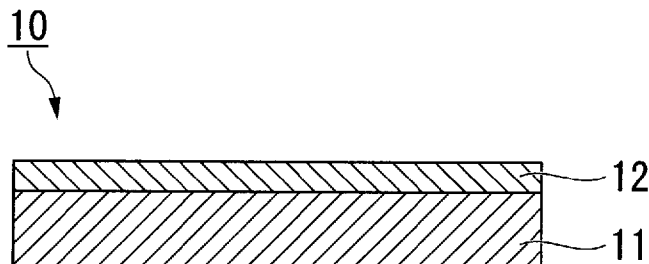


(10) 国際公開番号
WO 2014/025040 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/18 (2006.01) *A01N 25/34* (2006.01)
A01N 25/10 (2006.01) *C09J 7/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/071716
- (22) 国際出願日: 2013年8月9日(09.08.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-177395 2012年8月9日(09.08.2012) JP
- (71) 出願人: 王子ホールディングス株式会社 (OJI HOLDINGS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座4丁目7番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宮崎 さくら (MIYAZAKI Sakura); 〒1358558 東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子ホールディングス株式会社 東雲研究センター内 Tokyo (JP). 清水 滋呂 (SHIMIZU Jiro); 〒1358558 東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子ホールディングス株式会社 東雲研究センター内 Tokyo (JP). 瀬口 誠司 (SEGUCHI Seiji); 〒1358558 東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子ホールディングス株式会社 東雲研究センター内 Tokyo (JP). 神野 文夫 (JINNO Fumio); 〒1358558 東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子ホールディングス株式会社 東雲研究センター内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ANTIBACTERIAL TRANSPARENT FILM AND ANTIBACTERIAL ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称: 抗菌性透明フィルム、および抗菌性粘着シート



(57) Abstract: The present invention relates to an antibacterial transparent film which comprises a plastic base and a curable resin layer that is laminated on at least one surface of the plastic base. The curable resin layer contains an antibacterial agent that has an average particle diameter of 0.5-100 nm, and the surface of the curable resin layer has an arithmetic mean roughness (Ra) of less than 0.1 μm as measured in accordance with JIS B0601-1982. The present invention is able to provide: an antibacterial transparent film which exerts a sufficient antibacterial effect and has excellent transparency; and an antibacterial adhesive sheet which is provided with the antibacterial transparent film.

(57) 要約: 本発明は、プラスチック基材と、前記プラスチック基材の少なくとも一つの面上に積層された硬化型樹脂層とを含む、抗菌性透明フィルムであって、前記硬化型樹脂層が抗菌剤を含み、前記抗菌剤が0.5～100nmの平均粒子径を有し、前記硬化型樹脂層表面のJIS B0601-1982に準拠して測定した算術平均粗さ(Ra)が0.1 μm 未満である、抗菌性透明フィルムに関する。本発明によれば、抗菌効果を十分に発揮でき、かつ優れた透明性を有する抗菌性透明フィルム、および前記抗菌性透明フィルムを備えた抗菌性粘着シートを提供することができる。



WO 2014/025040 A1

明 細 書

発明の名称：抗菌性透明フィルム、および抗菌性粘着シート

技術分野

[0001] 本発明は、抗菌性透明フィルム、および抗菌性粘着シートに関する。

本発明は、2012年8月9日に日本国に出願された特願2012-177395号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] ディスプレイやタッチパネルなどの表面に、表面硬度を高めることを目的として、ハードコート層を有するハードコートフィルムを貼り付けることがある。

近年、日常生活関連の製品について抗菌性が付与されたものが増えており、ハードコートフィルムにも抗菌性を有するものが提案されている。

[0003] 抗菌性を有するハードコートフィルムとしては、例えば特許文献1には、プラスチック基材の表面に0.1～50 μ mの平均粒子径を有する抗菌剤を含む硬化型樹脂層を有し、前記硬化型樹脂層側の表面の算術平均粗さ(Ra)が0.1～3.0 μ mであるハードコートフィルムが開示されている。特許文献1によれば、Raを0.1 μ m以上とし、かつ0.1 μ m以上の平均粒子径を有する抗菌剤を用いることで、前記抗菌剤が硬化型樹脂層中に完全に埋まってしまふことを防ぎ、抗菌効果を発揮できることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許第3577145号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、ハードコートフィルムは上述したように、ディスプレイやタッチパネルなどの表面に貼り付けるので、硬度はもちろんのこと優れた透明性

を有することが求められる。

しかしながら、特許文献 1 に記載のハードコートフィルムでは十分な透明性が得られなかった。

[0006] 透明性を向上させる方法としては、例えばフィルム表面の R_a の値を下げる事が考えられる。しかし、特許文献 1 に記載のハードコートフィルムの場合、 R_a の値が $0.1 \mu m$ 未満となると抗菌剤が硬化型樹脂層中に完全に埋まってしまい、抗菌効果が発揮されなくなる。このように、抗菌性と透明性とを両立することは困難であった。

[0007] 本発明の目的は、抗菌効果を十分に発揮でき、かつ優れた透明性を有する抗菌性透明フィルム、および前記抗菌性透明フィルムを備えた抗菌性粘着シートを提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の態様を有する。

[1] プラスチック基材と、前記プラスチック基材上に設けられた、抗菌剤を含む硬化型樹脂層とを有し、前記抗菌剤の平均粒子径が $0.5 \sim 100 nm$ であり、かつ JIS B0601 に基づいて測定される前記硬化型樹脂層側の表面の算術平均粗さ (R_a) が $0.1 \mu m$ 未満である、抗菌性透明フィルム。

[2] 前記抗菌剤は、無機酸化物に抗菌性金属成分が担持されたものである、前記 [1] に記載の抗菌性透明フィルム。

[3] 前記硬化型樹脂層が、抗菌性透明フィルムの最表層に設けられている、前記 [1] または [2] に記載の抗菌性透明フィルム。

[4] 前記硬化型樹脂層がハードコート層を含む、前記 [1] ～ [3] のいずれか一項に記載の抗菌性透明フィルム。

[5] JIS K7136 に基づいて測定されるヘイズ値が 2% 以下であり、JIS K7361 に基づいて測定される全光線透過率が 90% 以上である、前記 [1] ～ [4] のいずれか一項に記載の抗菌性透明フィルム。

[6] 前記 [1] ～ [5] のいずれか一項に記載の抗菌性透明フィルムのプ

ラスチック基材側の表面に、粘着層が設けられた、抗菌性粘着シート。

[0009] すなわち、本発明は以下の側面を有する。

<1>プラスチック基材と、前記プラスチック基材の少なくとも一つの面上に積層された硬化型樹脂層とを含む、抗菌性透明フィルムであって、前記硬化型樹脂層が抗菌剤を含み、前記抗菌剤が0.5～100nmの平均粒子径を有し、前記硬化型樹脂層表面のJIS B0601-1982に準拠して測定した算術平均粗さ(Ra)が0.1μm未満である、抗菌性透明フィルム；

<2>前記抗菌剤が、抗菌性金属成分を担持させた無機酸化物である、<1>に記載の抗菌性透明フィルム；

<3>前記硬化型樹脂層が、前記抗菌性透明フィルムの最表層に設けられている、<1>又は<2>に記載の抗菌性透明フィルム；

<4>前記硬化型樹脂層がハードコート層である、<1>～<3>のいずれか一項に記載の抗菌性透明フィルム；

<5>前記抗菌性透明フィルムの、JIS K7136に基づいて測定されるヘイズ値が2%以下であり、JIS K7361に基づいて測定される全光線透過率が90%以上である、<1>～<4>のいずれか一項に記載の抗菌性透明フィルム；

<6><1>～<5>のいずれか一項に記載の抗菌性透明フィルムと粘着層とを含み、前記粘着層の上に、前記抗菌性透明フィルムのプラスチック基材が積層されている、抗菌性粘着シート。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、抗菌効果を充分に発揮でき、かつ優れた透明性を有する抗菌性透明フィルム、および前記抗菌性透明フィルムを備えた抗菌性粘着シートを提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]抗菌性透明フィルムの一例を示す断面図である。

[図2]抗菌性透明フィルムの他の例を示す断面図である。

[図3]抗菌性透明フィルムの他の例を示す断面図である。

[図4]抗菌性透明フィルムの他の例を示す断面図である。

[図5]抗菌性透明フィルムの他の例を示す断面図である。

[図6]抗菌性粘着シートの一例を示す断面図である。

[図7]抗菌性粘着シートの他の例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を詳細に説明する。

[抗菌性透明フィルム]

図1は、本発明の一実施形態例である抗菌性透明フィルムの構成を示す断面図である。

この例の抗菌性透明フィルム10は、プラスチック基材11と、前記プラスチック基材11上に積層された、抗菌剤を含む硬化型樹脂層12とを有する。前記硬化型樹脂層12は、本実施形態例の抗菌性透明フィルム10の最表層に設けられている。

[0013] <プラスチック基材>

プラスチック基材11としては、透明性を有するものであれば特に制限されないが、プラスチック基材11の透明性は、JIS K7361に基づいて測定される全光線透過率が85%以上であることが好ましい。すなわち、本発明の一つの態様において、プラスチック基材11の透明性は、3×3cm以上の試験片を用いて、CIE（国際照明委員会）の標準の光D65を光源として試験片の平行入射光束に対する積分球で集積された全透過光束の割合として定義される全光線透過率が、85%以上であることが好ましい。

[0014] プラスチック基材11としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリプロピレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンナフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロファン、ジアセチルセルロースフィルム、トリアセチルセルロースフィルム、アセチルセルロースブチレートフィルム、ポリ塩化ビニルフィル

ム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリイミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ポリアミドフィルム、アクリル樹脂フィルム等が挙げられる。

なかでも、透明性、耐候性、耐溶剤性、剛度、コスト等の観点から、PETフィルムが好ましい。また、前記PETフィルムの破断強度は150MPa以上であることが好ましく、破断伸びは100%以上であることが好ましく、更に、前記PETフィルムの150℃×30分の熱処理による熱収縮率が1.5%以下であることが好ましい。プラスチック基材11には、各種添加剤が含まれてもよい。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、有機粒子、無機粒子、顔料、染料、帯電防止剤、核剤、カップリング剤等が挙げられる。

プラスチック基材11には、硬化型樹脂層12との密着性を向上させるために、表面処理が施されていてもよい。表面処理としては、例えば、サンドブラスト処理や溶剤処理等の凹凸化処理、コロナ放電処理、クロム酸処理、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理等の表面酸化処理等が挙げられる。

プラスチック基材11の厚みは、10～500μmであることが好ましく、20～300μmであることがより好ましい。プラスチック基材11の厚みが10μm以上であれば、抗菌性透明フィルムが破断しにくく、500μm以下であれば、透明性を良好に維持できるとともに、取り扱い性にも優れる。

[0015] <硬化型樹脂層>

硬化型樹脂層12は、バインダー樹脂と抗菌剤とを含む層である。前記バインダー樹脂は、少なくとも硬化型樹脂を含む。ここで、「硬化型樹脂層」とは、バインダー樹脂を硬化させて得られる層のことを意味する。

詳しくは後述するが、硬化型樹脂層 12 は、例えば抗菌剤およびバインダー樹脂を含む硬化型樹脂層形成用組成物をプラスチック基材 11 に塗工し、塗膜を乾燥および硬化させることで得られる。以下、硬化型樹脂層 12 を構成する各成分について説明する。

[0016] (抗菌剤)

硬化型樹脂層 12 に含まれる抗菌剤の平均粒子径は 0.5 ~ 100 nm であり、5 ~ 80 nm であることが好ましく、8 ~ 40 nm であることがより好ましい。

詳しくは後述するが、抗菌性透明フィルム 10 の硬化型樹脂層 12 側の表面（以下、この表面を「抗菌性透明フィルムの表面」ともいう。）の算術平均粗さ（Ra）が 0.1 μm 未満である。本発明者は、抗菌剤の平均粒子径が 100 nm 以下であっても、抗菌性透明フィルム 10 の表面の Ra が 0.1 μm 未満であると、透明性も損なわず、しかも抗菌剤が硬化型樹脂層 12 に埋没しないため十分な抗菌効果を発揮でき、更に表面からの抗菌剤の脱落もないことを見出した。ただし、抗菌剤の平均粒子径が 0.5 nm 未満となると、抗菌剤を製造するのが困難となる。ここで、「抗菌剤が埋没する」とは、抗菌剤全体が硬化型樹脂層 12 を構成するバインダー樹脂に被覆された状態のことを意味する。すなわち、抗菌剤の平均粒子径が 0.5 ~ 100 nm であり、かつ抗菌性透明フィルム 10 の表面の Ra が 0.1 μm 未満であれば、抗菌剤が埋没することなく、抗菌剤の一部が抗菌性透明フィルム 10 の表面に露出した状態となり、高い抗菌効果を発揮することができるため好ましい。

また、「十分な抗菌効果」とは、JIS Z2801 に基づき、黄色ブドウ球菌および大腸菌への抗菌活性値が、2.0 以上であることを意味する。即ち無加工品の 24 時間培養後の菌数を、抗菌加工品の 24 時間培養後の菌数で除した数の対数値として定義される抗菌活性値が、前述の何れの菌に対しても 2.0 以上（99% 以上の死滅率）であることを意味する。

[0017] さらに、本願発明者らは、抗菌剤の平均粒子径が 100 nm を超えると、

むしろ十分な抗菌効果が得られなくなることを見出した。抗菌剤の抗菌作用が弱い場合、十分な抗菌効果を得るためには抗菌剤の含有量を増やせばよい。しかし、詳しくは後述するが、抗菌剤の含有量が増えると得られる抗菌性透明フィルム 10 の透明性が低下したり、硬化型樹脂層 12 が黄変したりする。本発明では、平均粒子径が $0.5 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の抗菌剤を用いることで、硬化型樹脂層 12 が黄変しない程度の含有量で、十分な抗菌効果を発揮させることができる。

また、抗菌性透明フィルム 10 の表面の R_a が $0.1 \mu\text{m}$ 未満であるため、抗菌剤の平均粒子径が 100 nm を超えると、抗菌剤が硬化型樹脂層 12 から脱落しやすくなる。

[0018] 抗菌剤の平均粒子径は、以下の方法で測定される値である。

透過型電子顕微鏡を用いて、抗菌剤の粒子画像の最大長 (D_{max} : 粒子画像の輪郭上の 2 点における最大長さ) と、最大長垂直長 ($D_{V-\text{max}}$: 最大長に平行な 2 本の直線で粒子画像を挟んだときの、この 2 本の直線間の最短長さ) を測長し、その相乗平均値 ($D_{\text{max}} \times D_{V-\text{max}})^{1/2}$ を粒子径とする。この方法で任意の 100 個の抗菌剤について粒子径を測定し、その算術平均値を平均粒子径とする。

[0019] 抗菌剤としては、有機系抗菌剤、無機系抗菌剤などが挙げられる。

有機系抗菌剤としては、例えばヒノキチオール、4 級アンモニウム塩、TBZ (2- (4-チアゾリル) ベンズイミダゾール)、OPP (o-フェニルフェノール) などが挙げられる。

無機系抗菌剤としては、抗菌性金属成分を担持させた無機酸化物であることが好ましい。抗菌性金属成分単体を抗菌剤として硬化型樹脂層 12 中に含有させることもできるが、抗菌性金属成分を担持させた無機酸化物を抗菌剤として用いた方が、少量で優れた抗菌効果を発現できるためより好ましい。

[0020] 無機酸化物としては、例えば SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Sb_2O_3 、 WO_3 、 CeO_2 などの単一の無機酸化物や、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 、 Al_2

O_3-CeO_2 、 $\text{TiO}_2-\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{CeO}_2$ などの複合酸化物が挙げられ、これらのうちの1種以上を使用できる。なかでも、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 が好ましく、特に透明性に優れる点で SiO_2 が好ましい。

[0021] 無機酸化物の平均粒子径は、0.3～90nmであることが好ましく、5～60nmであることがより好ましく、6～30nmであることがさらに好ましい。無機酸化物の平均粒子径が0.3nm以上であれば、抗菌剤が硬化型樹脂層12に埋没することなく、十分な抗菌効果を発揮できる。一方、無機酸化物の平均粒子径が90nm以下であれば、平均粒子径が抗菌剤100nm以下の抗菌剤を製造しやすいので、抗菌剤が硬化型樹脂層12から脱着しにくい。

無機酸化物の平均粒子径は、上述した抗菌剤の平均粒子径と同様の方法で測定される値である。

[0022] 抗菌性金属成分としては、無機抗菌剤として使用される抗菌性金属成分を使用でき、具体的には、銀、銅、亜鉛、鉛、錫、ビスマス、カドミウム、クロム、水銀、ニッケル、コバルトなどが挙げられ、これらのうちの1種以上を使用できる。なかでも、銀、銅、亜鉛は、抗菌性に加えて防臭性、防黴性、防藻性を有し、取扱い性にも優れるので、抗菌性金属成分として好適である。これら抗菌性金属成分は、上述の無機酸化物に担持していることが抗菌性の発現のし易さの点より好ましい。

[0023] 抗菌剤中、すなわち、抗菌性金属成分を担持させた無機酸化物中の抗菌性金属成分の含有量、すなわち、抗菌性金属成分の担持率は、抗菌剤の総質量に対して0.001質量%以上であることが好ましく、0.001～10質量%であることがより好ましく、0.05～5質量%であることがさらに好ましい。抗菌性金属成分の含有量が0.001質量%以上であれば、十分な抗菌効果が得られやすくなる。

[0024] 無機酸化物に抗菌性金属成分を担持させる方法としては特に制限されないが、例えば無機酸化物の表面に無機化合物を付着させて負の電荷を有するコ

ロイド粒子を製造し、このコロイド粒子に抗菌性金属成分を付着させることにより、無機酸化物に抗菌性金属成分が担持した抗菌剤が得られる。すなわち、本発明の1つの態様において、「無機酸化物に抗菌性金属成分を担持させる」とは、負の電荷を有するようにコロイド処理された無機酸化物の表面に、前述の抗菌性金属成分を付着させることを意味する。

[0025] 無機酸化物としては、負の電荷を有するものであれば特に制限されないが、例えば、 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ などが挙げられ、これらのうちの1種以上を使用できる。なかでも、 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ が好ましい。

$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ のなかでも、特に質量比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) が $1/1 \sim 5/1$ である $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ が好ましい。質量比が上記範囲内であれば、抗菌性金属成分をコロイド処理された無機酸化物に十分に付着させることができるため好ましい。

[0026] 抗菌性金属成分の含有量は、無機酸化物 100 質量部に対して 0.1 ~ 100 質量部であることが好ましく、1 ~ 30 質量部であることがより好ましい。抗菌性金属成分の含有量が 0.1 質量部以上であれば、十分な抗菌活性が得られる。一方、抗菌性金属成分の含有量が 100 質量部を超えても抗菌活性は頭打ちとなる。よって、製造コストを考慮すると、抗菌性金属成分の含有量は 100 質量部以下が好ましい。

[0027] 担体として用いられる無機酸化物においては、0.1 ~ 1.0 nm 程度の細孔（ポラス）を多数含有する多孔質構造を有するもの（例えば、ゼオライト等）が良く知られている。しかしながら、このような多孔質構造を有する無機酸化物に抗菌性金属成分を担持させた場合、これら担持成分が、無機酸化物の表面だけでなく、多孔質の内部にも付着してしまい、その結果、抗菌性金属成分と菌との接触率が低下して抗菌効果が低下するため、抗菌効果の発現のためには多量の抗菌性金属成分が必要になる。また、ゼオライトは経時の変色や不透明性が高いという問題が知られており抗菌性透明フィルムへの適応には適さない。係る課題に対し、本発明の抗菌性透明フィルムは、抗菌性金属成分が、無機酸化物の表面に選択的に付着するように前記無機酸

化物を処理することにより、担持させた抗菌性金属成分の表面露出率が上がり、より少ない抗菌性金属成分量にて十分な抗菌効果が得られる。

[0028] 以下、無機化合物として $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ を採用した場合を例に挙げて、抗菌剤の製造方法の一例について、具体的に説明する。

まず、 SiO_2 などの無機酸化物の粒子を水に懸濁する。懸濁液中の無機酸化物の濃度は本発明の効果を有する限り特に制限されないが、懸濁液の総質量に対して、1～20質量％程度である。次に、懸濁液のpHが10～11となるように、懸濁液にアルカリ水溶液（水酸化ナトリウム水溶液など）を加えて調整する。懸濁液のpHが10～11となるように調整することにより、無機酸化物の表面の一部が溶けて前述の無機酸化物との反応性が高まる。次に、必要に応じてpH調整した後の懸濁液を60～98℃程度に加熱する。

次いで、懸濁液に所定量のアルミン酸ナトリウム水溶液と所定量の水ガラスを同時に攪拌しながら添加し、60～98℃で0.5～5時間加熱熟成して、無機酸化物の表面に $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 水和物を付着させる。その後、陽イオン交換樹脂などを使用して脱アルカリ処理を行ってアルカリを除去し、負の電荷を有するようにコロイド処理された無機酸化物（以下、「コロイド粒子状の無機酸化物」と言うこともある）を得る。

別途、抗菌性金属成分をアンモニア水に溶解して抗菌性金属成分の $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 等のアンミン錯塩水溶液を調製し、先に得られたコロイド粒子状の無機酸化物に攪拌しながら添加して、コロイド粒子状の無機酸化物に抗菌性金属成分を付着させ、無機酸化物に抗菌性金属成分が担持した抗菌剤を含む懸濁液を得る。その後、必要に応じてシランカップリング剤等を添加し、加熱熟成させてもよい。

こうして得られた抗菌剤の懸濁液、または加熱熟成後の抗菌剤の懸濁液を噴霧乾燥、焼成して、粒子状の抗菌剤を得る。

[0029] 硬化型樹脂層12中の抗菌剤の含有量は、硬化型樹脂層形成用組成物の固

形分の総質量中、0.05～20質量%であることが好ましく、0.1～10質量%であることがより好ましく、0.2～5質量%であることがさらに好ましい。抗菌剤の含有量が0.05質量%以上であれば、十分な抗菌効果を得られる。一方、抗菌剤の含有量が20質量%を超えると、得られる抗菌性透明フィルムの透明性が低下したり、硬化型樹脂層12が黄変したりしやすくなる傾向にある。

[0030] なお、詳しくは後述するが、硬化型樹脂層12には、抗菌剤およびバインダー樹脂以外の成分（その他の成分）が含まれていてもよい。しかし、硬化型樹脂層12がその他の成分としてフッ素系防汚剤などの反応性フッ素剤を含む場合、時間の経過とともに反応性フッ素剤が硬化型樹脂層12の表面にブリードアウトするため、抗菌剤の作用が妨げられる可能性がある。よって、硬化型樹脂層12が反応性フッ素剤を含む場合、抗菌剤の含有量を多めにするのが好ましい。例えば硬化型樹脂層形成用組成物が反応性フッ素剤を、前記硬化型樹脂層形成用組成物の総質量に対して、0.1質量%含む場合、硬化型樹脂層形成用組成物中の抗菌剤の含有量は、硬化型樹脂層形成用組成物の固形分の総質量に対して、0.4質量%以上であることが好ましい。抗菌剤の含有量が0.4質量%以上であれば、反応性フッ素剤が硬化型樹脂層12の表面にブリードアウトしても抗菌効果を十分に発揮できる。また、硬化型樹脂層形成用組成物が反応性フッ素剤を0.1質量%含む場合の抗菌剤の含有量は、上述した透明性の低下や黄変防止の観点から20質量%以下が好ましい。

[0031] （バインダー樹脂）

硬化型樹脂層12に用いるバインダー樹脂は、少なくとも硬化型樹脂を含む。硬化型樹脂としては、熱硬化型樹脂、活性エネルギー線硬化型樹脂等が挙げられる。

熱硬化型樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、珪素樹脂、ポリシロキサン樹脂等

が挙げられる。

[0032] 活性エネルギー線硬化型樹脂としては、多官能（メタ）アクリルモノマーを重合させて得られる重合体が好ましい。かかる重合体は、架橋構造を有する硬質のアクリル系重合体であることから、表面硬度、透明性、耐擦傷性等に優れる。

[0033] 「多官能」とは、その構造中に重合性不飽和基を2つ以上有することを意味し、「（メタ）アクリルモノマー」は、重合性不飽和基として少なくとも（メタ）アクリロイル基を有する化合物である。「（メタ）アクリロイル基」は、アクリロイル基またはメタクリロイル基であることを示す。

多官能（メタ）アクリルモノマーとしては、例えば、下記のモノマーが挙げられる。

ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（質量平均分子量600）ジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（質量平均分子量400）ジ（メタ）アクリレート等の2官能（メタ）アクリレート；

ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ（メタ）アクリレート、ポリエーテルトリ（メタ）アクリレート、グリセリンプロポキシトリ（メタ）アクリレート等の3官能（メタ）アクリレート；

ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート等の4官能（メタ）アクリレート；

ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリト

ールモノヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の5官能以上の（メタ）アクリレート等。

これらの多官能（メタ）アクリルモノマーは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0034] 前記多官能（メタ）アクリルモノマーは、4官能以上の（メタ）アクリルモノマー（好ましくは5官能以上の（メタ）アクリルモノマー）を主成分とし、2～3官能（メタ）アクリルモノマーを副成分とするものであることが好ましい。すなわち、4官能以上の（メタ）アクリルモノマーの割合は、多官能（メタ）アクリルモノマーの総質量に対して、50質量%以上95質量%未満が好ましく、60質量%以上90質量%未満がより好ましい。また、2～3官能（メタ）アクリルモノマーの割合は、多官能（メタ）アクリルモノマーの総質量に対して、5質量%以上50質量%未満が好ましく、10質量%以上40質量%未満がより好ましい。

これらのうち、4官能以上の（メタ）アクリルモノマーは硬化樹脂層の硬度の向上に寄与し、2～3官能（メタ）アクリルモノマーは硬化樹脂層の柔軟性の向上に寄与する。そのため、バインダー樹脂として、前記4官能以上の（メタ）アクリルモノマーを、多官能（メタ）アクリルモノマーの総質量に対して50質量%以上95質量%未満含有し、前記2～3官能（メタ）アクリルモノマーを、多官能（メタ）アクリルモノマーの総質量に対して5質量%以上50質量%未満含む場合、得られる硬化型樹脂層12が、高い硬度と適度な柔軟性を有し、耐擦傷性に優れるものとなり、詳しくは後述するが、硬化型樹脂層12をハードコート層とすることができる。

このうち、透明性、耐久性の観点から、硬化性樹脂層としては活性エネルギー線硬化性の「（メタ）アクリルモノマー」を重合させて得られる重合体であることが好ましい。

[0035] 硬化型樹脂層12中の硬化型樹脂の含有量は、硬化型樹脂層形成用組成物の固形分の総質量に対して、30～98質量%であることが好ましく、50～95質量%であることがより好ましい。硬化型樹脂の含有量が30質量%

以上であれば、硬化型樹脂層 1 2 をハードコート層とする場合、十分なハードコート性能が得られやすい。一方、硬化型樹脂の含有量が 9 8 質量%以下であれば、光重合開始剤やレベリング剤等の助剤を任意成分として添加でき、硬化不良が生じにくく、プラスチック基材 1 1 への前記硬化型樹脂層形成用組成物の塗工適性を維持しやすいため好ましい。

[0036] バインダー樹脂は、前述の硬化型樹脂のみから構成されるものでもよいし、他の樹脂を含むものでもよい。詳しくは後述するが、硬化型樹脂層 1 2 を反射防止層とする場合は、他の樹脂としてシリコン化合物や、含フッ素樹脂を含むことが好ましい。特にシリコン化合物を含めば、屈折率の低い硬化型樹脂層 1 2 が得られる。

シリコン化合物としては、例えば、アルキレン基（エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等。）、シクロアルキレン基（シクロヘキシレン基等。）、アリーレン基（フェニレン基等。）、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等。）、シクロアルキル基（シクロヘキシル基等。）、アルケニル基（ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等。）、アラルキル基（フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等。）等を有するオルガノポリシロキサンが挙げられる。

[0037] （その他の成分）

前記硬化型樹脂層形成用組成物は、その硬化を促進させるために、前記多官能（メタ）アクリルモノマーおよび抗菌剤とともに、光重合開始剤を含有することが好ましい。

光重合開始剤としては、公知のものが使用でき、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-*n*-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトフェノン、ジメチルアミノアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルア

セトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2-(ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、ベンゾフェノン、p-フェニルベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、プロピオフェノン、ジクロロベンゾフェノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、アセトフェノンジメチルケタール、p-ジメチルアミン安息香酸エステルなどが挙げられる。これら光重合開始剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

光重合開始剤の配合量は、硬化型樹脂層形成用組成物の固形分の総質量に対して、0.5～10質量%が好ましく、2～8質量%がより好ましい。0.5質量%以上であると樹脂の硬化不良が生じにくい。10質量%を超えて配合しても、配合量に見合った硬化促進効果は得られず、コストも高くなる。また、硬化物中に残留して黄変やブリードアウトなどの原因となるおそれがある。

[0038] また、光重合開始剤に加えて、光増感剤をさらに含有することもできる。光増感剤としては、たとえば、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン等が挙げられる。

[0039] 硬化型樹脂層形成用組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、上記以外の他の成分を含有してもよい。例えば、硬化型樹脂層に抗菌性以外の他の機能（防汚性、帯電防止性、紫外線遮蔽性等）を付与するために用いられている公知の添加剤を含有させることができる。このような添加剤としては、例えば反応性フッ素剤（例えば、防汚性を付与するためのフッ素系防汚剤や、指すべり性を付与するためのフッ素系滑剤）；塗工適性を

向上させるためのレベリング剤；帯電防止性能を付与するための金属酸化物微粒子（抗菌剤を除く。）、帯電防止樹脂、導電性高分子；紫外線遮蔽性を付与するための金属酸化物微粒子（例えば酸化チタンなど。ただし、抗菌剤を除く。）、紫外線吸収剤；光安定化剤等が挙げられる。

また、上述した抗菌剤は粒子状であるが、オイル状の有機系抗菌剤を上述した抗菌剤と併用してもよい。

[0040] また、硬化型樹脂層 1 2 を反射防止層とする場合、硬化型樹脂層形成用組成物は、屈折率を低下させるためのバルーン（中空）構造を有する粒子を含むことが好ましい。

バルーン粒子の材質としては、スチレン-アクリル樹脂などの有機系、シリカなどの無機系など特に限定はされないが、透明性及び空隙を保つための強度の観点から、シリカが特に好ましい。

中空シリカの平均粒子径は、5～180 nm が好ましく、30～100 nm がより好ましい。中空シリカの平均粒子径が5 nm 以上であれば、硬化型樹脂層 1 2 の屈折率を低くしやすい。中空シリカの平均粒子径が180 nm 以下であれば、前記中空シリカを硬化型樹脂層 1 2 に密に充填することができる。なお、前記平均粒子径は、前述の抗菌剤の平均粒子径と同じく、透過型電子顕微鏡もしくは走査型電子顕微鏡の観察像により測定される値である。

また、中空シリカは、中空部分が多いほど屈折率を低下させやすいことから、平均粒子径に比べて外殻の厚みが薄いものが好ましい。ここで、内部に空隙を有する中空シリカの外殻は、透過型電子顕微鏡（TEM）により観察することができる。また、中空部分も透過型電子顕微鏡により観察することができる。本発明の1つの態様において、前記硬化型樹脂層 1 2 中に中空シリカを含む場合、前記硬化型樹脂層 1 2 の屈折率を低下させるためには、中空シリカのかさ密度は0.01～0.15 g/ml であることが好ましい。

[0041] 硬化型樹脂層 1 2 が無機系ケイ素含有化合物を含有する場合、その含有量は、硬化型樹脂層形成用組成物の固形分の総質量に対して、20～80質量

%であることが好ましく、30～70質量%であることがより好ましい。無機系ケイ素含有化合物の含有量が20質量%以上であれば、硬化型樹脂層12の屈折率が十分に低くなり、高い光透過率が得られやすい。一方、無機系ケイ素含有化合物の含有量が80質量%以下であれば、硬化型樹脂層12中のバインダー樹脂が不足することを抑制しやすい。

[0042] 硬化型樹脂層形成用組成物は、溶剤を含有してもよい。

溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、*n*-ヘキサン、*n*-ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、メチルブチルケトン、エチルブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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、*N*-メチル-2-ピロリドンなどが使用される。これらは1種以上を単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

特に、塗工ムラを軽減できることから、蒸発速度の異なる2種以上の溶剤を併用することが好ましい。例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルから選ばれる少なくとも2種を混合して使用することが好ましい。

[0043] (硬化型樹脂層の機能)

硬化型樹脂層12は、バインダー樹脂の配合組成によってハードコート層としたり、反射防止層としたりできる。

硬化型樹脂層12がハードコート層の場合、硬化型樹脂層12の厚みは、1～10 μ mが好ましく、2～8 μ mがより好ましい。硬化型樹脂層12の厚みが1 μ m以上であれば、十分なハードコート性能が得られやすい。硬化型樹脂層12の厚みが10 μ m以下であれば、カール制御が容易になり、プラスチック基材11との密着性や透明性等がより良好になる。ここで、「カール」とは、硬化樹脂層の硬化収縮に起因した抗菌性透明フィルムの「反り」のことを意味する。また硬化型樹脂層12の厚みは、ダイヤルゲージを用

いて測定し抗菌性透明フィルムの厚みからプラスチック基材の厚みを差し引いた値のことを指す。

また、硬化型樹脂層 12 の屈折率は、1.40～2.00 が好ましく、1.45～1.80 がより好ましい。硬化型樹脂層 12 の屈折率が上記範囲内であれば、光の反射を制御しやすくなる。

硬化型樹脂層 12 がハードコート層の場合、図 1 に示す抗菌性透明フィルム 10 はハードコートフィルムとして用いることができる。

[0044] 一方、硬化型樹脂層 12 が反射防止層の場合、硬化型樹脂層 12 の厚みは、抗菌剤の平均粒子径よりも大きいことが好ましく、50～150 nm が好ましく、60～140 nm がより好ましく、80～120 nm が特に好ましい。硬化型樹脂層 12 の厚みが 50 nm 以上であれば、光の干渉による反射防止効果が得られやすい。硬化型樹脂層 12 の厚みが 150 nm 以下であれば、プラスチック基材 11 との密着性がより良好になる。

また、硬化型樹脂層 12 の屈折率は、1.25～1.45 が好ましく、1.30～1.40 がより好ましい。硬化型樹脂層 12 の屈折率が上記範囲内であれば、光の反射を制御しやすくなる。

硬化型樹脂層 12 が反射防止層の場合、図 1 に示す抗菌性透明フィルム 10 は反射防止フィルムとして用いることができる。

[0045] <物性>

抗菌性透明フィルム 10 の硬化型樹脂層 12 側の表面（抗菌性透明フィルムの表面）の J I S B 0 6 0 1 - 1 9 8 2 に準拠して測定した算術平均粗さ（ R_a ）（以下、「 R_{a1} 」と言うこともある）は、0.1 μm 未満であり、0.05 μm 以下であることが好ましい。抗菌性透明フィルム 10 の表面の R_a が 0.1 μm 未満であれば、透明性が向上する。抗菌性透明フィルム 10 の表面の R_a の下限値については本発明の効果を有する限り特に制限されないが、0.001 μm 以上であることが好ましい。

また、本発明の別の態様において、抗菌性透明フィルム 10 の硬化型樹脂層 12 側の表面（抗菌性透明フィルムの表面）の A S M E B 4 6 . 1 2 に

準拠して測定した算術平均粗さ（以下、「 Ra_2 」ということもある）が、 $0.1\mu m$ 未満であることが好ましく、 $0.05\mu m$ 以下であることがより好ましく、 $0.03\mu m$ 未満であることが特に好ましい。

また、本発明のその他の態様において、抗菌性透明フィルム10の硬化型樹脂層12側の表面（抗菌性透明フィルムの表面）のJIS B0601-1994に準拠して測定した算術平均粗さ（以下、「 Ra_3 」ということもある）が、 $0.1\mu m$ 未満であることが好ましい。

[0046] < Ra の測定>

抗菌性透明フィルムの硬化型樹脂層側の表面の算術平均粗さ（ $Ra_1 \sim Ra_3$ ）は、以下に示す測定方法によって測定することができる。

< Ra_1 の測定方法>

頂角90度、半径 $2\mu m$ の端子を有する万能表面形状測定機（小坂研究所社製、「MODEL SE-3C」）を用いて、JIS B0601-1982に準拠して、抗菌性透明フィルムの硬化型樹脂層側の表面の Ra_1 を測定することができる。

< Ra_2 の測定方法>

ASME B46.12に準拠した、曲率半径： $8nm$ 、バネ定数： $42N/m$ 、共振周波数： $320kHz$ 、材質：単結晶Siの端子を有する走査プローブ顕微鏡を用いて、測定エリアを $10\mu m \times 10\mu m$ として画像の取り込みを行い、得られた画像について処理を行って得られたフィルム表面の Ra_2 を算出することができる。またプローブとしては、Si単結晶プローブを使用することが好ましい。

前記画像処理は、前記走査プローブ顕微鏡に接続された画像処理手段によって実現されてもよい。また、前記画像処理手段はメモリ及び中央演算装置（CPU）を備えるものであってもよい。

具体的には、走査プローブ顕微鏡（Veeco社製Nanoscope IIV及びNanoscope IIIa）を用い、プローブとしてSi単結晶プローブを使用し、測定モードをTappingモードとして、測定エ

リアを $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ として画像の取り込みを行う。得られた画像について、前記走査プローブ顕微鏡に付属の解析ソフトウェアを用いて、うねりを除去するための画像処理として *Flatten* 処理（0次）を1回、及び *Plane fit* 処理（XY）を1回行った後、表面粗さを算出することが好ましい。

< Ra_3 の測定方法 >

直径 $0.9\mu\text{m}$ のレーザー光（波長 685nm ）の測定用光源を有する超深度形状測定顕微鏡（キーエンス社製、「VK-8500」）を用いて、JIS B0601-1994に準拠して、抗菌性透明フィルムの硬化型樹脂層側の表面の Ra_3 を測定することができる。

[0047] 抗菌性透明フィルム10の硬化型樹脂層12側の表面の前述の算術表面粗さは、例えば硬化型樹脂層12に含まれる抗菌剤の平均粒子径や添加量によって調整できる。具体的には、抗菌剤の平均粒子径が大きくなるほど、また抗菌剤の添加量が多くなるほど、前述の算術表面粗さ（ Ra_1 、 Ra_2 又は Ra_3 ）は大きくなる傾向にあり、抗菌剤の平均粒子径が小さくなるほど、また抗菌剤の添加量が少なくなるほど、 $Ra_1 \sim Ra_3$ は小さくなる傾向にある。

[0048] また、抗菌性透明フィルム10のJIS K7136に基づいて測定されるヘイズ値は2%以下であることが好ましく、全光線透過率は90%以上であることが好ましい。また、前記ヘイズ値は、0.1~2%であることが好ましく、0.3~1.5%であることがより好ましい。また、前記全光線透過率は、90~97%であることが好ましく、91~95%であることがより好ましい。抗菌性透明フィルムのヘイズ値および全光線透過率が上記範囲内であれば、抗菌性透明フィルム10を光学用途として好適に用いることができる。

[0049] ヘイズ値はJIS K7136に基づいて測定される値であり、全光線透過率はJIS K7361に基づいて測定される値である。CIEの標準の光D65を光源として試験片を通過する透過光のうち、散乱によって、入射光から 0.044rad （2.5度）以上反れた透過光の百分率を意味して

いる。

抗菌性透明フィルム 10 のヘイズ値や全光線透過率は、プラスチック基材 11 を構成する樹脂の種類や、硬化型樹脂層 12 を構成するバインダー樹脂の種類、および抗菌性透明フィルム 10 の表面の Ra によって調整できる。

[0050] <抗菌性透明フィルムの製造方法>

抗菌性透明フィルム 10 は、例えば以下のようにして製造できる。

まず、抗菌剤、バインダー樹脂、および必要に応じてその他の成分を混合し、硬化型樹脂層形成用組成物を調製する。上述したように、硬化型樹脂層 12 がハードコート層の場合、硬化型樹脂層形成用組成物はハードコート層形成用組成物であり、硬化型樹脂層 12 が反射防止層の場合、硬化型樹脂層形成用組成物は反射防止層形成用組成物である。

ついで、プラスチック基材 11 に硬化型樹脂層形成用組成物を塗工し、塗膜を乾燥および硬化させることで、プラスチック基材 11 に硬化型樹脂層 12 が形成された抗菌性透明フィルム 10 が得られる。

[0051] 硬化型樹脂層形成用組成物の塗工方法としては、例えば、ブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、バーコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、ロッドブレードコーター、リップコーター、ダイコーター、カーテンコーター、印刷機等を用いた方法が挙げられる。

硬化型樹脂層形成用組成物の塗工量は、形成する硬化型樹脂層 12 の厚みに応じて設定される。

[0052] 塗膜は、バインダー樹脂が活性エネルギー線硬化型樹脂である場合は、活性エネルギー線の照射によって硬化させることができ、バインダー樹脂が熱硬化型樹脂である場合は、加熱炉や赤外線ランプ等を用いて加熱することによって硬化させることができる。

活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、可視光線、 γ 線等の電離性放射線などが挙げられ、中でも、汎用性の点から、紫外線が好ましい。紫外線の光源としては、例えば、高圧水銀灯、低圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク、キセノンアーク、無電極紫外線ランプ

等を使用できる。

電子線としては、例えば、コックロフトワルト型、バンデクラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミترون型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される電子線を使用できる。

活性エネルギー線の照射による硬化は、窒素等の不活性ガス存在下で行うことが好ましい。また、前記活性エネルギー線の照射量は $50 \sim 2000 \text{ mJ/cm}^2$ が好ましく、 $100 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$ がより好ましい。

硬化は、１段階で行ってもよく、予備硬化工程と本硬化工程の２段階に分けて行ってもよい。

[0053] <作用効果>

以上説明した本実施形態例の抗菌性透明フィルム１０は、その最表層に抗菌剤を含む硬化型樹脂層１２が設けられている。しかも、本発明の抗菌性透明フィルム１０は、硬化型樹脂層側の表面の R_a と抗菌剤の平均粒子径の両方を小さくすることにより、具体的には硬化型樹脂層表面の前述の算術平均粗さ（ R_{a1} 、 R_{a2} 、又は R_{a3} ）を $0.1 \mu\text{m}$ 未満とし、かつ平均粒子径が $0.5 \sim 100 \text{ nm}$ である抗菌剤を含有することにより、高い透明性を有するとともに、抗菌剤が硬化型樹脂層中に埋没することなく、十分な抗菌効果を発揮できる。

よって、本発明の抗菌性透明フィルム１０は、抗菌効果を充分に発揮でき、かつ透明性に優れる。

[0054] 特に、抗菌剤として抗菌性金属成分を担持させたものを用いることにより、少量で、例えば、硬化型樹脂層中に $0.05 \sim 20$ 質量％含むことにより、優れた抗菌効果を発現できるので、抗菌性透明フィルム１０の透明性が低下せず、更に硬化型樹脂層１２が黄変しにくいため好ましい。

[0055] <用途>

抗菌性透明フィルム１０は、例えば、硬化型樹脂層１２がハードコート層である場合はハードコートフィルムとして用いることができ、硬化型樹脂層１２が反射防止層である場合は反射防止フィルムとして用いることができる。

。

[0056] <他の実施形態例>

本発明の抗菌性透明フィルムは図1に示すものに限定されない。例えば、図2に示すように、硬化型樹脂層12上に他の層13が積層された構成を有していてもよい。ここで、他の層13は、その全部もしくは一部が抗菌性透明フィルム10の使用中の摩耗や、後工程のエッチング等の処理によって取り除かれるまたは取り除くことが可能な層である。抗菌性透明フィルム10の使用、または使用前に他の層13の全部もしくは一部が取り除かれることで、硬化型樹脂層12が露出し、抗菌効果を発揮できる。ただし、抗菌性透明フィルム10の使用開始時から抗菌効果を得るには、硬化型樹脂層は図1に示すように最表層に設けられていることが好ましい。

硬化型樹脂層12上に他の層13を積層させる場合、他の層13を形成する材料としては本発明の効果を有する限り特に制限されないが、例えば、上述したバインダー樹脂やエッチング液によってエッチング処理が可能な銅等の金属材料が挙げられる。また、他の層13には、抗菌剤が含まれている必要はない。

また、他の層13の厚みは本発明の効果を有する限り特に制限されないが、0.1～30 μ mであることが好ましく、0.3～3 μ mであることがより好ましい。

[0057] また、抗菌性透明フィルム10は、図3に示すように、プラスチック基材11と硬化型樹脂層12との間に、易接着層14が設けられていてもよい。

[0058] また、図1に示す抗菌性透明フィルム10の硬化型樹脂層12は1層で構成されているが、例えば図4に示す抗菌性透明フィルム10のように、硬化型樹脂層12は2層で構成されていてもよいし、3層以上で構成されていてもよい。

なお、図4に示す抗菌性透明フィルム10の硬化型樹脂層12は、下層（プラスチック基材11と接する層）がハードコート層12aであり、上層（最表層に位置する層）が反射防止層12bである。

[0059] 硬化型樹脂層 1 2 が 2 層以上で構成されている場合は、少なくとも最表層に位置する層に抗菌剤が含まれるものとする。また、硬化型樹脂層 1 2 が 2 層以上で構成されている場合は、各層中の抗菌剤の含有量の合計が、各層を形成する全ての固形成分の含有量の合計を 100 質量%としたときに（すなわち、各層を構成する硬化型樹脂層形成用組成物の固形分の合計 100 質量%中）、0.05～20 質量%であることが好ましく、0.1～10 質量%であることがより好ましく、0.2～5 質量%であることがさらに好ましい。抗菌剤の含有量が 0.05 質量%以上であれば、十分な抗菌効果が得られる。一方、抗菌剤の含有量が 20 質量%を超えると、得られる抗菌性透明フィルムの透明性が低下したり、硬化型樹脂層 1 2 が黄変したりしやすくなる傾向にある。樹脂層 1 2 が反応性フッ素剤を含む場合、各層中の抗菌剤の含有量の合計が、各層を形成する全ての固形成分の含有量の合計を 100 質量%（ただし、反応性フッ素剤を 0.1 質量%含む）としたときに、0.4 質量%以上であることが好ましい。

[0060] 硬化型樹脂層 1 2 が 2 層以上で構成されている場合、各層は同じ種類の硬化型樹脂層形成用組成物より形成された層であってもよいし、異なる種類の硬化型樹脂層形成用組成物より形成された層であってもよいが、硬化型樹脂層 1 2 は少なくともハードコート層を含むことが好ましい。硬化型樹脂層 1 2 が少なくともハードコート層を含んでいれば、抗菌性透明フィルム 10 をハードコートフィルムとして使用できる。

また、例えば図 4 に示すように、硬化型樹脂層 1 2 がハードコート層 1 2 a と反射防止層 1 2 b とで構成されていれば、ハードコートフィルムと反射防止フィルムの両方の機能を兼ね備えた抗菌性透明フィルム 10 が得られる。なお、硬化型樹脂層 1 2 がハードコート層 1 2 a と反射防止層 1 2 b を含む場合、反射防止層 1 2 b が最表層側となることが好ましい。すなわち、硬化型樹脂層 1 2 がハードコート層 1 2 a と、反射防止層 1 2 b を含む場合、ハードコート層 1 2 a の上に、反射防止層 1 2 b が積層されていることが好ましい。

[0061] また、図 1 ～ 4 に示す抗菌性透明フィルム 10 は、プラスチック基材 11 の片面に硬化型樹脂層 12 が形成されているが、例えば図 5 に示すように、プラスチック基材 11 の両面に硬化型樹脂層 12 が形成されていてもよい。

[0062] [抗菌性粘着シート]

図 6 は、本発明の一実施形態例である抗菌性粘着シートの構成を示す断面図である。

この例の抗菌性粘着シート 20 は、図 1 に示す抗菌性透明フィルム 10 のプラスチック基材 11 側の表面に粘着層 21 および剥離シート 22 がこの順で設けられている。すなわち、本発明の 1 つの態様において、抗菌性粘着シートは、プラスチック基材と、硬化型樹脂層と、粘着層と、剥離シートとを含み、前記剥離シートの上に、前記粘着層が積層され、前記粘着層の上に、前記プラスチック基材が積層され、前記プラスチック基材の上に前記硬化型樹脂層が積層され、前記硬化型樹脂層は抗菌剤を含み、前記抗菌剤が 0.5 ～ 100 nm の平均粒子径を有し、かつ前記硬化型樹脂層表面の算術平均粗さ (Ra_1 、 Ra_2 、又は Ra_3) が 0.1 μm 未満であることを特徴とする。

[0063] <粘着層>

粘着層 21 は、抗菌性透明フィルム 10 を被着体に貼着するための層である。

粘着層 21 を構成する粘着剤としては、例えば、天然ゴム系粘着剤、合成ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤、ウレタン系粘着剤、シリコーン系粘着剤などが使用される。また、溶剤系、エマルジョン系、水系のいずれであってもよい。なかでも光学系用途に使用する場合は透明度、耐候性、耐久性、コスト等の観点からアクリル溶剤系の粘着剤が特に好ましい。

粘着剤には、必要に応じて他の助剤が添加されてもよい。他の助剤としては、増粘剤、pH 調整剤、タッキファイヤ、バインダ、架橋剤、粘着性微粒子、消泡剤、防腐防黴剤、顔料、無機充填剤、安定剤、濡れ剤、湿潤剤などが挙げられる。

粘着層 21 の厚みは、3 ～ 500 μm の範囲で調整することができる。こ

ここで、粘着層 2 1 の厚みとは、剥離シート 2 2 と粘着層 2 1 の界面から、粘着層 2 1 とプラスチック基材 1 1 の界面までの厚みのことを意味する。粘着層 2 1 の厚みは、抗菌性透明シート 2 1 の態様に応じて、 $3 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲で調整することが好ましい。また、前記厚みは、 $4 \sim 300 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $5 \sim 150 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。粘着層 2 1 の厚みが $3 \mu\text{m}$ 未満であると、膜厚をコントロールすることが難しく、ムラになりやすい。一方、粘着層 2 1 の厚みが $500 \mu\text{m}$ を超えると、乾燥や硬化などの製造工程で不具合が生じることがある。また、打ち抜きなどの後加工で糊のはみ出しなどの不具合が生じることもある。

[0064] <剥離シート>

剥離シート 2 2 としては、例えば、剥離シート用基材と、剥離シート用基材の粘着層 2 1 側に設けられた剥離剤層とを有するものが挙げられる。

剥離シート用基材としては、例えば、上質紙、グラシン紙などの紙類、ポリエチレンテレフタレートフィルムやポリプロピレンフィルムなどのプラスチックフィルム類などが挙げられる。

剥離剤層を構成する剥離剤としては、例えば、汎用の付加型もしくは縮合型のシリコーン系剥離剤や長鎖アルキル基含有化合物が用いられる。特に、反応性が高い付加型シリコーン系剥離剤が好ましく用いられる。

剥離シート 2 2 の厚みは、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0065] <抗菌性粘着シートの製造方法>

抗菌性粘着シート 2 0 は、例えば、抗菌性透明フィルム 1 0 のプラスチック基材 1 1 側の表面（以下、この表面を「抗菌性透明フィルムの裏面」ともいう。）に粘着剤を塗工して粘着層 2 1 を形成し、前記粘着層 2 1 上に剥離シート 2 2 を貼着することで得られる。あるいは、剥離シート 2 2 上に粘着剤を塗工して粘着層 2 1 を形成し、前記粘着層 2 1 と抗菌性透明フィルム 1 0 の裏面とを貼着して抗菌性粘着シート 2 0 を得る方法によって製造してもよい。

粘着剤の塗工方法としては、抗菌性透明フィルムの製造方法の説明におい

て先に例示した各種塗工方法が挙げられる。

[0066] ＜使用方法＞

抗菌性透明フィルム 10 を使用する際は、抗菌性粘着シート 20 の剥離シート 22 を剥がして粘着層 21 を露出させ、前記粘着層 21 を被着体（例えばディスプレイやタッチパネルなどの表面）に貼着する。

[0067] ＜作用効果＞

以上説明した本実施形態例の抗菌性粘着シート 20 は、本発明の抗菌性透明フィルム 10 のプラスチック基材 11 側の表面に粘着層 21 が設けられているので、本発明の抗菌性透明フィルム 10 を被着体に貼着できる。

また、図 6 に示す抗菌性粘着シート 20 は粘着層 21 上に剥離シート 22 が設けられているので、抗菌性透明フィルム 10 を使用する前までは、ロール状に巻くなどして保存および搬送することが可能である。

[0068] 本発明の抗菌性透明フィルム、及び抗菌性粘着シートは、少なくとも J I S Z 2 8 0 1 の表 1 に指定される大腸菌 (*Escherichia coli*) 及び黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*) の菌株に対して抗菌活性を有する。ここで、「抗菌活性」とは、J I S Z 2 8 0 1 に基づいて測定した抗菌活性値が、2.0 以上であることを意味する。即ち無加工品の 24 時間培養後の菌数を抗菌加工品の 24 時間培養後の菌数で除した数の対数値として定義される抗菌活性値が、前述の何れの菌に対しても 2.0 以上（99% 以上の死滅率）であることを意味する。

[0069] ＜他の実施形態例＞

本発明の抗菌性粘着シートは図 6 に示すものに限定されない。例えば、図 7 に示すように、プラスチック基材 11 と粘着層 21 との間に、易接着層 23 が設けられていてもよい。

実施例

[0070] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によって限定されない。

[0071] [製造例 1：抗菌剤 A の製造]

シリカA（商品名AEROSIL 300、EVONIK社製、平均粒子径7 nm）1質量部を水90質量部に分散し、シリカの水分散液を得た。これに2質量%の水酸化ナトリウム水溶液を加え、pHを10に調整した。

別途、0.1質量%に希釈した水ガラスと、0.7質量%のアルミン酸ナトリウム水溶液と、0.05質量%硝酸銀水溶液をそれぞれ調製した。

pHを10に調整したシリカの水分散液85.5質量部に、先に調製した水ガラス13質量部と、アルミン酸ナトリウム水溶液1.5質量部を添加して反応させた後、脱アルカリ処理して、シリカアルミナ懸濁液を得た。得られたシリカアルミナ懸濁液100質量部に、先に調製した硝酸銀水溶液30質量部を添加し、シリカに銀が担持された抗菌剤Aを得た。

得られた抗菌剤Aの平均粒子径を以下のようにして測定したところ、10 nmであった。

[0072] <抗菌剤の平均粒子径の測定>

透過型電子顕微鏡を用いて、抗菌剤の粒子画像の最大長（ D_{max} ：粒子画像の輪郭上の2点における最大長さ）と、最大長垂直長（ D_{V-max} ：最大長に平行な2本の直線で粒子画像を挟んだときの、この2本の直線間の最短長さ）を測長し、その相乗平均値（ $D_{max} \times D_{V-max}$ ）^{1/2}を粒子径とした。この方法で100個の抗菌剤について粒子径を測定し、その算術平均値を平均粒子径とした。

[0073] [製造例2：抗菌剤Bの製造]

シリカAの代わりにシリカB（商品名AEROSIL MOX80、EVONIK社製、平均粒子径40 nm）を1質量部用いた以外は、製造例1と同様にして、シリカに銀が担持された抗菌剤Bを得た。

得られた抗菌剤Bの平均粒子径を測定したところ、50 nmであった。

[0074] [製造例3：抗菌剤Cの製造]

シリカAの代わりにシリカC（商品名SIRPMA 70WT%-H01、CIKナノテック社製、平均粒子径700 nm）を1質量部用いた以外は、製造例1と同様にして、シリカに銀が担持された抗菌剤Cを得た。

得られた抗菌剤Cの平均粒子径を測定したところ、800nmであった。

[0075] [実施例1]

＜ハードコート層形成用組成物の調製＞

多官能（メタ）アクリルモノマーとして6官能アクリレート（商品名DPHA、ダイセル・サイテック社製）63.6質量部、ジエチレングリコールジアクリレート（商品名SR230、サートマー社製）27質量部、光重合開始剤（商品名IRGACURE184、BASF社製）5質量部、光安定化剤（商品名TINUVIN152、BASF社製）4質量部、および抗菌剤A（平均粒子径10nm）0.4質量部を、メチルエチルケトン（MEK）およびシクロヘキサノンを1：1で混合した希釈溶剤に固形分が40質量%となるように混合してハードコート層形成用組成物（A）を調製した。

[0076] ＜抗菌性透明フィルムの製造＞

プラスチック基材として、厚さ75μmのPETフィルム（商品名A4300、東洋紡績社製）を用い、前記プラスチック基材上にハードコート層形成用組成物（A）をバー塗工した。その後、80℃で60秒間加熱乾燥し、高圧水銀ランプ紫外線照射機（アイグラフィックス社製）を用いて、160W/cm、ランプ高さ13cm、ベルトスピード10m/分、2passの条件で窒素雰囲気下にて紫外線を照射し、硬化型樹脂層として厚み4μmのハードコート層をプラスチック基材上に硬化形成して、抗菌性透明フィルムを得た。

[0077] [実施例2]

抗菌剤Aの代わりに、抗菌剤B（平均粒子径50nm）を用いた以外は、実施例1と同様にしてハードコート層形成用組成物（B）を調製した。

得られたハードコート層形成用組成物（B）を用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌性透明フィルムを得た。

[0078] [実施例3]

6官能アクリレートの配合量を63.6質量部から63.2質量部に変更し、抗菌剤Aの配合量を0.4質量部から0.8質量部に変更した以外は、

実施例 1 と同様にしてハードコート層形成用組成物 (C) を調製した。

得られたハードコート層形成用組成物 (C) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして抗菌性透明フィルムを得た。

[0079] [実施例 4]

硬化後のハードコート層の厚みが $10\ \mu\text{m}$ となるようにハードコート層形成用組成物 (A) をプラスチック基材に塗工した以外は、実施例 1 と同様にして抗菌性透明フィルムを得た。

[0080] [実施例 5]

<反射防止層形成用組成物の調製>

多官能 (メタ) アクリルモノマーとして 6 官能アクリレート (商品名 D P H A、ダイセル・サイテック社製) 45 質量部、ジエチレングリコールジアクリレート (商品名 S R 2 3 0、サートマー社製) 5 質量部、シリコーン化合物 (商品名サイラプレーン F M - 0 7 1 1、チッソ社製) 3 質量部、平均粒子径 $60\ \text{nm}$ の中空シリカゾル (日揮触媒化成社製) 38 質量部、光重合開始剤 (商品名 I R G A C U R E 1 8 4、B A S F 社製) 4 質量部、光安定化剤 (商品名 T I N U V I N 1 5 2、B A S F 社製) 4 質量部、および抗菌剤 A (平均粒子径 $10\ \text{nm}$) 0.4 質量部を、メチルイソブチルケトン (M I B K) および n-ブタノールを 1 : 1 で混合した希釈溶剤に固形分が 10 質量% となるように混合して反射防止層形成用組成物 (D) を調製した。

[0081] <抗菌性透明フィルムの製造>

実施例 1 と同様にしてプラスチック基材にハードコート層形成用組成物 (A) をバー塗工し、塗膜を乾燥および硬化させて、プラスチック基材上に厚み $4\ \mu\text{m}$ のハードコート層を形成した。

ついで、ハードコート層上に反射防止層形成用組成物 (D) をバー塗工した。その後、 80°C で 60 秒間加熱乾燥し、高圧水銀ランプ紫外線照射機 (アイグラフィックス社製) を用いて、 $160\ \text{W}/\text{cm}$ 、ランプ高さ $13\ \text{cm}$ 、ベルトスピード $10\ \text{m}/\text{分}$ 、2 p a s s の条件で窒素雰囲気下にて紫外線

を照射し、厚み100nmの反射防止層をハードコート層上に硬化形成して、抗菌性透明フィルムを得た。なお、得られた抗菌性透明フィルムの硬化型樹脂層は、厚み4μmのハードコート層と厚み100nmの反射防止層とからなる2層構成である。

[0082] [実施例6]

6官能アクリレートの配合量を63.6質量部から63.4質量部に変更し、抗菌剤Aの配合量を0.4質量部から0.5質量部に変更し、さらに反応性フッ素剤（商品名メガファックRS-75、DIC社製）0.1質量部を用いた以外は、実施例1と同様にしてハードコート層形成用組成物（E）を調製した。

得られたハードコート層形成用組成物（E）を用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌性透明フィルムを得た。

[0083] [比較例1]

抗菌剤Aの代わりに、抗菌剤C（平均粒子径800nm）を用いた以外は、実施例1と同様にしてハードコート層形成用組成物（F）を調製した。

得られたハードコート層形成用組成物（F）を用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌性透明フィルムを得た。

[0084] [比較例2]

<ハードコート層形成用組成物の調製>

多官能（メタ）アクリルモノマーとして6官能アクリレート（商品名DPHA、ダイセル・サイテック社製）53.6質量部、ジエチレングリコールジアクリレート（商品名SR230、サートマー社製）27質量部、光重合開始剤（商品名IRGACURE184、BASF社製）5質量部、光安定化剤（商品名TINUVIN152、BASF社製）4質量部、シリカ（商品名AZ-204、東ソー・シリカ社製）10質量部、および抗菌剤A0.4質量部を、メチルエチルケトン（MEK）およびシクロヘキサノンを用いた1:1で混合した希釈溶剤に固形分が40質量%となるように混合してハードコート層形成用組成物（G）を調製した。

[0085] <抗菌性透明フィルムの製造>

ハードコート層形成用組成物（A）の代わりに、ハードコート層形成用組成物（G）を用いた以外は、実施例1と同様にしてプラスチック基材にハードコート層形成用組成物（G）をバー塗工し、塗膜を乾燥および硬化させて、プラスチック基材上に厚み4 μm のハードコート層を形成した。

ついで、ハードコート層上に反射防止層形成用組成物（D）をバー塗工した。その後、80℃で60秒間加熱乾燥し、高圧水銀ランプ紫外線照射機（アイグラフィックス社製）を用いて、160W/cm、ランプ高さ13cm、ベルトスピード10m/分、2 passの条件で窒素雰囲気下にて紫外線を照射し、厚み100nmの反射防止層をハードコート層上に硬化形成して、抗菌性透明フィルムを得た。なお、得られた抗菌性透明フィルムの硬化型樹脂層は、厚み4 μm のハードコート層と厚み100nmの反射防止層とからなる2層構成である。

[0086] [測定・評価方法]

各例で得られた抗菌性透明フィルムに対して、以下に示す方法で抗菌性透明フィルムの表面のRaと、抗菌性透明フィルムのヘイズ値および全光線透過率を測定し、鉛筆硬度、耐光性、抗菌活性を評価した。結果を表1に示す。

また、各例の硬化型樹脂層中の抗菌剤の平均粒子径および含有量と、反応性フッ素剤の含有量と、硬化型樹脂層の厚みを表1に示す。なお、表1に示す抗菌剤の含有量は、ハードコート層形成用組成物または反射防止層形成用組成物の固形分100質量%中の量である。また、実施例5および比較例2については、ハードコート層および反射防止層中に含まれる抗菌剤の含有量の合計を表1に示す。

[0087] <Raの測定>

抗菌性透明フィルムの硬化型樹脂層側の表面のRa₁～Ra₃をそれぞれ測定した。結果を表1に示す。

<Ra₁の測定方法>

頂角90度、半径2 μm の端子を有する万能表面形状測定機（小坂研究所社製、「MODEL SE-3C」）を用いて、JIS B0601-1982に準拠して、抗菌性透明フィルムの硬化型樹脂層側の表面の Ra_1 を測定することができる。

< Ra_2 の測定方法>

ASME B46.12に準拠した、曲率半径：8 nm、バネ定数：42 N/m、共振周波数：320 KHz、材質：単結晶 Siの端子を有する走査プローブ顕微鏡を用いて、測定エリアを10 μm ×10 μm として画像の取り込みを行い、得られた画像について処理を行って得られたフィルム表面の Ra_2 を算出することができる。またプローブとしては、Si単結晶プローブを使用することが好ましい。

前記画像処理は、前記走査プローブ顕微鏡に接続された画像処理手段によって実現されてもよい。また、前記加増処理手段はメモリ及び中央演算装置（CPU）を備えるものであってもよい。

具体的には、走査プローブ顕微鏡（Veeco社製Nanoscope IIV及びNanoscope IIIa）を用い、プローブとしてSi単結晶プローブを使用し、測定モードをTappingモードとして、測定エリアを10 μm ×10 μm として画像の取り込みを行う。得られた画像について、前記走査プローブ顕微鏡に付属の解析ソフトウェアを用いて、うねりを除去するための画像処理としてFlatten処理（0次）を1回、及びPlane fit処理（XY）を1回行った後、表面粗さを算出することが好ましい。

< Ra_3 の測定方法>

直径0.9 μm のレーザー光（波長685 nm）の測定用光源を有する超深度形状測定顕微鏡（キーエンス社製、「VK-8500」）を用いて、JIS B0601-1994に準拠して、抗菌性透明フィルムの硬化型樹脂層側の表面の Ra_3 を測定することができる。

[0088] <ヘイズ値の測定>

抗菌性透明フィルムのヘイズ値を、J I S K 7 1 3 6に基づき、日本電色社製のNDH 5 0 0 0を用いて測定した。

[0089] <全光線透過率の測定>

抗菌性透明フィルムの全光線透過率を、J I S K 7 3 6 1に基づき、日本電色社製のNDH 5 0 0 0を用いて測定した。

[0090] <鉛筆硬度の評価>

抗菌性透明フィルムのプラスチック基材側を2 mm厚のガラス板上にセロハンテープで固定し、J I S K 5 4 0 0 - 1 9 9 0に基づき、鉛筆で硬化型樹脂層側の表面の引掻き試験を行った。判定は硬化型樹脂層の割れで評価した。

[0091] <耐光性の評価>

スガ試験機製のキセノンウェザーメーターを用い、キセノンランプを光源として2 7 5 n m以上の波長の光を3 0 0 ~ 4 0 0 n mの波長域で6 0 W / m²の照射量になるよう設定し、抗菌性透明フィルムの硬化型樹脂層側から2 4 時間照射して促進暴露試験を行った。

促進暴露試験前後の抗菌性透明フィルムの色相を測定し、下記式よりΔ Eを求め、色相変化を評価した。

$$\Delta E = \{ (L^*_b - L^*_a)^2 + (a^*_b - a^*_a)^2 + (b^*_b - b^*_a)^2 \}^{1/2}$$

なお、式中、 L^*_b 、 a^*_b 、 b^*_b は促進暴露試験前の抗菌性透明フィルムの色相 (L^* 、 a^* 、 b^*) を示し、 L^*_a 、 a^*_a 、 b^*_a は促進暴露試験後の抗菌性透明フィルムの色相 (L^* 、 a^* 、 b^*) を示す。

[0092] <抗菌活性の評価>

J I S Z 2 8 0 1に基づき、黄色ブドウ球菌および大腸菌の抗菌活性値を測定した。

[0093]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
抗菌剤粒子径 (nm)	10	50	10	10	10	10	800	10
添加部数(部)	0.4	0.4	0.8	0.4	0.8	0.8	0.4	0.4
Ra ₁ (μm)	0.050	0.072	0.054	0.057	0.042	0.037	0.070	0.57
Ra ₂ (μm)	0.005	0.01	0.006	0.02	0.005	0.005	0.01	0.3~0.5
Ra ₃ (μm)	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.30
全光線透過率(%)	91	91	91	91	94	94	90	92
H _z (%)	0.7	1.0	0.8	0.7	0.4	0.4	3.0	5.5
鉛筆硬度	2H	2H	2H	3H	H	2H	2H	2H
ΔE	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2
抗菌活性値	黄色ブドウ球菌							
	大腸菌							
	>5.0	>5.0	>5.0	>5.0	>5.0	>5.0	0.5	>5.0
	>5.0	>5.0	>5.0	>5.0	>5.0	>5.0	0.9	>5.0

[0094] 表1から明らかなように、抗菌剤の平均粒子径が0.5~100nmであり、硬化型樹脂層側の表面のRaが0.1μm未満である実施例1~6の各例で得られた抗菌性透明フィルムは、抗菌効果を十分に発揮でき、かつ透明

性に優れ、耐光性も有していた。また、各例で得られた抗菌性透明フィルムは十分な鉛筆硬度を有しており、ハードコートフィルムとして好適であった。

一方、抗菌剤の平均粒子径が800nmである比較例1で得られた抗菌性透明フィルムは、抗菌効果を十分に発揮できなかった。

硬化型樹脂層側の表面のRaが0.3~0.5μmである比較例2で得られた抗菌性透明フィルムは、透明性に劣っていた。

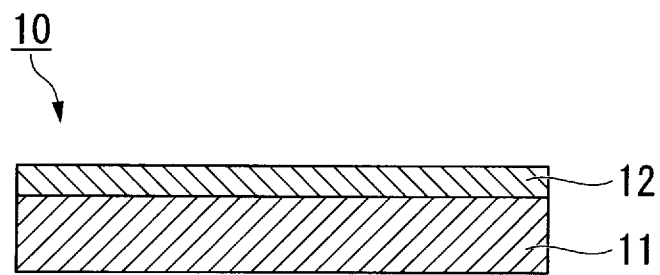
符号の説明

- [0095] 10 抗菌性透明フィルム
- 11 プラスチック基材
- 12 硬化型樹脂層
- 12a ハードコート層
- 12b 反射防止層
- 13 他の層
- 14 易接着層
- 20 抗菌性粘着シート
- 21 粘着層
- 22 剥離シート
- 23 易接着層

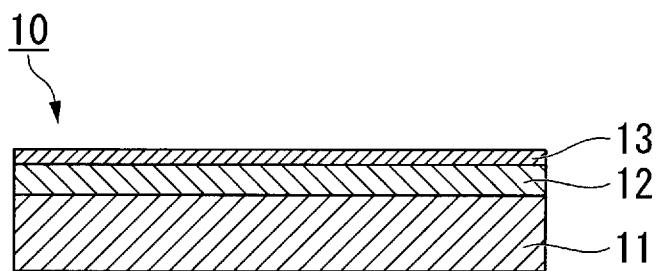
請求の範囲

- [請求項1] プラスチック基材と、前記プラスチック基材の少なくとも一つの面上に積層された硬化型樹脂層とを含む、抗菌性透明フィルムであって、前記硬化型樹脂層が抗菌剤を含み、前記抗菌剤が0.5～100nmの平均粒子径を有し、前記硬化型樹脂層表面のJIS B0601-1982に準拠して測定した算術平均粗さ(Ra)が0.1μm未満である、抗菌性透明フィルム。
- [請求項2] 前記抗菌剤が、抗菌性金属成分を担持させた無機酸化物である、請求項1に記載の抗菌性透明フィルム。
- [請求項3] 前記硬化型樹脂層が、前記抗菌性透明フィルムの最表層に設けられている、請求項1又は2に記載の抗菌性透明フィルム。
- [請求項4] 前記硬化型樹脂層がハードコート層を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の抗菌性透明フィルム。
- [請求項5] 前記抗菌性透明フィルムの、JIS K7136に基づいて測定されるヘイズ値が2%以下であり、JIS K7361に基づいて測定される全光線透過率が90%以上である、請求項1～4のいずれか一項に記載の抗菌性透明フィルム。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の抗菌性透明フィルムと粘着層とを含み、前記粘着層の上に、前記抗菌性透明フィルムのプラスチック基材が積層されている、抗菌性粘着シート。

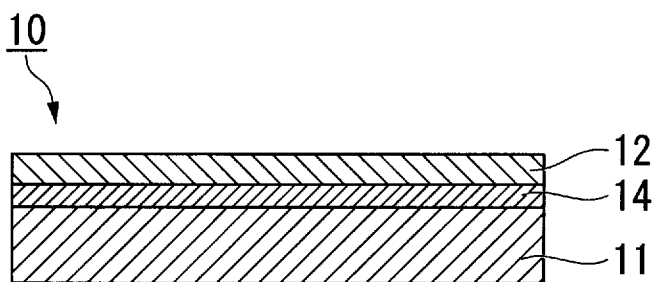
[図1]



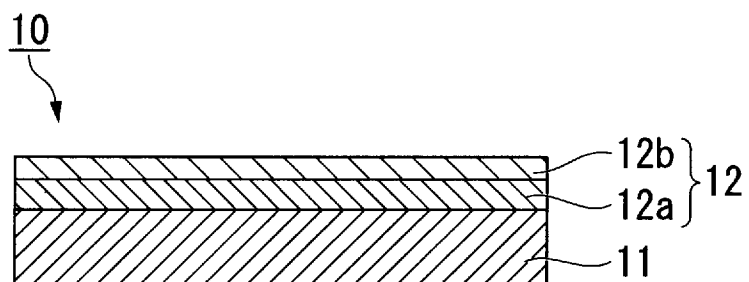
[図2]



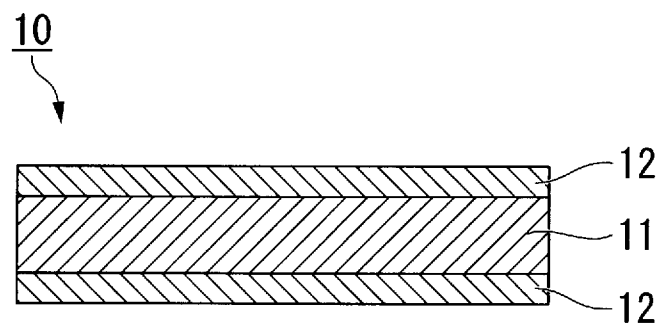
[図3]



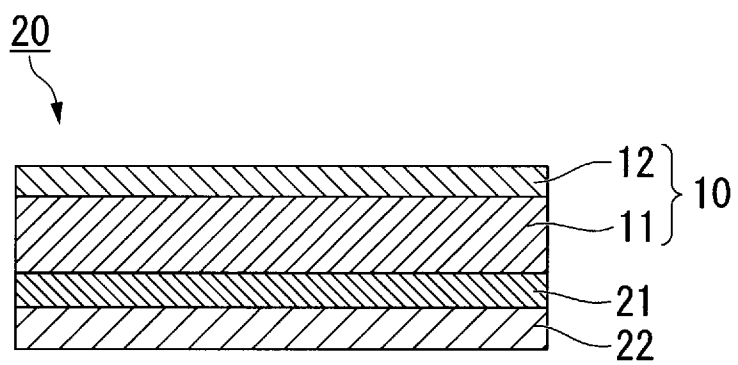
[図4]



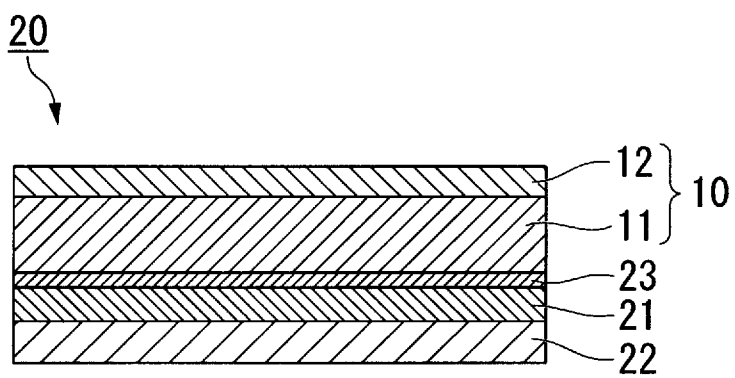
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/071716

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/18(2006.01)i, A01N25/10(2006.01)i, A01N25/34(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, A01N1/00-65/48, C09J1/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-111020 A (Kimoto Co., Ltd.), 28 April 1997 (28.04.1997), claims; paragraph [0032]; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2000-263709 A (Toyobo Co., Ltd.), 26 September 2000 (26.09.2000), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2001-270049 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 02 October 2001 (02.10.2001), claims; paragraph [0011]; drawings (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 October, 2013 (28.10.13)

Date of mailing of the international search report
05 November, 2013 (05.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/071716

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-36466 A (Idemitsu Unitech Co., Ltd.), 05 February 2002 (05.02.2002), claims; paragraph [0017]; examples; drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2010-241704 A (Clear Office Kabushiki Kaisha), 28 October 2010 (28.10.2010), claims; drawings (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B27/18(2006.01)i, A01N25/10(2006.01)i, A01N25/34(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, A01N1/00-65/48, C09J1/00-201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 9-111020 A（株式会社きもと） 1997.04.28, 特許請求の範囲, [0032], 実施例 （ファミリーなし）	1 - 6
A	JP 2000-263709 A（東洋紡績株式会社） 2000.09.26, 特許請求の範囲, 実施例 （ファミリーなし）	1 - 6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 5 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山 本 昌 広

4 S

9 2 8 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-270049 A (住友化学工業株式会社) 2001.10.02, 特許請求の範囲, [0011], 図面 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2002-36466 A (出光ユニテック株式会社) 2002.02.05, 特許請求の範囲, [0017], 実施例, 図面 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2010-241704 A (クリア・オフィス株式会社) 2010.10.28, 特許請求の範囲, 図面 (ファミリーなし)	1 - 6