

(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  
2022年6月16日(16.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/124101 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 27/18 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)  
B32B 27/30 (2006.01) C09D 201/02 (2006.01)  
B32B 27/32 (2006.01) C09J 201/02 (2006.01)  
B32B 27/36 (2006.01) C09D 11/10 (2014.01)  
B32B 27/40 (2006.01) C09D 7/63 (2018.01)  
B65D 65/40 (2006.01) C09J 7/35 (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/043433

(22) 国際出願日: 2021年11月26日(26.11.2021)

(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 2020-206146 2020年12月11日(11.12.2020) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人物質・材料研究機構(NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP). DIC株式会社(DIC CORPORATION) [JP/JP];

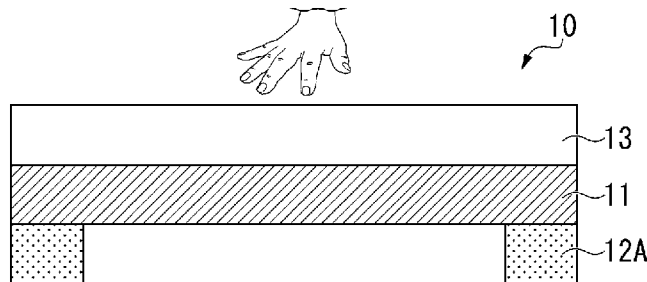
〒1748520 東京都板橋区坂下3丁目3番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 内藤 昌信 (NAITO Masanobu); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 大原 伸一(OHARA Shin-ichi); 〒1748520 東京都板橋区坂下3丁目3番58号 DIC株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 玉岡 貴司(TAMAOKA Takashi); 〒1748520 東京都板橋区坂下3丁目3番58号 DIC株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 岩波 秀興(IWANAMI Hideoki); 〒1748520 東京都板橋区坂下3丁目3番58号 DIC株式会社 東京工場内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 西澤 和純, 外(NISHIZAWA Kazuyoshi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(54) Title: LAMINATE, AND PACKAGING BODY OR CONTAINER

(54) 発明の名称: 積層体、及び、包装体又は容器



(57) Abstract: This laminate (10) has a substrate (11), a sealing layer (12A) provided to one side of the substrate (11), and a coating layer (13) provided to the side of the substrate (11) that is opposite from the sealing layer (12A). The coating layer (13) contains: a tannic acid derivative in which at least some of a plurality of hydroxyl groups are substituted by C1-18 straight-chain hydrocarbon groups; and at least one resin selected from the group consisting of urethane resins, acrylic resins, vinyl chloride-vinyl acetate copolymer resins, polyester resins, and olefin resins.

(57) 要約: 積層体(10)は、基材(11)と、基材(11)の一方に設けられたシール層(12A)と、基材(11)のシール層(12A)とは反対側に設けられたコート層(13)とを有する。コート層(13)は、複数の水酸基のうちの少なくとも一部が炭素原子数1~18の鎖状炭化水素基により置換されたタンニン酸誘導体と、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリエステル樹脂及びオレフィン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂とを含有する。

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称： 積層体、及び、包装体又は容器

### 技術分野

[0001] 本発明は、積層体、及び、該積層体を有する包装体又は容器に関する。

本願は、2020年12月11日に、日本に出願された特願2020-206146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] 従来、食品包装、医薬品包装業界では、内容物の安全性を保持するために、大腸菌等の菌による感染をレトルト殺菌等の殺菌工程、無菌充填等のプロセスによる技術が検討され、実用化されてきた。一方、近年、感染症の拡大とともに、衛生性の意識が消費者に広がり、包装材の安全性が求められている。また、抗菌、抗ウィルスに効果のある物質は無機系の化合物、銀、銅等が知られているが、コスト面や、食品に直接接触する包装材用途としては食品の安全性の観点から未だ改善の余地がある。

[0003] ポリフェノール的一种であるタンニンは、防錆剤として古くから使用されており、例えば、亜鉛表面上に安定な皮膜を形成することが知られている。但し、タンニンは有機溶媒にほとんど溶解せず、用途が限定される。そこで、該タンニン分子中に含まれる水酸基の少なくとも一部をアルキルエーテルまたはアルキルエステルで置換して水不溶性タンニン酸誘導体とすることにより、その用途を広げることが可能となっている（特許文献1）。

[0004] しかし、上記の皮膜は、タンニン酸中の没食子酸等が亜鉛と反応して形成された膜上に、タンニン酸が凝集性重合あるいは会合性重合を起こして形成された膜が重なったものであるとされている（非特許文献1）。これらの反応に関与するのは、タンニン酸中に含まれる没食子酸等の水酸基である。従って、この水酸基をアルキルエーテル等に変えてしまうと、皮膜が形成され難くなり、防錆効果が低下することが懸念される。特許文献1においても、専ら溶液状態で評価されている。

[0005] そこで、タンニン酸の少なくとも一部の水酸基における水素原子が、炭素数3～18の鎖状炭化水素基により置換されたタンニン酸誘導体を含む皮膜形成性組成物が提案されている（例えば、特許文献2）。この皮膜形成性組成物は膜形成性を有しており、種々の基材上に安定な膜を形成できるとされている。その理由としては、タンニン酸誘導体分子同士が、その鎖状炭化水素基同士を揃えるようにして並ぶことで、秩序立った配向をすると考えられる。この配向は、水酸基の減少を補って余りある膜の安定性をもたらし、その結果、タンニン酸の凝集膜よりも優れた防錆性、抗菌性、殺菌性等を発現するとされている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2004-307362号公報

特許文献2：国際公開第2016/076311号

### 非特許文献

[0007] 非特許文献1：金属表面技術、第29巻、第1号、第38～42頁及び図10、1978年

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記従来のタンニン酸誘導体を含む皮膜形成性組成物では、コスト低減は可能であるものの、抗菌性の信頼性が十分とは言えず、食品、医療品等に直接接触する包装材用途としては未だ改善の余地がある。特に、包装材には容器への貼着或いは包装材同士の貼着のためのシール層が設けられるが、内容物とシール層とが直接接触する使用態様の場合、シール層に含まれる抗菌性物質の溶出などに因る内容物の汚染の発生を防止する必要がある。更に近年、ライフスタイルの多様化や、非常時等の保存食の必要性に伴い、食品包装材の用途が多岐に亘ることから、様々な使用用途において十分な防錆性、抗菌性、殺菌性を発現できる食品包装材が求められている。

[0009] 本発明の目的は、十分な抗菌性、滅菌性、殺菌性を発現して、高い信頼性を実現することができる積層体、及び、包装体又は容器を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0010] 上記目的を達成するために、発明者らは鋭意研究を重ねた結果、基材の両側に設けられるコート層に、複数の水酸基のうちの少なくとも一部が炭素原子数 1 ～ 18 の鎖状炭化水素基により置換されたタンニン酸誘導体と、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂、ポリエステル樹脂及びオレフィン樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種の樹脂とを含有させることにより、コート層を構成する樹脂内部或いは樹脂表面上に上記特定のタンニン酸誘導体を安定的に保持することができ、その結果十分な抗菌性、滅菌性、殺菌性を発現して、高い信頼性を実現できることを見出した。

[0011] すなわち、本発明は以下の構成を提供する。

[1] 基材と、前記基材の一方に設けられたシール層と、前記基材の前記シール層とは反対側に設けられたコート層とを有する積層体であって、

前記コート層が、

複数の水酸基のうちの少なくとも一部が炭素原子数 1 ～ 18 の鎖状炭化水素基により置換されたタンニン酸誘導体と、

ウレタン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂、ポリエステル樹脂及びオレフィン樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種の樹脂と、

を含有する積層体。

[0012] [2] 前記コート層が、前記タンニン酸誘導体及び前記樹脂を含む有機物バインダーで構成される、上記 [1] に記載の積層体。

[0013] [3] 前記コート層が、加飾層を構成している、上記 [1] 又は [2] に記載の積層体。

[0014] [4] 前記加飾層は、印刷インキを含有する印刷層で形成されている、上記

〔３〕に記載の積層体。

[0015] 〔５〕前記コート層が、シール性のコーティング剤が塗工された層である、上記〔１〕に記載の積層体。

[0016] 〔６〕前記シール層が、複数の水酸基のうちの少なくとも一部が炭素原子数１～１８の鎖状炭化水素基により置換されたタンニン酸誘導体を含む、上記〔１〕に記載の積層体。

[0017] 〔７〕前記シール層が、前記タンニン酸誘導体及び樹脂を含む有機物バインダーで構成される、上記〔６〕に記載の積層体。

[0018] 〔８〕容器本体と、前記容器本体に取り付けられた上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の積層体の一又は複数とを備える、包装体又は容器。

[0019] 〔９〕前記積層体が、前記容器本体の蓋材を構成する、上記〔８〕に記載の包装体又は容器。

[0020] 〔１０〕前記積層体が、前記容器本体の外面に取り付けられる、上記〔８〕に記載の包装体又は容器。

[0021] 〔１１〕上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の積層体の一又は複数貼り合わせて構成される外装部と、前記外装部の内側に形成された収容部と、を備える包装体又は容器。

## 発明の効果

[0022] 本発明によれば、十分な抗菌性、滅菌性、殺菌性を発現して、高い信頼性を実現することができる。

## 図面の簡単な説明

[0023] [図１]図１は、タンニン酸の誘導化の一例を示す化学反応工程図である。

[図２Ａ]図２Ａは、本発明の実施形態に係る積層体の具体的構成の一例を示す断面図である。

[図２Ｂ]図２Ｂは、本実施形態に係る積層体の他の具体的構成の一例を示す断面図である。

[図３Ａ]図３Ａは、本実施形態に係る積層体を用いた包装体の具体的構成の一例を示す断面図である。

[図3B]図3 Bは、本実施形態に係る積層体を用いた容器の具体的構成の一例を示す斜視図である。

[図4]図4は、本実施形態に係る積層体を用いた包装体の具体的構成の他の一例を示す斜視図である。

[図5A]図5 Aは、本実施形態に係る積層体を用いた包装体の具体的構成の他の一例を示す斜視図である。

[図5B]図5 Bは、図5 Aの線Ⅰ－Ⅰに沿う断面図である。

[図6]図6は、本実施形態に係る積層体を用いた容器の具体的構成の他の一例を示す斜視図である。

### 発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の実施形態を図面を参照しながら詳細に説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されない。

#### <積層体>

本実施形態の積層体は、基材と、前記基材の一方に設けられたシール層と、前記基材の前記シール層とは反対側に設けられたコート層とを有する積層体であって、前記コート層が、複数の水酸基のうちの少なくとも一部が炭素原子数1～18の鎖状炭化水素基により置換されたタンニン酸誘導体と、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂、ポリエステル樹脂及びオレフィン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂とを含有する。

[0025] [コート層]

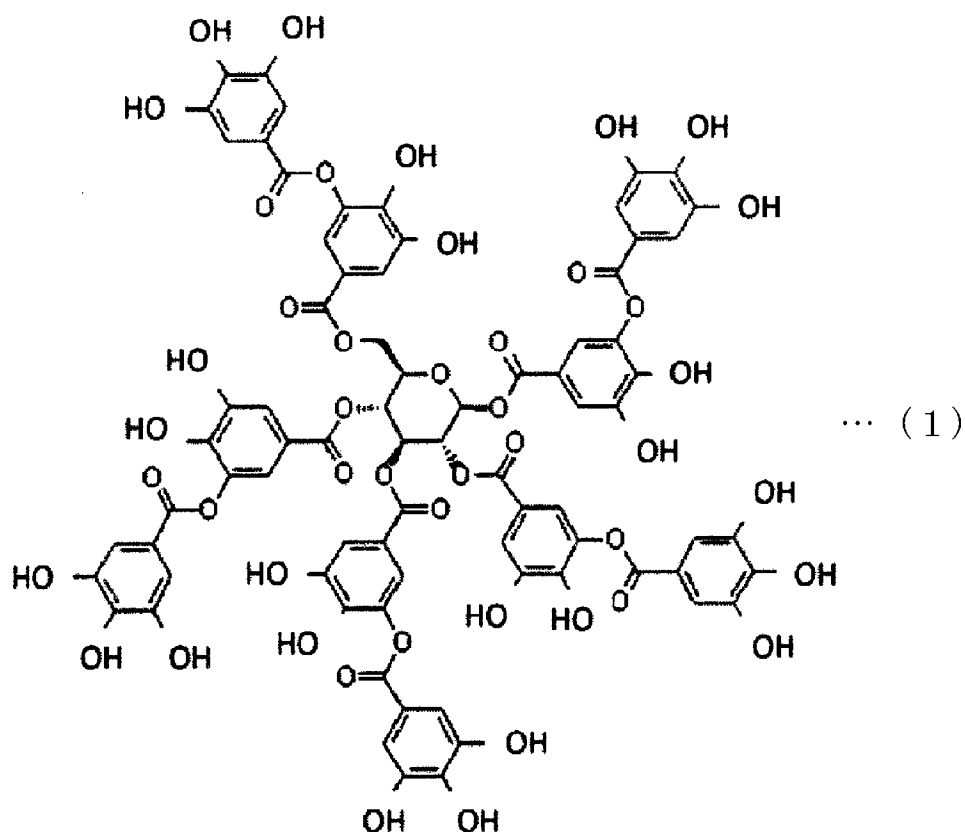
コート層は、例えば有機溶剤等を溶媒とするコーティング剤がコートされてなる層である。このコーティング剤は、複数の水酸基のうちの少なくとも一部が炭素原子数1～18の鎖状炭化水素基により置換されたタンニン酸誘導体を含有している。

[0026] (タンニン酸誘導体)

タンニンは、加水分解で多価フェノールを生じる植物成分の総称であり、没食子酸やエラグ酸がグルコースなどの糖にエステル結合し、酸や酵素で加

水分解されやすい加水分解型タンニンと、フラバノール骨格を持つ化合物が重合した縮合型タンニンに大別される。いずれのタイプのタンニンであっても、また、それらの混合物であっても、本開示における誘導体化は可能であり、本開示の効果が奏されるものと考えられる。好ましくは加水分解型タンニンであり、例えば下記式（１）で表されるタンニン酸を主成分とするものが誘導体化される。

[0027] [化1]



[0028] タンニン酸は複数の水酸基を有するが、本開示における誘導体は、該複数の水酸基のうちの少なくとも一部の水酸基における水素原子が炭素数１～１８の鎖状炭化水素基により置換されている。原料タンニン酸の水酸基の総数は種類に応じて異なる。好ましくは、置換基数の１０％以上が置換されており、より好ましくは２０％以上、特に好ましくは４０％以上が置換されている。例えば上記式（１）の場合、水酸基の総数は２５個であり、そのうちの少なくとも１個、好ましくは３個以上、より好ましくは５個以上、特に好ま

しくは10個以上置換されている。

[0029] 置換基数の上限は、置換基の種類、適用する基材及び使用目的に応じて異なる。使用する基材に対して、所望の固着性が達成できるのであれば、全ての水酸基が置換されていてもよい。金属、ガラス等の極性基材へ適用する際には、置換基数の80%以下が置換されていることが好ましく、より好ましくは60%以下が置換されている。例えば上記式(1)の場合、置換される水酸基数は、好ましくは20個以下、より好ましくは15個以下である。

[0030] 炭素数1～18の鎖状炭化水素基としては、直鎖もしくは分岐状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられ、これが水酸基由来の酸素原子を含む結合を介して、タンニン酸骨格に結合される。鎖状炭化水素基の具体例には、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、プロピレン基、ヘキシレン基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基等が包含される。鎖状炭化水素基の炭素数は、好ましくは3～18、より好ましくは4～18であり、更に好ましくは6～16である。該酸素原子を含む結合としては、例えばエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合が挙げられる。

[0031] (タンニン酸誘導体の製造方法)

タンニン酸誘導体は、アルキル化反応の一つであるウィリアムソンエーテル合成法によって得られる。具体的には、テトラヒドロフラン、ジメチルスホキサイド等の溶媒中で、塩基性触媒の存在下で、タンニン酸にハロゲン化アルキルを反応させて作ることができる。塩基性触媒としては $MH$ 、 $M_2CO_3$ 、 $M$  ( $M$ : アルカリ金属) の群から選択されるいずれか1又は2以上の触媒を使うことができる。例えば、 $K_2CO_3$ は、 $OH$ 基を $O-M^+$ に変換し、ハロゲン化アルキル( $X-R1$ :  $X$ : ハロゲン、 $R1$ : アルキル基) への $O$ -基の求核反応を促進することができる。ハロゲン化アルキルとしては、例えば、ヨウ化アルキルを用いることができる。また、ハロゲン化アルキルの代わりに、スルホニル基などを脱離基として有するものも使用できる。また、

上記、ウィリアムソンエーテル合成法以外のアルキル化反応を用いることもできる。さらに、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) 等の縮合剤を用いたカルボン酸類との脱水縮合反応や、イソシアネートとの縮合反応を用いることもできる。

[0032] 反応は70℃以上100℃以下で、約1時間程度加熱する。図1は、式(1)のタンニン酸の誘導体化の一例を示す。塩基性触媒として $K_2CO_3$ を用い、DMF中で、85℃に加熱して、デシル基を9つ有する誘導体(TA( $C_{10}$ )<sub>9</sub>)を合成する例を示している。タンニン酸に対するハロゲン化アルキルのモル比を変えることにより、アルキル基のタンニン酸中への導入数であるnの値を所望の値に設定できる。

[0033] (ウレタン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリエステル樹脂及びオレフィン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂)

コート層に含有される上記樹脂は、紙又はフィルムに使用する有機溶剤等を媒体とするコーティング剤のバインダーとして好適に使用される。

[0034] (A) ウレタン樹脂

ウレタン樹脂としては、ポリオールとポリイソシアネートを反応させて得たポリウレタン樹脂であれば特に限定されない。ポリオールとしては、例えば、ポリウレタン樹脂の製造に一般的に用いられる各種公知のポリオールを用いることができ、1種又は2種以上を併用してもよい。例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、1,4-ブチンジオール、1,4-ブチレンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリ

オール、ソルビトール、ペンタエスリトールなどの飽和または不飽和の低分子ポリオール類（１）、これらの低分子ポリオール類（１）と、セバシン酸、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、こはく酸、しゅう酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸あるいはこれらの無水物とを脱水縮合または重合させて得られるポリエステルポリオール類（２）；環状エステル化合物、例えばポリカプロラクトン、ポリバレロラクトン、ポリ（ $\beta$ -メチル- $\gamma$ -バレロラクトン）等のラクトン類、を開環重合して得られるポリエステルポリオール類（３）；前記低分子ポリオール類（１）などと、例えばジメチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、ホスゲン等との反応によって得られるポリカーボネートポリオール類（４）；ポリブタジエングリコール類（５）；ビスフェノールＡに酸化エチレンまたは酸化プロピレンを付加して得られるグリコール類（６）；１分子中に１個以上のヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロプル、アクリルヒドロキシブチル等、或いはこれらの対応するメタクリル酸誘導体等と、例えばアクリル酸、メタクリル酸又はそのエステルとを共重合することによって得られるアクリルポリオール（７）などが挙げられる。

[0035] ポリイソシアネートとしては、ポリウレタン樹脂の製造に一般的に用いられる各種公知の芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートなどが挙げられる。例えば、１，３-フェニレンジイソシアネート、１，４-フェニレンジイソシアネート、１-メチル-２，４-フェニレンジイソシアネート、１-メチル-２，６-フェニレンジイソシアネート、１-メチル-２，５-フェニレンジイソシアネート、１-メチル-２，６-フェニレンジイソシアネート、１-メチル-３，５-フェニレンジイソシアネート、１-エチル-２，４-フェニレンジイソシアネート、１-イソプロピル-２，４-フェニレンジイソシアネート、１，３-ジメチル-２，４-フェニレンジイソシアネート、１，３-ジメチル-４，６-フェニレ

ンジイソシアネート、1, 4-ジメチル-2, 5-フェニレンジイソシアネート、ジエチルベンゼンジイソシアネート、ジイソプロピルベンゼンジイソシアネート、1-メチル-3, 5-ジエチルベンゼンジイソシアネート、3-メチル-1, 5-ジエチルベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、1, 3, 5-トリエチルベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、ナフタレン-1, 4-ジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、1-メチル-ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、ナフタレン-2, 6-ジイソシアネート、ナフタレン-2, 7-ジイソシアネート、1, 1-ジナフチル-2, 2'-ジイソシアネート、ビフェニル-2, 4'-ジイソシアネート、ビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3-3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4-ジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロペンチレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 3-ジ（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、1, 4-ジ（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環式ポリイソシアネートなどを用いることができる。これらのポリイソシアネートは単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、これらのジイソシアネート化合物は単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

[0036] また鎖伸長剤を使用することもできる。鎖伸長剤としては例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレント

リアミン、トリエチレンテトラミン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジアミンなどの他、2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、2-ヒドロキシエチルプロピルジアミン、2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、2-ヒドロキシピロピルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシピロピルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミンなど分子内に水酸基を有するアミン類も用いることができる。これらの鎖伸長剤は単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

[0037] また、反応停止を目的とした末端封鎖剤として、一価の活性水素化合物を用いることもできる。かかる化合物としてはたとえば、ジ-n-ブチルアミン等のジアルキルアミン類やエタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類があげられる。更に、特にポリウレタン樹脂中にカルボキシル基を導入したいときには、グリシン、L-アラニン等のアミノ酸を反応停止剤として用いることができる。これらの末端封鎖剤は単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

ウレタン樹脂の重量平均分子量は、10,000~100,000であることが好ましく、15,000~80,000であることがより好ましい。

[0038] (B) アクリル樹脂

アクリル樹脂としては、(メタ)アクリル酸エステルを主成分とする重合性モノマーが共重合したものであれば特段限定されない。重合性モノマーとしては例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i s o-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、i s o-オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、i s o-ノニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレー

ト、エトキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。重合法も特に限定なく公知の塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合法等で得たものを使用することができる。

アクリル樹脂の重量平均分子量は、5,000～200,000であることが好ましく、より好ましくは10,000～100,000である。

[0039] (C) 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂としては、塩化ビニルと酢酸ビニルが共重合したものであれば、特段限定されない。分子量としては重量平均分子量で5,000～100,000のものが好ましく、10,000～70,000が更に好ましい。塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂の固形分100質量%中、酢酸ビニルモノマー由来の構造は1～30質量%が好ましく、塩化ビニルモノマー由来の構造は70～95質量%であることが好ましい。この場合有機溶剤への溶解性が向上、更に基材への密着性、被膜物性、耐擦傷性等が良好となる。

また有機溶剤への溶解性の観点からビニルアルコール構造由来の水酸基を含むものも好ましい。水酸基価としては20mg KOH/g～200mg KOH/gであることが好ましい。また、ガラス転移温度は50℃～90℃であることが好ましい。

[0040] (D) ポリエステル樹脂

ポリエステル樹脂としては、アルコールとカルボン酸とを公知のエステル化重合反応を用いて反応させてなるポリエステル樹脂であれば特段限定されない。

アルコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、1,4-ブチンジオール、1,4-

ブチレンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、ソルビトール、ペンタエスリトール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、スピログリコール、イソソルビド等が挙げられる。これらは単独で、または2種以上を混合して用いることができる。中でも多官能アルコールが好ましい。

カルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、オレイン酸、リノール酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。これらは単独で、または2種以上を混合して用いることができる。中でも多官能カルボン酸が好ましい。

ポリエステル樹脂の重量平均分子量は、500～6000であることが好ましく、1400～5500であることがより好ましい。

[0041] (E) オレフィン樹脂

オレフィン樹脂としては、オレフィンモノマーの単独重合体や共重合体、オレフィンモノマーと他のモノマーとの共重合体、これら重合体の水素化物やハロゲン化物、酸や水酸基等の官能基を導入した変性体等、炭化水素骨格を主体とする重合体が挙げられ、1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。酸基又は酸無水物基を有する結晶性オレフィン樹脂、水酸基を有する結晶性オレフィン樹脂を用いることが好ましい。

[0042] 酸基又は酸無水物基を有するオレフィン樹脂としては、オレフィン系モノマーと、エチレン性不飽和カルボン酸またはエチレン性不飽和カルボン酸無水物との共重合体である酸変性オレフィン樹脂(E-1)や、ポリオレフィンにエチレン性不飽和カルボン酸またはエチレン性不飽和カルボン酸無水物

をグラフト変性した樹脂である酸変性オレフィン樹脂（E-2）が挙げられる。

[0043] 酸変性オレフィン樹脂（E-1）の調整に用いられるオレフィン系モノマーとしては、炭素原子数が2～8のオレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。これらのなかでも特に接着強度が良好なものとなることから炭素原子数3～8のオレフィンが好ましく、プロピレン、及び1-ブテンがより好ましく、とりわけプロピレンと1-ブテンとを併用することが溶剤に対する耐性に優れ、接着強度に優れる点から好ましい。

[0044] オレフィン系モノマーとの共重合に用いられるエチレン性不飽和カルボン酸またはエチレン性不飽和カルボン酸無水物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、無水マレイン酸、4-メチルシクロヘキセ-4-エン-1, 2-ジカルボン酸無水物、ビスクロ[2. 2. 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10-オクタヒドロナフタレン-2, 3-ジカルボン酸無水物、2-オクター-1, 3-ジケトスピロ[4. 4]ノン-7-エン、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、マレオピマル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルービスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、メチルーノルボルネン-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、ノルボルン-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物等が挙げられる。これらのなかでも特にオレフィン系モノマーとの反応性、共重合した後の酸無水物の反応性に優れ、かつ、該化合物自体の分子量が小さく共重合体にした場合の官能基濃度が高くなる点から無水マレイン酸が好ましい。これらは単独で、あるいは2種以上併用して使用することができる。

[0045] 酸変性オレフィン樹脂（E-1）の調整には、オレフィン系モノマー、チレン性不飽和カルボン酸またはエチレン性不飽和カルボン酸無水物に加え、

その他のエチレン性不飽和基を持つ化合物、例えばスチレン、ブタジエン、イソプレン等を併用してもよい。

[0046] 酸変性オレフィン樹脂（E-2）の調整に用いられるポリオレフィンとしては、炭素原子数2～8のオレフィンの単独重合体や共重合体、炭素原子数2～8のオレフィンと他のモノマーとの共重合体等が挙げられ、具体的には、例えば、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、線状低密度ポリエチレン樹脂などのポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ（1-ブテン）、ポリ（4-メチル-1-ペンテン）、ポリビニルシクロヘキサン、エチレン・プロピレンブロック共重合体、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体などの $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・メチルメタクリレート共重合体、エチレン・酢酸ビニル・メチルメタクリレート共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体などが挙げられる。これらの中で特に接着強度が良好なものとなる点から炭素原子数3～8のオレフィンの単独重合体、炭素原子数3～8のオレフィンの2種以上の共重合体が好ましく、プロピレンの単独重合体、又はプロピレン・1-ブテン共重合体がより好ましく、とりわけプロピレン・1-ブテン共重合体が溶剤に対する耐性に優れ、接着強度に優れる点から好ましい。

[0047] ポリオレフィンとのグラフト変性に用いられるエチレン性不飽和カルボン酸またはエチレン性不飽和カルボン酸無水物としては、上述した、酸変性オレフィン樹脂（E-1）の調整においてオレフィン系モノマーとの共重合に用いられるものと同様のものを用いることができる。グラフト変性後の官能基の反応性が高く、また、グラフト変性したポリオレフィンの官能基濃度が高くなる点から無水マレイン酸が好ましい。これらは単独で、あるいは2種以上併用して使用することができる。

[0048] グラフト変性によりポリオレフィンにエチレン性不飽和カルボン酸またはエチレン性不飽和カルボン酸無水物を反応させるには、具体的には、ポリオ

レフィンを溶融し、そこにエチレン性不飽和カルボン酸またはエチレン性不飽和カルボン酸無水物（グラフトモノマー）を添加してグラフト反応させる方法、ポリオレフィンを溶媒に溶解して溶液とし、そこにエチレン性不飽和カルボン酸またはエチレン性不飽和カルボン酸無水物を添加してグラフト反応させる方法、有機溶剤に溶解したポリオレフィンと、エチレン性不飽和カルボン酸またはエチレン性不飽和カルボン酸無水物とを混合し、ポリオレフィンの軟化温度または融点以上の温度で加熱し溶融状態にてラジカル重合と水素引き抜き反応を同時に行う方法等が挙げられる。

[0049] いずれの場合にもグラフトモノマーを効率よくグラフト共重合させるためには、ラジカル開始剤の存在下にグラフト反応を実施することが好ましい。グラフト反応は、通常60～350℃の条件で行われる。ラジカル開始剤の使用割合は変性前のポリオレフィン100重量部に対して、通常0.001～1重量部の範囲である。

[0050] ラジカル開始剤としては、有機ペルオキシドが好ましく、例えばベンゾイルペルオキシド、ジクロロベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ペルオキシドベンゾエート）ヘキシン-3,1,4-ビス（*tert*-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、*tert*-ブチルペルアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*tert*-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ（*tert*-ブチルペルオキシ）ヘキサン、*tert*-ブチルペルベンゾエート、*tert*-ブチルペルフェニルアセテート、*tert*-ブチルペルイソブチレート、*tert*-ブチルペル-*sec*-オクトエート、*tert*-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレートおよび*tert*-ブチルペルジエチルアセテートなどがあげられる。その他アゾ化合物、例えばアゾビスイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチレートなどを用いることもできる。

[0051] ラジカル開始剤は、グラフト反応のプロセスにより最適なものを選定すればよいが、通常ジクミルペルオキシド、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド

、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t e r t -ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t e r t -ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,4-ビス(t e r t -ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン等のジアルキルペルオキシドが好ましく用いられる。

[0052] オレフィン樹脂(E)として酸変性オレフィン樹脂(E-1)や酸変性オレフィン樹脂(E-2)を用いる場合には、金属層の密着性がより向上し、耐電解質性に優れることから、1~200mg KOH/gの酸価を有するものを用いることが好ましい。

[0053] 水酸基を有するオレフィン樹脂(E-3)としては、ポリオレフィンと水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルや水酸基含有ビニルエーテルとの共重合体や、ポリオレフィンに水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルや水酸基含有ビニルエーテルをグラフト変性した樹脂が挙げられる。ポリオレフィン、オレフィン樹脂(E-2)の調整に用いるものと同様のものを用いることができる。変性方法としては、酸変性オレフィン樹脂(E-1)、(E-2)の調整方法と同様の方法を用いることができる。

[0054] 変性に用いる水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとしては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、ラクトン変性ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

水酸基含有ビニルエーテルとしては、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル等が挙げられる。

[0055] オレフィン樹脂(E)として、水酸基を有するオレフィン樹脂(E-3)を用いる場合には、金属層の密着性がより向上し、耐電解質性に優れることから、1~200mg KOH/gの水酸基価を有するものを用いることが好ましい。

[0056] オレフィン樹脂(E)として、上述した酸変性オレフィン樹脂(E-2)

や水酸基を有するオレフィン樹脂（E-3）の調整に用いるポリオレフィンを、変性せずにそのまま用いてもよい。

[0057] 接着性を良好なものとするため、オレフィン樹脂（E）の重量平均分子量は40,000以上であることが好ましい。また、適度な流動性を確保するためオレフィン樹脂（E）の重量平均分子量は150,000以下であることが好ましい。

[0058] （硬化剤）

本開示で使用する前記樹脂が水酸基やカルボキシル基等、アミノ基、エポキシ基等の反応性基を有する場合は、当該反応性基と反応しうる硬化剤を併用することもできる。例えば、イソシアネート系硬化剤やエポキシ系硬化剤やアミノ系硬化剤等を使用することができる。

[0059] 上記コート層は、上記タンニン酸誘導体及び上記樹脂を含む有機物バインダーで構成されるのが好ましい。この有機物バインダーは、好ましくは上記タンニン酸誘導体及び上記特定の樹脂からなる。尚、有機物バインダーとは、金属、無機系の化合物などの無機物を含まないか或いは実質的に含まないものを指す。

[0060] コート層における上記タンニン酸誘導体の含有率は、好ましくは0.1質量%以上50質量%以下であり、より好ましくは0.5質量%以上20質量%以下である。

[0061] コート層における、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリエステル樹脂及びオレフィン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂の含有率は、好ましくは50質量%以上99.9質量%以下であり、より好ましくは80質量%以上99.5質量%以下である。

[0062] また、コート層に含まれる上記タンニン酸誘導体と上記樹脂の質量比は、好ましくは0.1:99.9～50:50であり、より好ましくは0.5:99.5～20:80である。

[0063] また、コート層は、有機溶剤や水等を媒体とするシール性のコーティング

剤が塗工された層であってもよい。これにより、抗菌性に加えてシール性を有するコート層を提供することができる。また、コート層が内容物と接触し得る位置に配置された場合に、内容物の汚染の発生を防止することができる。

[0064] [シール層]

シール層は、シール性を有する層であれば特に限定されず、例えば粘着フィルムや感圧接着フィルム、シーラントフィルム等の粘着性を有するフィルムやシートを利用してもよいし、例えば有機溶剤や水性媒体等を媒体とするシール性のコーティング剤の塗工層であってもよい。

[0065] シーラントフィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィン系フィルム、イオノマー樹脂、EAA樹脂、EMAA樹脂、EMA樹脂、EMMA樹脂、生分解樹脂のフィルムなどが好ましい。汎用名では、CPP（無延伸ポリプロピレン）フィルム、VMCPP（アルミ蒸着無延伸ポリプロピレンフィルム）、LLDPE（直鎖状低密度ポリエチレン）、LDPE（低密度ポリエチレン）、HDPE（高密度ポリエチレン）、VMLDPE（アルミ蒸着無低密度ポリエチレンフィルム）フィルム、これらの顔料を含むフィルム等が挙げられる。フィルムの表面には火炎処理、コロナ放電処理、またはプライマー等のケミカル処理などの各種表面処理が実施されていてもよい。

[0066] 中でもシール性のコーティング剤の塗工層が、後述の通り上記タンニン酸誘導体を容易に含有させることができ好ましい。シール層に含有される樹脂は、シール性を発現する公知の樹脂が用いられる。

[0067] (樹脂)

上記樹脂としては、例えば、ヒートシール、コールドシールに使用される公知の熱可塑性樹脂を使用することができる。具体的には、室温以下では粘着性を生じない、軟化温度が少なくとも40℃以上の熱可塑性樹脂が好ましい。またガラス転移温度は少なくとも-10℃以上の熱可塑性樹脂が好ましい。

[0068] このような熱可塑性樹脂としては例えば、ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、スチレンーアクリル酸エステル樹脂、スチレンーブタジエン樹脂、ブタジエン樹脂、酢酸ビニル樹脂、エチレンービニルアルコール樹脂、エチレンーアクリルエステル系樹脂、エチレンーアクリル酸樹脂、エチレンー酢酸ビニル樹脂、ウレタン樹脂、スチレンーイソプレン樹脂等が挙げられる。

[0069] なかでも、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂、ポリエステル樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合樹脂及びエチレンービニルアルコール共重合樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂が好ましい。

[0070] また、前記熱可塑性樹脂として水酸基やグリシジル基、カルボキシル基等の反応性基をグラフトまたはペンダントさせた熱可塑性樹脂からなる主剤と、前記反応性基と熱反応しうるイソシアネート硬化剤やポリアミン硬化剤等の硬化剤とを組み合わせた組成物も使用することができる。例えば反応性基をグラフトまたはペンダントさせたポリエステル系樹脂、反応性基をグラフトまたはペンダントさせたポリエーテル系樹脂、反応性基をグラフトまたはペンダントさせたポリウレタン系樹脂、反応性基をグラフトまたはペンダントさせたエポキシ樹脂、反応性基をグラフトまたはペンダントさせたポリオール系樹脂等の主剤と、イソシアネート硬化剤、ポリアミン硬化剤等の硬化剤との組み合わせを挙げることができる。

[0071] 具体的には、例えば、ポリエチレングリコール等のポリオール、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、ポリエステルポリウレタンポリオール、ヒマシ油、脱水ヒマシ油、ヒマシ油の水素添加物であるヒマシ硬化油、ヒマシ油のアルキレンオキサイド5～50モル付加体等のヒマシ油系ポリオール等が挙げられる。

[0072] また、硬化剤の例としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、1

、5-ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の分子構造内に芳香族構造を持つポリイソシアネート、これらのポリイソシアネートのNCO基の一部をカルボジイミドで変性した化合物；これらのポリイソシアネートに由来するアルファネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、1,3-（イソシアナートメチル）シクロヘキサン等の分子構造内に脂環式構造を持つポリイソシアネート；1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の直鎖状脂肪族ポリイソシアネート、及びこのアルファネート化合物；これらのポリイソシアネートのイソシアヌレート体；これらのポリイソシアネートに由来するアロファネート体；これらのポリイソシアネートに由来するビウレット体；トリメチロールプロパン変性したアダクト体；前記した各種のポリイソシアネートとポリオール成分との反応生成物であるポリイソシアネート等の多官能イソシアネートや、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミン、ヘプタエチレンオクタミン、オクタエチレンノナミン、ノナエチレンジカミン、ピペラジンあるいは、炭素原子数が2～6のアルキル鎖を有するN-アミノアルキルピペラジン等のポリエチレンポリアミンや、3-アミノメチルー3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミン（イソホロンジアミン、もしくはIPDA）等のアミン化合物が挙げられる。

[0073] （タンニン酸誘導体）

シール層は、複数の水酸基のうちの少なくとも一部が炭素原子数1～18の鎖状炭化水素基により置換されたタンニン酸誘導体を含有一つ。すなわち、基材の一方に設けられたコート層が、複数の水酸基のうちの少なくとも一部が炭素原子数1～18の鎖状炭化水素基により置換されたタンニン酸誘導体を含有一つ、且つ、基材の他方に設けられたシール層が、複数の水酸基のうちの少なくとも一部が炭素原子数1～18の鎖状炭化水素基によ

り置換されたタンニン酸誘導体を含有していてもよい。

[0074] また、シール層は、上記タンニン酸誘導体及び上記樹脂を含む有機物バインダーで構成されるのが好ましい。この有機物バインダーは、好ましくは上記タンニン酸誘導体及び上記樹脂からなる。

[0075] シール層に含有される上記タンニン酸誘導体は、コート層に含有される上記タンニン酸誘導体と同じであってもよいし、異なってもよい。

[0076] シール層におけるタンニン酸誘導体の含有率は、好ましくは0.1質量%以上50質量%以下であり、より好ましくは0.5質量%以上20質量%以下である。

[0077] また、シール層に含まれるタンニン酸誘導体と樹脂の質量比は、好ましくは0.1:99.9~50:50であり、より好ましくは0.5:99.5~20:80である。

[0078] [基材]

基材は、特に制限されないが、例えば紙基材やプラスチック基材、金属箔等が挙げられる。

[0079] (紙基材)

紙基材は、木材パルプ等の製紙用天然繊維を用いて公知の抄紙機にて製造されるが、その抄紙条件は特に規定されるものではない。製紙用天然繊維としては、針葉樹パルプ、広葉樹パルプ等の木材パルプ、マニラ麻パルプ、サイザル麻パルプ、亜麻パルプ等の非木材パルプ、およびそれらのパルプに化学変性を施したパルプ等が挙げられる。パルプの種類としては、硫酸塩蒸解法、酸性・中性・アルカリ性亜硫酸塩蒸解法、ソーダ塩蒸解法等による化学パルプ、グラントパルプ、ケミグラントパルプ、サーモメカニカルパルプ等を使用することができる。

また、市販の各種上質紙やコート紙、裏打ち紙、含浸紙、ボール紙や板紙などを用いることもできる。

[0080] (プラスチック基材)

プラスチック基材は、プラスチック材料、成形品、フィルム基材、包装材

等の基材に使用される基材であればよいが、特に、グラビアロールコーティング（グラビアコーター）、フレキシロールコーティング（フレキシコーター）を使用する場合には、グラビア・フレキシ印刷分野で通常使用されているフィルム基材をそのまま使用できる。

[0081] 具体的には、例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46等のポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート（以下PETと称する場合がある）、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリトリメチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリ乳酸等のポリヒドロキシカルボン酸、ポリ（エチレンサクシネート）、ポリ（ブチレンサクシネート）等の脂肪族ポリエステル系樹脂などの生分解性樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリレート樹脂又はそれらの混合物等の熱可塑性樹脂よりなるフィルムやこれらの積層体が挙げられるが、中でも、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエステル、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレンからなるフィルムが好適に使用できる。これらの基材フィルムは、未延伸フィルムでも延伸フィルムでもよく、その製法も限定されるものではない。また、基材フィルムの厚さも特に限定されるものではないが、通常は $1\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ の範囲であればよい。また基材フィルムにはコロナ放電処理がされていることが好ましく、アルミ、シリカ、アルミナ等が蒸着されていてもよい。

[0082] （金属箔）

金属箔は、特に限定されず、公知の種々の金属箔を使用できる。例えば、金属箔の金属材料としては、アルミニウム、金、銀、銅、ステンレス、チタン、ニッケル等が挙げられる。これらの中でも製造工程の簡便さやコストの観点から、銅箔またはアルミニウム箔が好ましい。

[0083] また、基材は、前記紙基材やフィルム基材をドライラミネート法や無溶剤ラミネート法、あるいは押出ラミネート法により積層させた積層構造を有する積層体（積層フィルムと称される場合もある）であっても構わない。また

該積層体の構成に、金属箔、金属蒸着膜層、無機蒸着膜層、酸素吸収層、アンカーコート層、印刷層等の加飾層、ニス層等があっても構わない。このような積層体は用途に応じて多種存在するが、現在食品包装用や生活用品に最も多く使用される構成は、紙基材やフィルム基材を（F）と表現し、印刷やニス層を（P）と表現し、金属箔や蒸着膜層の金属あるいは無機層を（M）と表現し、接着剤層を（AD）、ホットメルト接着剤やヒートシール剤やコールドシール剤を（AD2）と表現すると、積層フィルムの具体的態様として以下の構成が考えられる。尚、本実施形態に係る積層フィルムは、もちろん以下の構成に限定されることはない。

- [0084] （F）／（P）／（F）  
 （F）／（P）／（AD）／（F）、  
 （F）／（P）／（AD）／（F）／（AD）／（F）、  
 （F）／（P）／（AD）／（M）／（AD）／（F）、  
 （F）／（P）／（AD）／（M）、  
 （F）／（P）／（AD）／（F）／（AD）／（M）／（AD）／（F）  
 、  
 （F）／（P）／（AD）／（M）／（AD）／（F）／（AD）／（F）  
 、  
 （M）／（P）／（AD）／（M）、  
 （M）／（P）／（AD）／（F）／（AD）／（M）、  
 （P）／（F）  
 （P）／（F）／（P）  
 （P）／（F）／（AD）／（F）、  
 （P）／（F）／（AD）／（F）／（AD）／（F）  
 （F）／（P）／（F）／（AD2）  
 （F）／（P）／（AD2）  
 （F）／（P）／（AD）／（M）／（AD2）

- [0085] 前記単層の紙基材あるいはフィルム基材、又は複数層の積層構造を有する

積層体は、業界や使用方法等により、機能性フィルム、軟包装フィルム、シュリンクフィルム、生活用品包装用フィルム、医薬品包装用フィルム、食品包装用フィルム、カートン、ポスター、チラシ、CDジャケット、ダイレクトメール、パンフレット、化粧品や飲料、医薬品、おもちゃ、機器等のパッケージ等に用いられる上質紙、コート紙、アート紙、模造紙、薄紙、厚紙等の紙、各種合成紙等様々な表現がなされているが、上記コーティング剤は特に限定なく使用することができる。この場合、コーティング剤は、これらを使用した容器や包装材とした際に最表層となる面にコーティングされることが好ましい。

[0086] [加飾層]

本実施形態の積層体は、上記基材のシール層とは反対側に設けられた加飾層を有していてもよい。この場合、上記コート層が加飾層を構成していてもよいし、コート層とは別の加飾層が設けられてもよい。上記コート層が加飾層を構成する場合、加飾層が上記タンニン酸誘導体を含有する。コート層とは別の加飾層が設けられる場合、加飾層は、例えば上記基材と上記コート層の間に設けられる。

[0087] 加飾層は、印刷インキを含有する印刷層で形成されてもよい。上記印刷層に使用される印刷インキは、特に限定はなく、オフセット平版インキ、グラビア印刷インキ、フレキソ印刷インキ、インクジェット印刷インキ等が挙げられる。

[0088] [ニス層]

また、本実施形態の積層体は、上記基材のシール層とは反対側に設けられたニス層を更に有していてもよい。この場合、上記コート層がニス層を構成してもよいし、コート層とは別のニス層が設けられてもよい。上記コート層がニス層を構成する場合、ニス層が上記タンニン酸誘導体を含有する。コート層とは別のニス層が設けられる場合、ニス層は、例えば上記コート層の上記基材とは反対側に設けられる。また、上記コート層が加飾層を構成する場合、ニス層が加飾層上に設けられてもよい。

[0089] ニス層に使用されるニスは、特に限定はなく、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、セルロース、硝化綿、アマイド系等が挙げられる。

[0090] <積層体の製造方法>

本実施形態に係る積層体は、例えば（１）基材の一方の面側にコーティング剤を塗工する工程、（２）前記コーティング剤を乾燥させてコート層を形成する工程、（３）基材の他方の面側にシール剤を塗工する工程、及び（４）前記剤を乾燥させてシール層を形成する工程を経ることにより、製造することができる。

[0091] 上記（１）の工程において、コーティング剤の塗布量は、特に制限されないが、好ましくは $0.5 \text{ g/m}^2$ 以上 $10 \text{ g/m}^2$ 以下、より好ましくは $1.0 \text{ g/m}^2$ 以上 $5.0 \text{ g/m}^2$ 以下である。

[0092] [コーティング剤]

コーティング剤は、複数の水酸基のうちの少なくとも一部が炭素原子数 $1 \sim 18$ の鎖状炭化水素基により置換されたタンニン酸誘導体と、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリエステル樹脂及びオレフィン樹脂からなる群から選択される少なくとも１種の樹脂と、媒体とを含有する。コーティング剤の媒体としては、有機溶剤等の溶剤が使用できる。

[0093] （溶剤）

溶剤としては、特に制限はないが、たとえばトルエン、キシレン、ソルベッソ#100、ソルベッソ#150等の芳香族炭化水素系有機溶剤、ヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系有機溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、ギ酸エチル、プロピオン酸ブチル等のエステル系の各種有機溶剤が挙げられる。また水混和性有機溶剤としてメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系、アセトン、メチルエチルケトン、シクロハキサノン等のケトン系、エチレングリコール（モノ、ジ）メチルエーテル、エチレングリ

コール（モノ，ジ）エチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、モノブチルエーテル、ジエチレングリコール（モノ，ジ）メチルエーテル、ジエチレングリコール（モノ，ジ）エチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール（モノ，ジ）メチルエーテル、プロピレングリコール（モノ，ジ）メチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコール（モノ，ジ）メチルエーテル等のグリコールエーテル系の各種有機溶剤が挙げられる。これらを単独または2種以上を混合しても用いることができる。

[0094] 尚、印刷時の作業衛生性と包装材料の有害性の両面から、酢酸エチル、酢酸プロピル、イソプロパノール、ノルマルプロパノールなどを使用し、トルエン等の芳香族溶剤やメチルエチルケトン等のケトン系溶剤を使用しない事がより好ましい。

[0095] 本実施形態のコーティング剤における上記タンニン酸誘導体の含有率は、好ましくは0.1質量%以上50質量%以下であり、より好ましくは0.5質量%以上20質量%以下である。

[0096] また、本実施形態のコーティング剤における上記樹脂の含有率は、好ましくは0.1質量%以上99.9質量%以下であり、より好ましくは0.5質量%以上99.5質量%以下である。

（その他の添加剤）

コーティング剤は、その他、コーティング剤に所望される基本物性を付与することを目的として、硬化剤、ワックス、キレート架橋剤、体質顔料、レベリング剤、消泡剤、可塑剤、赤外線吸収剤、紫外線吸収剤、芳香剤、難燃剤なども含むこともできる。

[0097] （コーティング剤の製造方法）

本開示で使用する前記コーティング剤は、バインダーとしての前記樹脂と前記タンニン酸誘導体を有機溶剤中に溶解及び／又は分散することにより製

造することができる。分散機としては、一般に使用される、例えば、ローラーミル、ボールミル、ペブルミル、アトライター、サンドミルなどを用いることができる。

[0098] 上記（３）の工程において、シール剤の塗布量は、特に制限されないが、好ましくは  $1.0 \text{ g/m}^2$  以上  $10 \text{ g/m}^2$  以下、より好ましくは  $1.0 \text{ g/m}^2$  以上  $5.0 \text{ g/m}^2$  以下である。

[0099] [シール剤]

シール剤は、特に制限されず、シール性を発現する上述の公知の樹脂と、媒体とを含有する。シール剤は、ヒートシール、コールドシールに使用される公知の熱可塑性樹脂を含有するのが好ましい。シール剤の媒体としては、有機溶剤等の溶剤、或いは水性媒体が使用できる。

[0100] （溶剤）

有機溶剤は、シール剤を希釈し塗工しやすくするために添加される。具体的には溶解性の高いトルエン、キシレン、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、シクロヘキサノン、トルオール、キシロール、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等を使用して希釈してもよい。近年の溶剤規制の観点からは、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、シクロヘキサノン、トルオール、キシロール、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等が挙げられる。これらの中でも溶解性の点から酢酸エチルやメチルエチルケトン（MEK）が好ましく用いられ、特に酢酸エチルが好ましい。規制を受けない溶剤だけを用いても、低温時の溶液が安定している。有機溶剤の使用量は所要される粘度によるが概ね 20 質量%以上 80 質量%以下の範囲で使用する人が多い。

[0101] シール剤は、複数の水酸基のうちの少なくとも一部が炭素原子数 1～18 の鎖状炭化水素基により置換されたタンニン酸誘導体を含有してもよい。シール剤における上記タンニン酸誘導体の含有率は、特に制限されないが、好

ましくは0.1質量%以上50質量%以下であり、より好ましくは0.5質量%以上20質量%以下である。

[0102] (シール剤の製造方法)

シール剤が上記タンニン酸誘導体を含有する場合、シール剤は、上記バインダー樹脂と上記タンニン酸誘導体を媒体中に溶解及び／又は分散することにより製造することができる。分散機としては、一般に使用される、例えば、ローラーミル、ボールミル、ペブルミル、アトライター、サンドミルなどを用いることができる。

[0103] 積層体の製造方法は、上記(1)～(4)の工程及び上記の順に限られない。積層体の製造方法は、例えば、先ず、基材の一方の面側にコーティング剤を塗工すると共に、基材の他方の面側にシール剤を塗工し(工程(1)及び工程(3))、その後、コーティング剤及びシール剤を乾燥してもよい(工程(2)及び工程(4))。

[0104] また、積層体有加飾層を有する場合、上記工程(1)において基材上に加飾層としてのコーティング剤を塗工することができる。また、積層体がコート層とは別の加飾層を有する場合、上記工程(1)の前に、基材の一方の面に加飾層を形成する工程を設けてもよい。この場合、その後に加飾層上にコーティング剤を塗工し、該コーティング剤を乾燥することができる。

[0105] また、積層体がニス層を有する場合、上記工程(1)において基材上にニス層としてのコーティング剤を塗工することができる。また、積層体がかート層とは別のニス層を有する場合、上記工程(1)の後に、コート層上にニス層を形成する工程を設けてもよい。

[0106] [積層体、及び、包装体又は容器の具体的構成]

図2A及び図2Bは、本実施形態に係る積層体の具体的構成の一例を示す断面図である。

図2Aに示すように、積層体10は、基材11と、基材11の一方に設けられたシール層12Aと、基材11のシール層12Aとは反対側に設けられたコート層13とを有する。コート層13は、(1)複数の水酸基のうちの

少なくとも一部が炭素原子数 1 ～ 18 の鎖状炭化水素基により置換されたタンニン酸誘導体と、(2) ウレタン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂、ポリエステル樹脂及びオレフィン樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種の樹脂とを含有する。以下、上記 (1) 及び (2) の化合物を含有するコート層を、単に「抗菌性コート層」とも称する。

[0107] 本実施形態では、抗菌性コート層 13 は、基材 11 の表面の全体に設けられており、積層体 10 の最表面に位置している。シール層 12A は、基材 11 の表面の一部、例えば基材 11 の表面の外縁部に配置されており、後述する包装体を組み立てる際のシール部として使用することができる。

[0108] また、図 2B に示すように、積層体 10 は、基材 11 と、基材 11 の一方に設けられたシール層 12B と、基材 11 のシール層 12B とは反対側に設けられた抗菌性コート層 13 とを有していてもよい。シール層 12B は、基材 11 の表面の全体に設けられており、その一部（外縁部）を、後述する包装体を組み立てる際のシール部として使用することができる。

[0109] 図 3A は、本実施形態に係る積層体 10 を用いた包装体の具体的構成の一例を示す断面図である。

図 3A に示すように、包装体 20 は、積層体 10 の 2 枚を貼り合わせて構成される外装部 21 と、外装部 21 の内側に形成された収容部 22 とを備えている。ここで、外装部 21 は、2 枚の積層体 10 を、それぞれの抗菌性コート層 13 が積層方向外側となる向きにした状態で貼り合わせて構成される。収容部 22 には内容物 C が収容可能であり、食品、医薬品などが収容される。収容部 22 は、空気などの気体を含んでいてもよいし、真空などの減圧状態であってもよい。

[0110] 積層体 10 は、基材 11 と、基材 11 の一方に設けられたシール層 12C と、基材 11 のシール層 12C とは反対側に設けられた抗菌性コート層 13 とを有する。

[0111] シール層 12C は、例えば、2 枚の積層体 10 に設けられた 2 つのシール層 12A 同士（図 2A）の接着によって形成されている。但し、2 枚の積層

体 10 のうちの一方のみにシール層 12 A を設け、他方にシール層を設けなくてもよい。この場合、2 枚の積層体 10 のうちの一方のシール層 12 A によってシール層 12 C が形成される。このシール層 12 C の封止により、収容部 22 が外部と隔離され、収容部 22 の密閉状態或いは密封状態が維持される。

[0112] 本実施形態では、抗菌性コート層 13 は、包装体 20 の最外層を構成しており、上記特定のタンニン酸誘導体が抗菌性コート層 13 の樹脂内部或いは樹脂表面に保持されている。本構成によれば、例えばヒトなどの接触によって菌、ウィルス等の物質が抗菌性コート層 13 に付着した場合であっても、抗菌性コート層 13 によって菌、ウィルス等の増殖を抑制することができる。

[0113] 図 3 B は、本実施形態に係る積層体 10 を用いた容器の具体的構成の一例を示す斜視図である。

図 3 B に示すように、容器 30 は、容器本体 31 と、容器本体 31 に取り付けられた積層体 10 とを備える。

積層体 10 は、基材 11 と、基材 11 の一方に設けられたシール層 12 D と、基材 11 のシール層 12 D とは反対側に設けられた抗菌性コート層 13 とを有する。シール層 12 D は、複数の水酸基のうちの少なくとも一部が炭素原子数 1 ～ 18 の鎖状炭化水素基により置換されたタンニン酸誘導体を含有する。以下、上記特定のタンニン酸誘導体を含有するシール層を、単に「抗菌性シール層」とも称する。

[0114] 本実施形態では、積層体 10 は、容器本体 31 の蓋材を構成しており、容器本体 31 の開口部 32 を閉塞するように当該容器本体 31 に取り付けられる。このとき、この抗菌性シール層 12 D の封止により、内部空間 33 が外部と隔離され、内部空間 33 の密閉状態或いは密封状態が維持される。

[0115] また、この抗菌性シール層 12 D は、蓋材の最内層を構成しており、上記特定のタンニン酸誘導体が抗菌性シール層 12 D の樹脂内部或いは樹脂表面に保持されている。本構成によれば、容器本体 31 の内部空間 33 に収容さ

れた食品、医薬品などの内容物が抗菌性シール層 12D に接触した場合であっても、シール層に含まれる抗菌性物質の溶出などに因る内容物の汚染の発生を防止することができる。

[0116] 図 4 は、本実施形態に係る積層体 10 を用いた包装体の具体的構成の他の一例を示す斜視図である。

図 4 に示すように、包装体 40 は、積層体 10 の複数枚を貼り合わせて構成される外装部 41 と、外装部 41 の内側に形成された収容部 42 とを備えている。積層体 10 は、基材 11 と、基材 11 の一方に設けられたシール層 12B と、基材 11 のシール層 12B とは反対側に設けられた抗菌性コート層 13 とを有する。収容部 42 は、例えば底部に位置する積層体 10 と、外周部に位置する積層体とが貼り合わされて構成されている。

[0117] シール層 12B は、基材 11 の表面の一部に設けられており、外装部 41 の開口部 43 に配置されている。包装体 40 の収容部 42 に内容物を収容した後、開口部 43 を閉塞してシール層 12B 同士を当接させた状態でヒートシールすることにより、収容部 42 が外部と隔離され、収容部 42 の密閉状態或いは密封状態が維持される。

[0118] 本実施形態では、抗菌性コート層 13 は、包装体 40 の最外層を構成しており、上記特定のタンニン酸誘導体が抗菌性コート層 13 の樹脂内部或いは樹脂表面に保持されている。本構成によれば、抗菌性コート層 13 によって菌、ウィルス等の増殖が抑制される。

[0119] 図 5A は、本実施形態に係る積層体 10 を用いた包装体の具体的構成の他の一例を示す斜視図であり、図 5B は、図 5A の線 I-I に沿う断面図である。

図 5A 及び図 5B に示すように、包装体 50 は、積層体 10 の 2 枚を貼り合わせて構成される外装部 51 と、外装部 51 の内側に形成された収容部 52 とを備えている。収容部 52 には内容物 C が収容可能であり、食品、医薬品などが収容される。収容部 52 は、空気などの気体を含んでいてもよいし、真空などの減圧状態であってもよい。

[0120] 積層体 10 は、基材 11 と、基材 11 の一方に設けられた抗菌性シール層 12 E と、基材 11 のシール層 12 E とは反対側に設けられた抗菌性コート層 13 とを有する。

[0121] 抗菌性シール層 12 E は、例えば、2 枚の積層体 10 に設けられた 2 つのシール層 12 A 同士（図 2 B）の接着によって形成されている。但し、2 枚の積層体 10 のうちの一方のみにシール層 12 A を設け、他方にシール層を設けなくてもよい。この場合、2 枚の積層体 10 のうちの一方のシール層 12 A によって抗菌性シール層 12 E が形成される。この抗菌性シール層 12 E の封止により、収容部 52 が外部と隔離され、収容部 52 の密閉状態或いは密封状態が維持される。

[0122] 抗菌性コート層 13 は、包装体 20 の最外層を構成しており、上記特定のタンニン酸誘導体が抗菌性コート層 13 の樹脂内部或いは樹脂表面に保持されている。

[0123] 本構成によれば、抗菌性コート層 13 によって菌、ウィルス等の増殖が抑制され、また、抗菌性シール層 12 E に含まれる抗菌性物質の溶出などによる内容物 C の汚染の発生を防止することができる。

[0124] 抗菌性コート層 13 は、加飾層又はニス層を構成していてもよい。これにより、菌、ウィルス等の増殖の抑制や内容物 C の汚染の発生の防止に加え、層構成を簡略化することができ、包装体の軽量化やコスト低減を図ることができる。

[0125] 図 6 は、本実施形態に係る積層体 10 を用いた容器の具体的構成の他の一例を示す斜視図である。

図 6 に示すように、容器 60 は、容器本体 61 と、容器本体 31 に取り付けられた 2 つの積層体 10-1, 10-2 とを備える。

[0126] 積層体 10-1 は、基材 11 と、基材 11 の一方に設けられた抗菌性シール層 12 D と、基材 11 の抗菌性シール層 12 D とは反対側に設けられた抗菌性コート層 13 とを有する。積層体 10-1 は、容器本体 61 の蓋材を構成しており、容器本体 61 の開口部 62 を閉塞するように当該容器本体 31

に取り付けられる。このとき、この抗菌性シール層 1 2 D の封止により、内部空間 6 3 が外部と隔離され、内部空間 6 3 の密閉状態或いは密封状態が維持される。

[0127] 積層体 1 0 - 1 の抗菌性コート層 1 3 は、容器 6 0 の最外層を構成しており、上記特定のタンニン酸誘導体が抗菌性コート層 1 3 の樹脂内部或いは樹脂表面に保持されている。また、抗菌性シール層 1 2 D は、容器 6 0 の最内層を構成しており、上記特定のタンニン酸誘導体が抗菌性シール層 1 2 D の樹脂内部或いは樹脂表面に保持されている。

[0128] 積層体 1 0 - 2 は、基材 1 1 と、基材 1 1 の一方に設けられたシール層 1 2 B と、基材 1 1 のシール層 1 2 B とは反対側に設けられた抗菌性コート層 1 3 とを有する。積層体 1 0 - 2 は、容器本体 6 1 の外面、例えば外周面に取り付けられている。積層体 1 0 - 1 の抗菌性コート層 1 3 は、容器 6 0 の最外層を構成しており、上記特定のタンニン酸誘導体が抗菌性コート層 1 3 の樹脂内部或いは樹脂表面に保持されている。

[0129] 本構成によれば、積層体 1 0 - 1 , 1 0 - 2 の抗菌性コート層 1 3 , 1 3 によって菌、ウィルス等の増殖を抑制することができ、また、抗菌性シール層 1 2 D に含まれる抗菌性物質の溶出などに因る内容物 C の汚染の発生を防止することができる。

## 実施例

[0130] 以下、本発明の実施例を説明する。本発明は、以下に示す実施例に限定されるものではない。実施例中、特段の記載がない限り、表中の数値の単位は質量%である。

[0131] (タンニン酸誘導体の合成)

### [合成例 1]

タンニン酸（東京化成社製）を 3 5 部とし、ヨウ化 n - メチル 6 5 部を N , N - ジメチルホルムアミド（以下 DMF と称す）に溶解し、6 3 部の炭酸カリウムを加え、8 5 °C 1 0 時間反応した。その後、DMF を減圧蒸留、水洗、乾燥工程を経た炭素原子数 1 のアルキル基が 5 当量（置換基数の 2 0

%) 置換されたタンニン酸誘導体 (T A 1 - 5) を得た。尚、合成例 1 ~ 6 では、全ての材料に東京化成社製のものを使用し、合成を行った。

[0132] [合成例 2]

タンニン酸を 6 2 部とし、ヨウ化 n - ヘキシル 3 8 部を DMF に溶解し、2 5 部の炭酸カリウムを加え、8 5 °C 1 0 時間反応した。その後、DMF を減圧蒸留、水洗、乾燥工程を経た炭素原子数 6 のアルキル基が 5 当量置換されたタンニン酸誘導体 (T A 6 - 5) を得た。

[0133] [合成例 3]

タンニン酸を 3 5 部とし、ヨウ化 n - オクタデカン 6 5 部を DMF に溶解し、2 4 部の炭酸カリウムを加え、8 5 °C 1 0 時間反応した。その後、DMF を減圧蒸留、水洗、乾燥工程を経た炭素原子数 1 8 のアルキル基が 5 当量置換されたタンニン酸誘導体 (T A 1 8 - 5) を得た。

[0134] [合成例 4]

タンニン酸を 3 7 部とし、ヨウ化 n - メチル 6 3 部を DMF に溶解し、6 1 部の炭酸カリウムを加え、8 5 °C 1 0 時間反応した。その後、DMF を減圧蒸留、水洗、乾燥工程を経た炭素原子数 1 のアルキル基が 2 0 当量 (置換基数の 7 5 %) 置換されたタンニン酸誘導体 (T A 1 - 2 0) を得た。

[0135] [合成例 5]

タンニン酸を 2 9 部とし、ヨウ化 n - ヘキシル 7 1 部を DMF に溶解し、4 6 部の炭酸カリウムを加え、8 5 °C 1 0 時間反応した。その後、DMF を減圧蒸留、水洗、乾燥工程を経た炭素原子数 6 のアルキル基が 2 0 当量置換されたタンニン酸誘導体 (T A 6 - 2 0) を得た。

[0136] [合成例 6]

タンニン酸を 2 8 部とし、ヨウ化 n - オクタデカン 8 2 部を DMF に溶解し、3 0 部の炭酸カリウムを加え、8 5 °C 1 0 時間反応した。その後、DMF を減圧蒸留、水洗、乾燥工程を経た炭素原子数 1 8 のアルキル基が 2 0 当量置換されたタンニン酸誘導体 (T A 1 8 - 2 0) を得た。

[0137] (コーティング剤及びシール性コーティング剤の製造方法)

樹脂A、B、C、Eをメチルエチルケトン（以下MEKと称す）に溶解し、固形分40%の樹脂溶液を製造した。

樹脂A：塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂「日信化学社製 ソルバインA」

樹脂B：ポリエステル樹脂「東洋紡社製 バイロンGK-880」

樹脂C：アクリル樹脂「EVONIK社製 DEGALAN（登録商標） P74」

樹脂E：ウレタン樹脂「三洋化成社製 サンプレンIB-465」

[0138] またシール性コーティング剤は、シール剤Dをそのまま使用した。

シール剤D：アクリル樹脂「DICグラフィックス社製 ディックシールA-415」

[0139] 合成例1～6で製造したタンニン酸誘導体を、表1A及び表1Bに示す組成で混合し、コーティング剤1～8、15及びシール性コーティング剤1を製造した。表1A及び表1B中には、外観が透明な溶液に「クリアー」と示す。

[0140]

[表1A]

| 表1A     | コーティング剤<br>1 | コーティング剤<br>2 | コーティング剤<br>3 | コーティング剤<br>4 | コーティング剤<br>5 | コーティング剤<br>6 |
|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| TA1-5   |              |              | 4            |              |              |              |
| TA6-5   | 0.2          | 4            |              |              |              |              |
| TA18-5  |              |              |              | 4            |              |              |
| TA1-20  |              |              |              |              | 4            |              |
| TA6-20  |              |              |              |              |              | 4            |
| TA18-20 |              |              |              |              |              |              |
| 樹脂A溶液   | 99.5         | 90           | 90           | 90           | 90           | 90           |
| 樹脂B溶液   |              |              |              |              |              |              |
| 樹脂C溶液   |              |              |              |              |              |              |
| シール剤D   |              |              |              |              |              |              |
| MEK     | 0.3          | 6            | 6            | 6            | 6            | 6            |
| 合計      |              | 100          | 100          | 100          | 100          | 100          |
| 溶液外観    | クリアー         | クリアー         | クリアー         | クリアー         | クリアー         | クリアー         |

[0141]

[表1B]

| 表1B     | コーティング剤<br>7 | コーティング剤<br>8 | コーティング剤<br>15 | シール性<br>コーティング剤<br>1 |
|---------|--------------|--------------|---------------|----------------------|
| TA1-5   |              |              |               |                      |
| TA6-5   | 4            | 4            | 4             |                      |
| TA18-5  |              |              |               |                      |
| TA1-20  |              |              |               |                      |
| TA6-20  |              |              |               |                      |
| TA18-20 |              |              |               | 4                    |
| 樹脂A溶液   |              |              |               |                      |
| 樹脂B溶液   | 90           |              |               |                      |
| 樹脂C溶液   |              | 90           |               |                      |
| 樹脂E溶液   |              |              | 90            |                      |
| シール剤D   |              |              |               | 90                   |
| MEK     | 6            | 6            | 6             | 6                    |
| 合計      | 100          | 100          | 100           | 100                  |
| 溶液外観    | クリアー         | クリアー         | クリアー          | クリアー                 |

## [0142] [実施例 1 ～ 1 0]

## (積層体の製造)

コーティング剤 1 ～ 8、1 5 あるいはシール性コーティング剤 1 を、基材である  $8 \mu\text{m}$  のアルミ箔に、コーティング剤量  $5 \text{ g} / \text{m}^2$  (固形分) になるように塗工し、 $80^\circ\text{C}$ 、2 分間で有機溶剤を揮発させ、積層体を製造した。

[0143] 次に、実施例 1 ～ 1 0 で得られた積層体を、以下の方法にて評価した。コーティング剤 1 ～ 8、1 5 によるコート層を設けた積層体は、抗菌性試験に用い、シール性コーティング剤 1 によるコート層を設けた積層体は、抗菌性試験、シール試験及び包装体試験に用いた。

## [0144] &lt;抗菌性試験&gt;

抗菌試験として、大腸菌を用い、J I S Z 2 8 0 1 (大腸菌のみ) に準拠して試験を実施した。評価は、抗菌加工製品と無加工製品とにおける細菌を接種培養後の生菌数の対数値の差を示す値である抗菌活性値で実施した。抗菌活性値が 2 以上である場合を「抗菌性有り」、抗菌活性値が 2 未満であ

る場合を「抗菌性無し」とした。

[0145] <シール試験>

熱傾斜式ヒートシールテスター（テスター産業社製）を用い、シール温度  $150^{\circ}\text{C}$  で圧力  $1\text{ kg/cm}^2$ 、1秒間で、シール性コーティング剤によるシール層同士をヒートシールした。サンプル幅を  $15\text{ mm}$  とし、引張り速度  $200\text{ mm/min}$  でシール強度を測定し、これをヒートシール強度とした。ヒートシール強度が  $2\text{ N/15 mm}$  以上である場合を「合格」とした。

[0146] <包装体試験>

ディックドライ L X-470EL 及び S P-60（DIC グラフィックス社製）を 1 : 1 に配合した 2 液型反応性接着剤を使用し、 $20\text{ }\mu\text{m}$  の OPP フィルムと  $30\text{ }\mu\text{m}$  の CPP フィルムとを、固形分塗布量  $2.0\text{ g/m}^2$  で塗布しラミネートした。このラミネートフィルムに対し、CPP フィルム側にシール性コーティング剤を全面に塗工し、有機溶剤を乾燥してシール層を作製した。該シール層を内側になるように折り曲げ、 $1\text{ atm}$ 、 $150^{\circ}\text{C}$ 、1秒間でシール層同士をヒートシールして、内容物の接触部分が  $200\text{ cm}^2$  となる包装体（パウチ）を製造した。

得られた包装体にナチュラルチーズを充填し、室温で 10 日間保存後の内容物の外観の変化の有無を確認し、経時で外観が変化していない場合を「合格」とした。

[0147] 上記の方法にて実施例 1 ~ 10 を評価した結果を、表 2 A ~ 表 2 B に示す。

[0148]

[表2A]

| 表2A   | 実施例1         | 実施例2         | 実施例3         | 実施例4         | 実施例5         | 実施例6         |
|-------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| コート層  | コーティング剤<br>1 | コーティング剤<br>2 | コーティング剤<br>3 | コーティング剤<br>4 | コーティング剤<br>5 | コーティング剤<br>6 |
| 抗菌性   | 有り           | 有り           | 有り           | 有り           | 有り           | 有り           |
| シール試験 | -            | -            | -            | -            | -            | -            |
| 包装体試験 | -            | -            | -            | -            | -            | -            |

[0149]

[表2B]

| 表2B   | 実施例7         | 実施例8         | 実施例10         | 実施例9                 |
|-------|--------------|--------------|---------------|----------------------|
| コート層  | コーティング剤<br>7 | コーティング剤<br>8 | コーティング剤<br>15 | シール性<br>コーティング剤<br>1 |
| 抗菌性   | 有り           | 有り           | 有り            | 有り                   |
| シール試験 | －            | －            | －             | 合格                   |
| 包装体試験 | －            | －            | －             | 合格                   |

## [0150] [比較例 1]

アルキル変性していないタンニン酸を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてコーティング剤 9 を作製し、積層体を製造した。

## [0151] [比較例 2]

アルキル変性していないタンニン酸を用い、且つタンニン酸の含有量を 0.2 質量％及び樹脂 B の含有量を 99.5 ％に変更したこと以外は、実施例 7 と同様にしてコーティング剤 10 を作製し、積層体を製造した。

## [0152] [比較例 3]

アルキル変性していないタンニン酸を用い、且つタンニン酸の含有量を 0.2 質量％及び樹脂 C の含有量を 99.5 ％に変更したこと以外は、実施例 8 と同様にしてコーティング剤 11 を作製し、積層体を製造した。

## [0153] [比較例 4]

アルキル変性していないタンニン酸を用い、且つタンニン酸の含有量を 0.2 質量％及びシール剤 D の含有量を 99.5 ％に変更したこと以外は、実施例 9 と同様にしてシール性コーティング剤 2 を作製し、積層体を製造した。

## [0154] [比較例 5]

タンニン酸を用いずに樹脂 A 溶液のみとしたこと以外は、実施例 1 と同様にしてコーティング剤 12 を作製し、積層体を製造した。

## [0155] [比較例 6]

タンニン酸を用いずに樹脂 B 溶液のみとしたこと以外は、実施例 7 と同様

にしてコーティング剤 13 を作製し、積層体を製造した。

[0156] [比較例 7]

タンニン酸を用いずに樹脂 C 溶液のみとしたこと以外は、実施例 8 と同様にしてコーティング剤 14 を作製し、積層体を製造した。

[0157] [比較例 8]

タンニン酸を用いずにシール剤 D のみとしたこと以外は、実施例 9 と同様にしてシール性コーティング剤 3 を作製し、積層体を製造した。

[0158] [比較例 9]

アルキル変性していないタンニン酸を用い、且つタンニン酸の含有量を 0.2 質量% 及び樹脂 E の含有量を 99.5 % に変更したこと以外は、実施例 10 と同様にしてコーティング剤 15 を作製し、積層体を製造した。

[0159] [比較例 10]

タンニン酸を用いずに樹脂 E 溶液のみとしたこと以外は、実施例 10 と同様にしてコーティング剤 16 を作製し、積層体を製造した。

[0160] 上記の方法にて比較例 1 ～ 10 を評価した結果を、表 3 A ～ 表 3 B に示す。

[0161] [表 3A]

| 表3A   | 比較例1         | 比較例2          | 比較例3          | 比較例4                 | 比較例9          |
|-------|--------------|---------------|---------------|----------------------|---------------|
| コート層  | コーティング剤<br>9 | コーティング剤<br>10 | コーティング剤<br>11 | シール性<br>コーティング剤<br>2 | コーティング剤<br>15 |
| タンニン酸 | 0.2          | 0.2           | 0.2           | 0.2                  | 0.2           |
| 樹脂A溶液 | 99.5         |               |               |                      |               |
| 樹脂B溶液 |              | 99.5          |               |                      |               |
| 樹脂C溶液 |              |               | 99.5          |                      |               |
| シール剤D |              |               |               | 99.5                 |               |
| 樹脂E溶液 |              |               |               |                      | 99.5          |
| MEK   | 0.3          | 0.3           | 0.3           | 0.3                  | 0.3           |
| 合計    | 100          | 100           | 100           | 100                  | 100           |
| 溶液外観  | 沈殿           | 沈殿            | 沈殿            | 沈殿                   | 沈殿            |
| 抗菌性   | 無し           | 無し            | 無し            | 無し                   | 無し            |

[0162]

[表3B]

| 表3B   | 比較例5          | 比較例6          | 比較例7          | 比較例8                 | 比較例10         |
|-------|---------------|---------------|---------------|----------------------|---------------|
| コート層  | コーティング剤<br>12 | コーティング剤<br>13 | コーティング剤<br>14 | シール性<br>コーティング剤<br>3 | コーティング剤<br>16 |
| タンニン酸 |               |               |               |                      |               |
| 樹脂A溶液 | 100           |               |               |                      |               |
| 樹脂B溶液 |               | 100           |               |                      |               |
| 樹脂C溶液 |               |               | 100           |                      |               |
| シール剤D |               |               |               | 100                  |               |
| 樹脂E溶液 |               |               |               |                      | 100           |
| MEK   |               |               |               |                      |               |
| 合計    | 100           | 100           | 100           | 100                  | 100           |
| 抗菌性   | 無し            | 無し            | 無し            | 無し                   | 無し            |

[0163] 表2A～表2Bの結果から、実施例1～8、10のいずれでも、炭素原子数1、6又は18のアルキル基が置換されたタンニン酸誘導体を、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、又はウレタン樹脂に含有させたコーティング剤1～8、10を用いてコート層を形成すると、抗菌活性値が2以上であった。よって、コート層表面において細菌の増殖が抑制され、十分な抗菌性を有していることが分かった。

[0164] また、実施例9においても、炭素原子数18のアルキル基が置換されたタンニン酸誘導体をアクリル樹脂に含有させたシール性コーティング剤1を用いてコート層を形成すると、抗菌活性値が2以上であった。よってシール性コーティング剤を用いたコート層表面においても、細菌の増殖が抑制され、十分な抗菌性を有していることが分かった。

更に実施例9では、ヒートシール強度が2N/15mm以上であり、十分なシール性を有していることが分かった。また、室温で10日間保存後の内容物の外観が変化しておらず、内容物の安全性が確認された。

[0165] 一方、表3A～表3Bの結果から、比較例1～3、9では、アルキル変性していないタンニン酸を、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、又はウレタン樹脂に含有させたコーティング剤9～11、15を用いてコート層を形成すると、抗菌活性値が2未満であり、コ

ート層表面において細菌の増殖が発生していた。

また、比較例 4 では、アルキル変性していないタンニン酸をアクリル樹脂に含有させたシール性コーティング剤 2 を用いてコート層を形成すると、抗菌活性値が 2 未満であり、コート層表面において細菌の増殖が発生していた。

[0166] 比較例 5 ～ 7、10 では、タンニン酸を含有せず、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、又はウレタン樹脂を含有するコーティング剤 12 ～ 14、16 を用いてコート層を形成すると、抗菌活性値が 2 未満であり、コート層表面において細菌の増殖が発生していた。

比較例 8 では、タンニン酸を含有しないシール性コーティング剤 3 を用いてコート層を形成すると、抗菌活性値が 2 未満であり、コート層表面において細菌の増殖が発生していた。

## 符号の説明

- [0167] 10 積層体
- 10-1 積層体
  - 10-2 積層体
  - 11 基材
  - 12A シール層
  - 12B シール層
  - 12C シール層
  - 12D シール層（抗菌性シール層）
  - 12E シール層（抗菌性シール層）
  - 13 コート層（抗菌性コート層）
  - 20 包装体
  - 21 外装部
  - 22 収容部
  - 30 容器
  - 31 容器本体

- 3 2 開口部
- 3 3 内部空間
- 4 0 包装体
- 4 1 外装部
- 4 2 収容部
- 4 3 開口部
- 5 0 包装体
- 5 1 外装部
- 5 2 収容部
- 6 0 容器
- 6 1 容器本体
- 6 2 開口部
- 6 3 内部空間

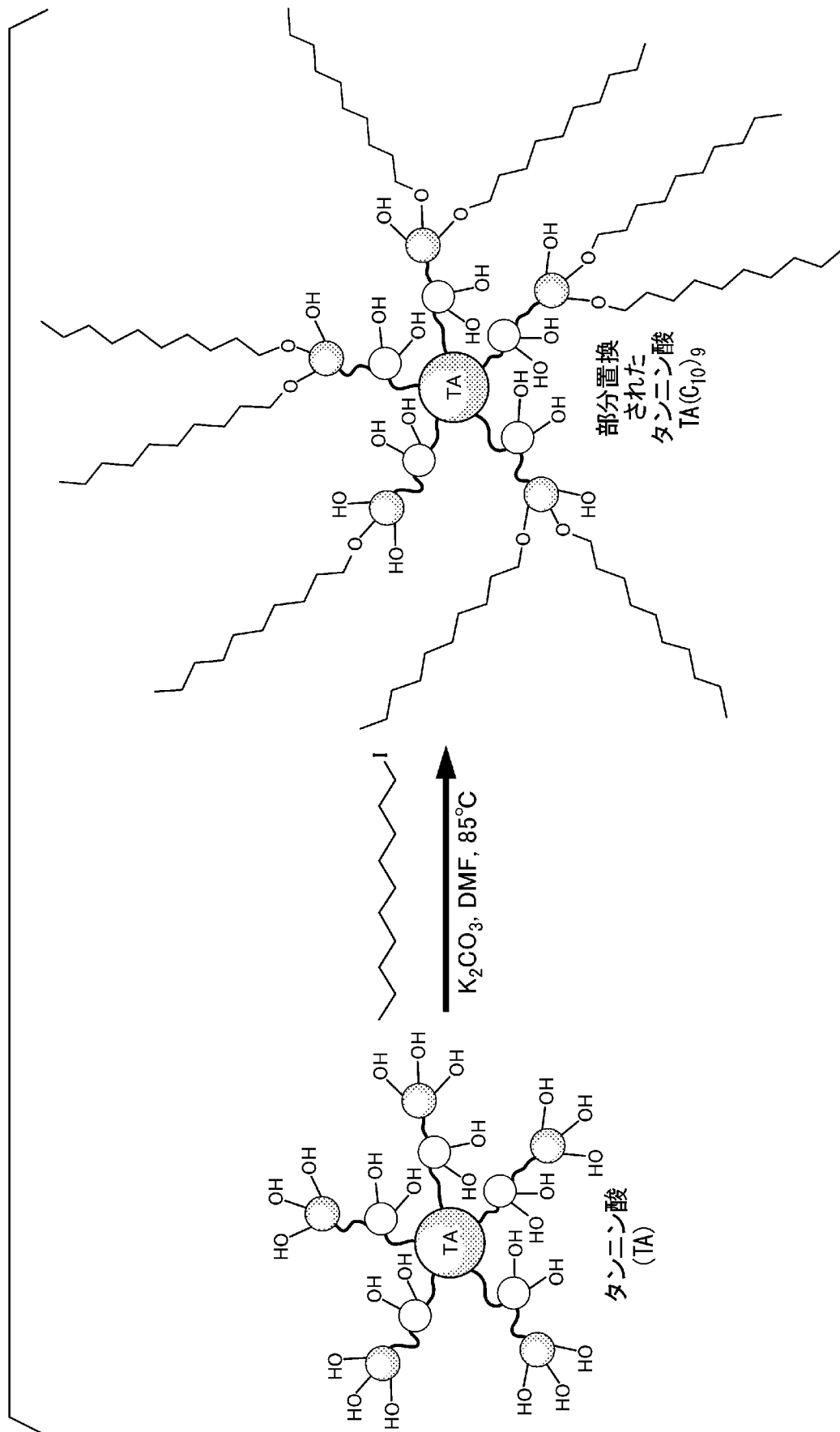
## 請求の範囲

- [請求項1]        基材と、前記基材の一方に設けられたシール層と、前記基材の前記シール層とは反対側に設けられたコート層とを有する積層体であって、
- 、
- 前記コート層が、
- 複数の水酸基のうちの少なくとも一部が炭素原子数 1 ～ 18 の鎖状炭化水素基により置換されたタンニン酸誘導体と、
- ウレタン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリエステル樹脂及びオレフィン樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種の樹脂と、
- を含有する積層体。
- [請求項2]        前記コート層が、前記タンニン酸誘導体及び前記樹脂を含む有機物バインダーで構成される、請求項 1 に記載の積層体。
- [請求項3]        前記コート層が、加飾層を構成している、請求項 1 又は 2 に記載の積層体。
- [請求項4]        前記加飾層は、印刷インキを含有する印刷層で形成されている、請求項 3 に記載の積層体。
- [請求項5]        前記コート層が、シール性のコーティング剤が塗工された層である、請求項 3 に記載の積層体。
- [請求項6]        前記シール層が、複数の水酸基のうちの少なくとも一部が炭素原子数 1 ～ 18 の鎖状炭化水素基により置換されたタンニン酸誘導体を含有する、請求項 1 に記載の積層体。
- [請求項7]        前記シール層が、前記タンニン酸誘導体及び樹脂を含む有機物バインダーで構成される、請求項 6 に記載の積層体。
- [請求項8]        容器本体と、前記容器本体に取り付けられた請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の積層体の一又は複数とを備える、包装体又は容器。
- [請求項9]        前記積層体が、前記容器本体の蓋材を構成する、請求項 8 に記載の包装体又は容器。

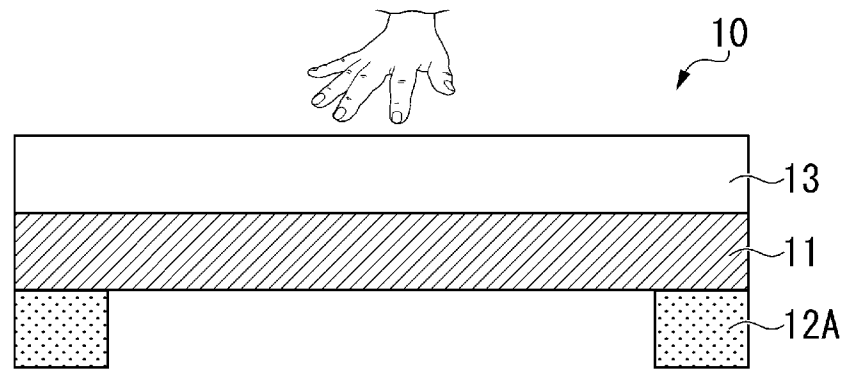
[請求項10] 前記積層体が、前記容器本体の外面に取り付けられる、請求項8に記載の包装体又は容器。

[請求項11] 請求項1～7のいずれか1項に記載の積層体の一又は複数を貼り合わせて構成される外装部と、前記外装部の内側に形成された収容部と、を備える包装体又は容器。

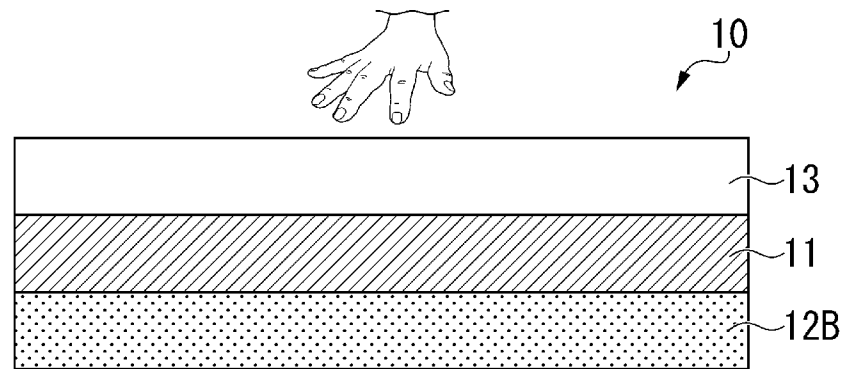
[図1]



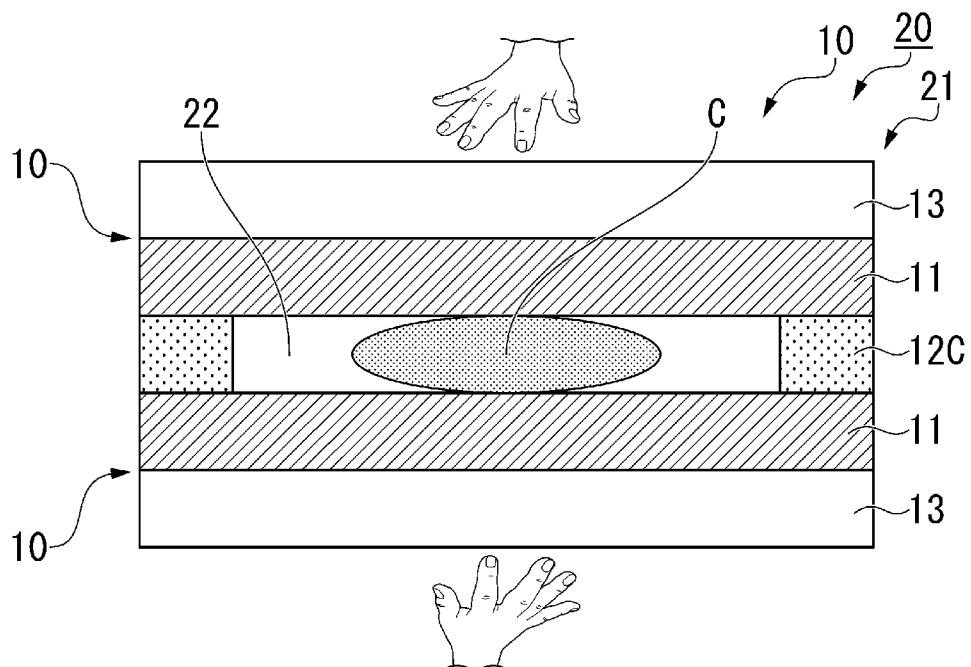
[図2A]



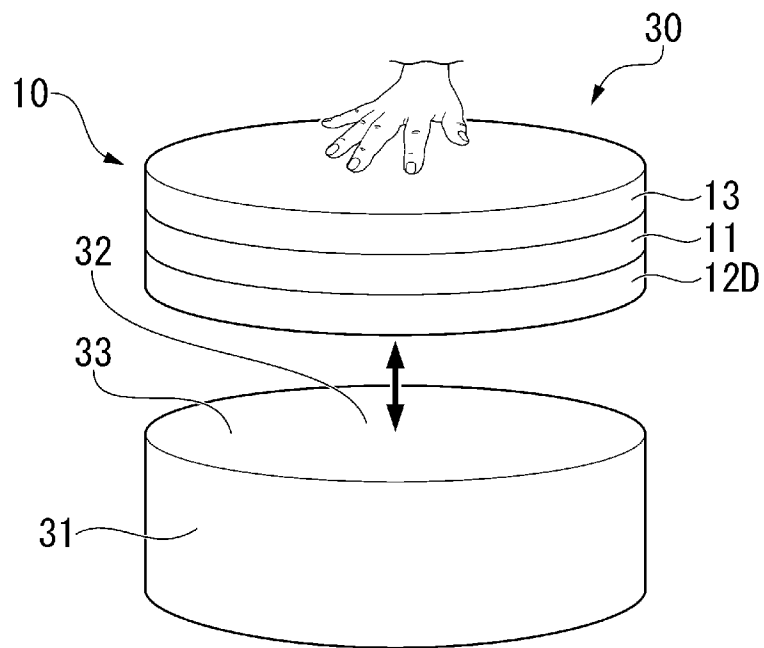
[図2B]



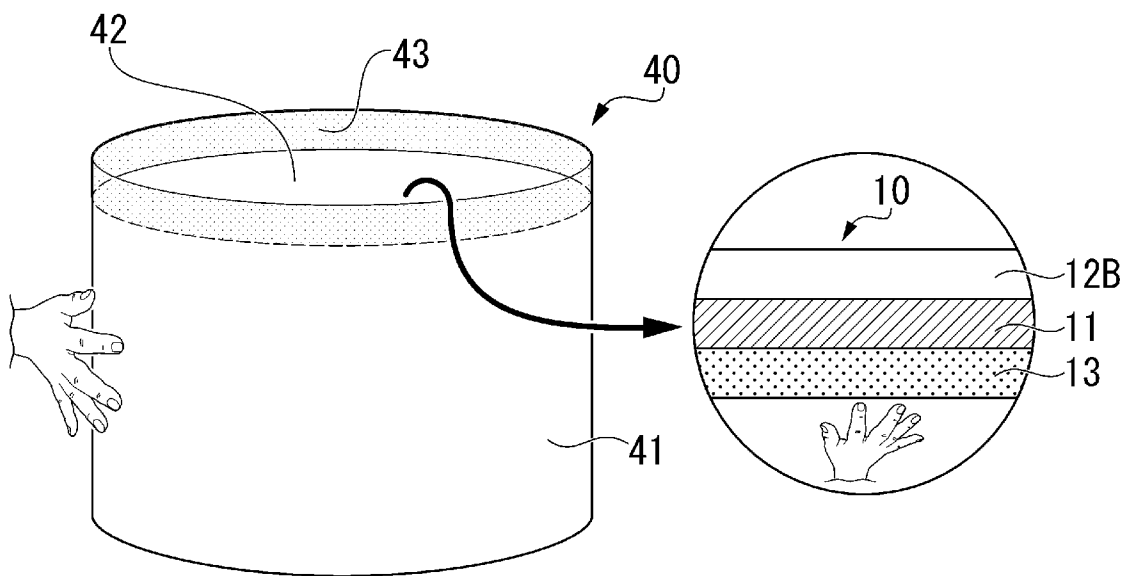
[図3A]



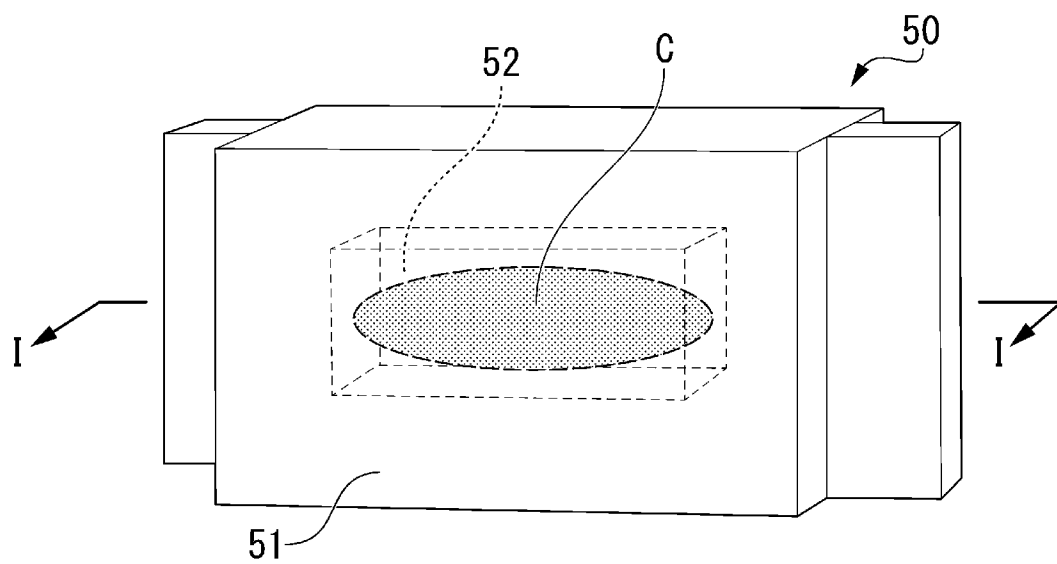
[図3B]



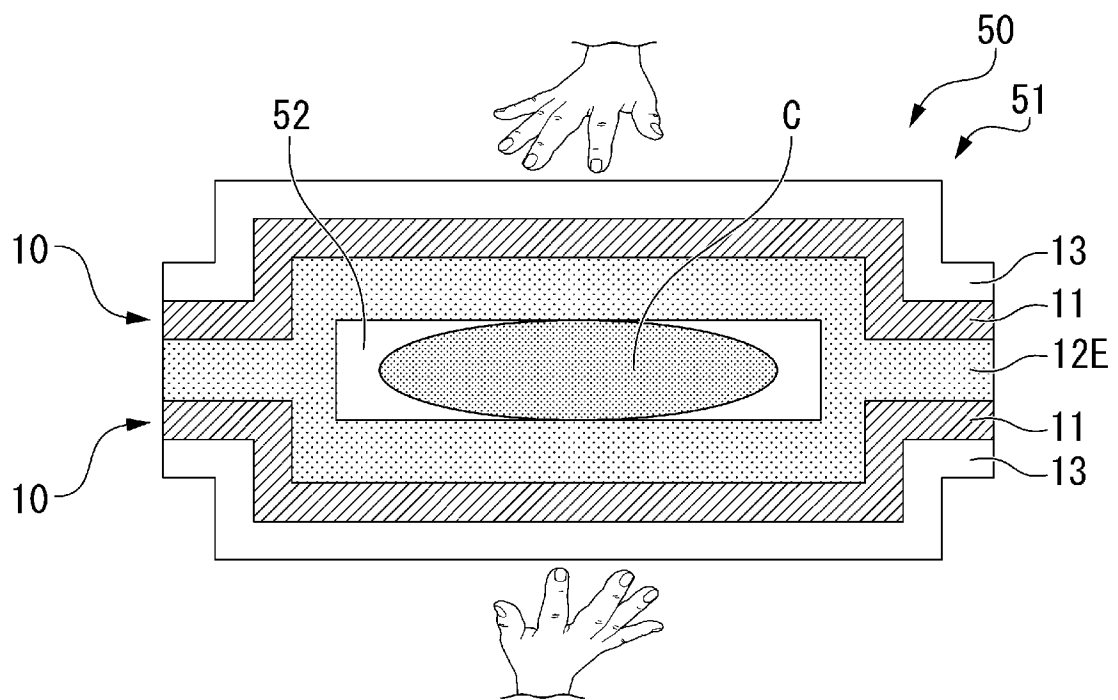
[図4]



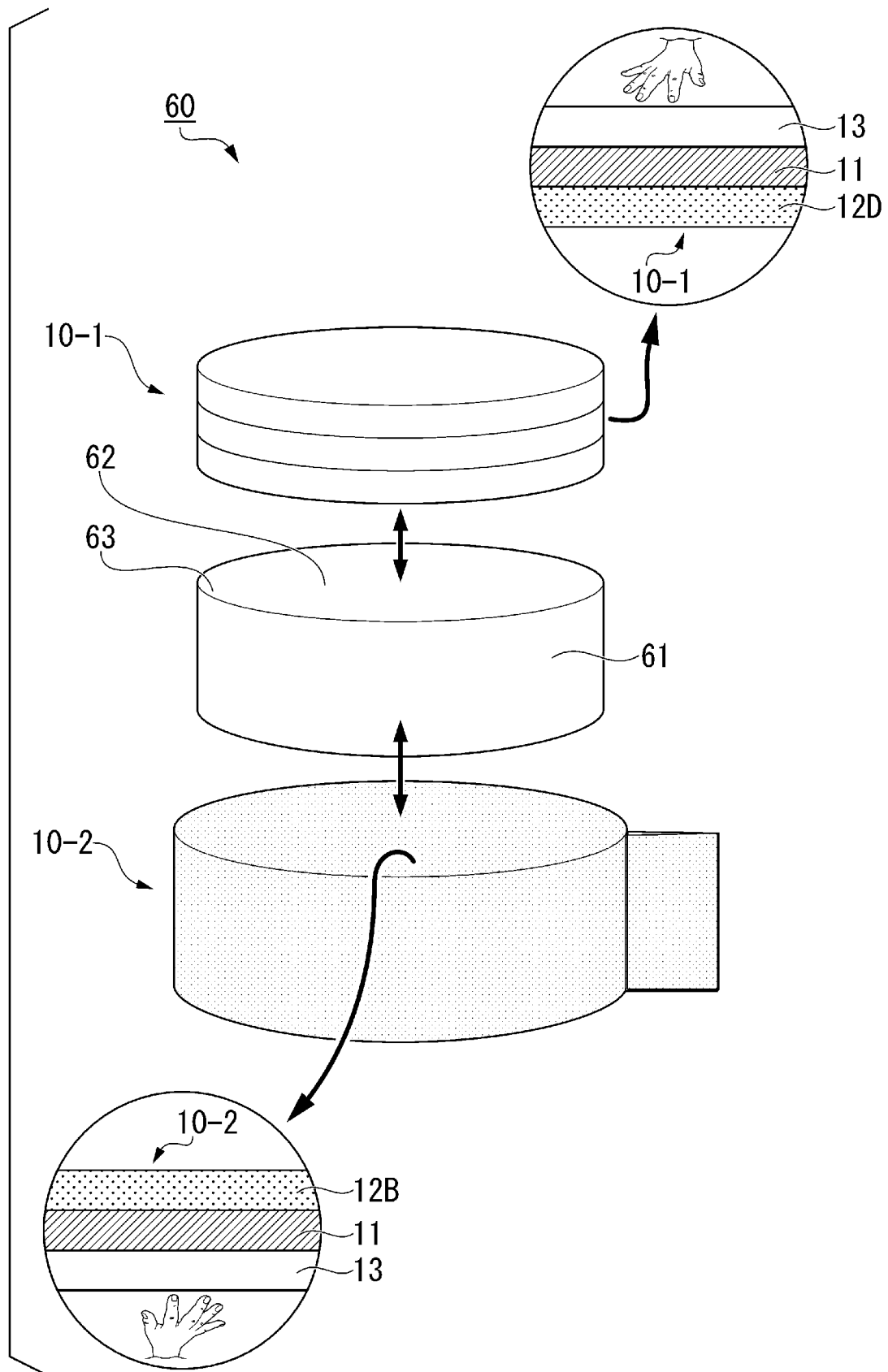
[図5A]



[図5B]



[図6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/043433

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**B32B 27/18**(2006.01)i; **B32B 27/30**(2006.01)i; **B32B 27/32**(2006.01)i; **B32B 27/36**(2006.01)i; **B32B 27/40**(2006.01)i;  
**B65D 65/40**(2006.01)i; **C09J 11/06**(2006.01)i; **C09D 201/02**(2006.01)i; **C09J 201/02**(2006.01)i; **C09D 11/10**(2014.01)i;  
**C09D 7/63**(2018.01)i; **C09J 7/35**(2018.01)i

FI: B32B27/18 F; B32B27/30 A; B32B27/36; B32B27/32 Z; B32B27/40; C09D201/02; C09D7/63; C09D11/10;  
C09J201/02; C09J11/06; C09J7/35; B65D65/40 D

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;B65D65/00-65/46;C09J7/00-7/50

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996  
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021  
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021  
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2015-113411 A (HENKEL JAPAN LTD) 22 June 2015 (2015-06-22)<br>claim 1, 2, paragraphs [0049], [0064]-[0065], example 12, table 1, fig. 1           | 1-11                  |
| Y         | WO 2018/142793 A1 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 09 August<br>2018 (2018-08-09)<br>paragraphs [0007], [0030], [0062], example 2, fig. 18 | 1-11                  |

☐ 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

**24 December 2021**

Date of mailing of the international search report

**11 January 2022**

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)  
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915  
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2021/043433**

| Patent document<br>cited in search report |             |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s)                                                            | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-------------|----|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| JP                                        | 2015-113411 | A  | 22 June 2015                         | (Family: none)                                                                     |                                      |
| WO                                        | 2018/142793 | A1 | 09 August 2018                       | US 2020/0190378 A1<br>paragraphs [0010], [0096]-[0098], [0158], example 2, fig. 18 |                                      |
|                                           |             |    |                                      | EP 3578619 A1                                                                      |                                      |

| <p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B32B 27/18(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i; B32B 27/36(2006.01)i;<br/>         B32B 27/40(2006.01)i; B65D 65/40(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09D 201/02(2006.01)i;<br/>         C09J 201/02(2006.01)i; C09D 11/10(2014.01)i; C09D 7/63(2018.01)i; C09J 7/35(2018.01)i<br/>         FI: B32B27/18 F; B32B27/30 A; B32B27/36; B32B27/32 Z; B32B27/40; C09D201/02; C09D7/63; C09D11/10;<br/>         C09J201/02; C09J11/06; C09J7/35; B65D65/40 D</p> |                                                                                                       |                                                                              |                 |                                   |                |            |                                                                                                       |            |             |                                                                                                 |      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|----------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B32B1/00-43/00; B65D65/00-65/46; C09J7/00-7/50</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> <p>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）</p>                                                                                  |                                                                                                       |                                                                              | 日本国実用新案公報       | 1922-1996年                        | 日本国公開実用新案公報    | 1971-2021年 | 日本国実用新案登録公報                                                                                           | 1996-2021年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2021年                                                                                      |      |
| 日本国実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 1922-1996年                                                                                            |                                                                              |                 |                                   |                |            |                                                                                                       |            |             |                                                                                                 |      |
| 日本国公開実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 1971-2021年                                                                                            |                                                                              |                 |                                   |                |            |                                                                                                       |            |             |                                                                                                 |      |
| 日本国実用新案登録公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 1996-2021年                                                                                            |                                                                              |                 |                                   |                |            |                                                                                                       |            |             |                                                                                                 |      |
| 日本国登録実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 1994-2021年                                                                                            |                                                                              |                 |                                   |                |            |                                                                                                       |            |             |                                                                                                 |      |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の<br/>カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する<br/>請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2015-113411 A（ヘンケルジャパン株式会社）22.06.2015（2015-06-22）<br/>請求項1, 2, [0049], [0064]-[0065], 実施例12, 表1, 図1</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2018/142793 A1（国立研究開発法人物質・材料研究機構）09.08.2018（2018-08-09）<br/>[0007], [0030], [0062], 実施例2, 図18</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>                     |                                                                                                       |                                                                              | 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 | Y          | JP 2015-113411 A（ヘンケルジャパン株式会社）22.06.2015（2015-06-22）<br>請求項1, 2, [0049], [0064]-[0065], 実施例12, 表1, 図1 | 1-11       | Y           | WO 2018/142793 A1（国立研究開発法人物質・材料研究機構）09.08.2018（2018-08-09）<br>[0007], [0030], [0062], 実施例2, 図18 | 1-11 |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                                                               |                 |                                   |                |            |                                                                                                       |            |             |                                                                                                 |      |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | JP 2015-113411 A（ヘンケルジャパン株式会社）22.06.2015（2015-06-22）<br>請求項1, 2, [0049], [0064]-[0065], 実施例12, 表1, 図1 | 1-11                                                                         |                 |                                   |                |            |                                                                                                       |            |             |                                                                                                 |      |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | WO 2018/142793 A1（国立研究開発法人物質・材料研究機構）09.08.2018（2018-08-09）<br>[0007], [0030], [0062], 実施例2, 図18       | 1-11                                                                         |                 |                                   |                |            |                                                                                                       |            |             |                                                                                                 |      |
| <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                       |                                                                              |                 |                                   |                |            |                                                                                                       |            |             |                                                                                                 |      |
| <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>                |                                                                                                       |                                                                              |                 |                                   |                |            |                                                                                                       |            |             |                                                                                                 |      |
| <p>国際調査を完了した日</p> <p>24.12.2021</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                       | <p>国際調査報告の発送日</p> <p>11.01.2022</p>                                          |                 |                                   |                |            |                                                                                                       |            |             |                                                                                                 |      |
| <p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)<br/>〒100-8915<br/>日本国<br/>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                       | <p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>櫛引 明佳 4S 1973</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3430</p> |                 |                                   |                |            |                                                                                                       |            |             |                                                                                                 |      |

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/043433

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献             | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|-------------------------|-----|
| JP   | 2015-113411 | A  | 22.06.2015 | (ファミリーなし)               |     |
| WO   | 2018/142793 | A1 | 09.08.2018 | US 2020/0190378 A1      |     |
|      |             |    |            | [0010], [0096]-[0098],  |     |
|      |             |    |            | [0158], example2, fig18 |     |
|      |             |    |            | EP 3578619 A1           |     |