

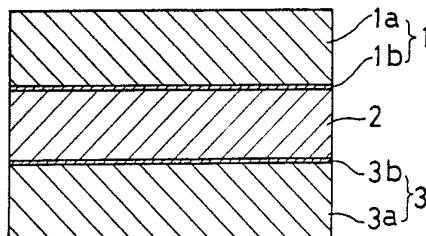


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C09J 9/00, 11/06, 133/08 C09J 7/02, A01N 47/46 A23L 3/3535	A1	(11) 国際公開番号 WO 93/09196 (43) 国際公開日 1993年5月13日 (13.05.1993)		
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> (21) 国際出願番号 PCT/JP92/01100 (22) 国際出願日 1992年8月28日 (28. 08. 92) (30) 優先権データ 特願平 3/321003 1991年11月8日 (08. 11. 91) JP 特願平 3/321005 1991年11月8日 (08. 11. 91) JP 実願平 3/100116U 1991年11月8日 (08. 11. 91) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ミドリ十字 (THE GREEN CROSS CORPORATION) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区今橋1丁目3番3号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 関山泰司 (SEKIYAMA, Yasushi) [JP/JP] 〒669-11 兵庫県西宮市名塩南台1-7-5 Hyogo, (JP) 水上勇一 (MIZUKAMI, Yuichi) [JP/JP] 〒650 兵庫県神戸市中央区港島中町3-2-1-62-907 Hyogo, (JP) 中川修三 (NAKAGAWA, Shuzo) [JP/JP] 〒340 埼玉県草加市稲荷5-32-21 Saitama, (JP) 岡部秀晃 (OKABE, Hideaki) [JP/JP] 〒336 埼玉県浦和市辻7-7-3 リンテック浦和第2室506号 Saitama, (JP) </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> 加藤一也 (KATOH, Kazuya) [JP/JP] 〒336 埼玉県浦和市辻7-7-3 リンテック浦和第3室210号 Saitama, (JP) 永木 宏 (NAGAKI, Hiroshi) [JP/JP] 〒350-03 埼玉県比企郡鳩山町楓ヶ丘1-8-2 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 清水善廣 (SHIMIZU, Yoshihiro) 〒161 東京都新宿区下落合2-13-11 イガリビル202号 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IE (欧州特許), IT (欧州特許), KR, LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書 </td> </tr> </table>			(21) 国際出願番号 PCT/JP92/01100 (22) 国際出願日 1992年8月28日 (28. 08. 92) (30) 優先権データ 特願平 3/321003 1991年11月8日 (08. 11. 91) JP 特願平 3/321005 1991年11月8日 (08. 11. 91) JP 実願平 3/100116U 1991年11月8日 (08. 11. 91) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ミドリ十字 (THE GREEN CROSS CORPORATION) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区今橋1丁目3番3号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 関山泰司 (SEKIYAMA, Yasushi) [JP/JP] 〒669-11 兵庫県西宮市名塩南台1-7-5 Hyogo, (JP) 水上勇一 (MIZUKAMI, Yuichi) [JP/JP] 〒650 兵庫県神戸市中央区港島中町3-2-1-62-907 Hyogo, (JP) 中川修三 (NAKAGAWA, Shuzo) [JP/JP] 〒340 埼玉県草加市稲荷5-32-21 Saitama, (JP) 岡部秀晃 (OKABE, Hideaki) [JP/JP] 〒336 埼玉県浦和市辻7-7-3 リンテック浦和第2室506号 Saitama, (JP)	加藤一也 (KATOH, Kazuya) [JP/JP] 〒336 埼玉県浦和市辻7-7-3 リンテック浦和第3室210号 Saitama, (JP) 永木 宏 (NAGAKI, Hiroshi) [JP/JP] 〒350-03 埼玉県比企郡鳩山町楓ヶ丘1-8-2 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 清水善廣 (SHIMIZU, Yoshihiro) 〒161 東京都新宿区下落合2-13-11 イガリビル202号 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IE (欧州特許), IT (欧州特許), KR, LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書
(21) 国際出願番号 PCT/JP92/01100 (22) 国際出願日 1992年8月28日 (28. 08. 92) (30) 優先権データ 特願平 3/321003 1991年11月8日 (08. 11. 91) JP 特願平 3/321005 1991年11月8日 (08. 11. 91) JP 実願平 3/100116U 1991年11月8日 (08. 11. 91) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ミドリ十字 (THE GREEN CROSS CORPORATION) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区今橋1丁目3番3号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 関山泰司 (SEKIYAMA, Yasushi) [JP/JP] 〒669-11 兵庫県西宮市名塩南台1-7-5 Hyogo, (JP) 水上勇一 (MIZUKAMI, Yuichi) [JP/JP] 〒650 兵庫県神戸市中央区港島中町3-2-1-62-907 Hyogo, (JP) 中川修三 (NAKAGAWA, Shuzo) [JP/JP] 〒340 埼玉県草加市稲荷5-32-21 Saitama, (JP) 岡部秀晃 (OKABE, Hideaki) [JP/JP] 〒336 埼玉県浦和市辻7-7-3 リンテック浦和第2室506号 Saitama, (JP)	加藤一也 (KATOH, Kazuya) [JP/JP] 〒336 埼玉県浦和市辻7-7-3 リンテック浦和第3室210号 Saitama, (JP) 永木 宏 (NAGAKI, Hiroshi) [JP/JP] 〒350-03 埼玉県比企郡鳩山町楓ヶ丘1-8-2 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 清水善廣 (SHIMIZU, Yoshihiro) 〒161 東京都新宿区下落合2-13-11 イガリビル202号 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IE (欧州特許), IT (欧州特許), KR, LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書			

(54) Title : BACTERICIDAL PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE AND PRODUCTION THEREOF, AND PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE PRODUCT AND APPLICATION THEREOF

(54) 発明の名称 殺菌性粘着剤とその製造方法及び粘着製品とその応用

**(57) Abstract**

A bactericidal pressure-sensitive adhesive produced by forming a layer of a pressure-sensitive adhesive mainly comprising a polymer which is soluble in an isothiocyanic ester or swellable thereby and impregnating the formed layer with an isothiocyanic ester; and a pressure-sensitive adhesive product produced by applying the obtained adhesive to at least one side of a base material. The product can retain a high-concentration isothiocyanic ester in the adhesive layer and is widely used for preventing bacteria, fungi or microorganisms in the fields of, for example, building material and food.

(57) 要約

イソチオシアン酸エステル類に溶解乃至はイソチオシアン酸エステルにより膨潤するポリマーを主体とする粘着剤からなる粘着剤層を形成後、該粘着剤層にイソチオシアン酸エステル類を含浸させて殺菌性粘着剤を製造し、得られた殺菌性粘着剤を基材の少なくとも一面に施した粘着製品である。高濃度のイソチオシアン酸エステル類を粘着剤層中に保持でき、建築材料や食品関連等、広く防菌、防カビ、防微生物等を目的とした用途に供される。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴ
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CS チェッコスロヴァキア
CZ チェッコ共和国
DE ドイツ
DK デンマーク
FI フィンランド
ES スペイン

FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GN ギニア
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリア
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
KZ カザフスタン
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダガスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア

MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュージーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SK スロヴァキア共和国
SN セネガル
SU ソヴィエト連邦
TD チャド
TG トーゴ
UA ウクライナ
US 米国
VN ヴェトナム

明 細 書

殺菌性粘着剤とその製造方法及び粘着製品とその応用

技術分野

本発明は、イソチオシアン酸エステル類を粘着剤に効率的に保持させて制菌性、殺菌性、防微生物性等をもたせるようにした殺菌性粘着剤とその製造方法及び該粘着剤を施した粘着製品に関するものであり、建築材料や食品関連等、広く防菌、防カビ、防微生物等を目的とした用途に供される殺菌性粘着剤とその製造方法及び粘着製品に関するものである。

また、本発明は前記粘着製品の応用として、イソチオシアン酸エステル類を粘着剤や、低揮発性油性液体等を介して紙、不織布等に効率的に保持させて制菌性、殺菌性、防微生物性等をもたせるようにしたイソチオシアン酸エステル類徐放化シートに関するものであり、建築材料や食品関連或いは靴のインソール等、広く防菌、防カビ、防微生物等を目的とした用途に供されるイソチオシアン酸エステル類徐放化シートに関するものである。

更にまた、本発明は、前記粘着製品の他の応用として、イソチオシアン酸エステル類を粘着剤に効率的に保持させた制菌、殺菌性を有する殺菌、鮮度保持用粘着シート並びにこれを用いた殺菌、鮮度保持方法に関するものであり、青果物や生鮮食品、乾物や穀物などの食品類をはじめ広く被包装物の防菌、防カビ、防微生物等を目的とするものである。

背景技術

カラシやワサビに含まれるイソチオシアン酸エステル類には制菌、殺菌作用があり、合成、天然を問わず十数ppm～数百ppmという極微量の蒸気濃度でもその制菌、殺菌効果が得られることが知られている。この事が報告されてからこれまでに、イソチオシアン酸エステル類を粘土鉱物等の多孔質担持体に吸着させたり、或いはフィルムやシートの表面に吸着させるなどして工業的にこの制菌、殺菌作用を利用しようとする試みが幾つかなされ、一部では例えば鮮度保持材料

として製品化されている。

しかしながら、前記従来の方法ではイソチオシアン酸エステル類の制菌、殺菌作用を十分に生かすことができなかった。それはこれらの方法では、イソチオシアン酸エステル類の持つ高い揮発性のために、製造過程や保管中にイソチオシアン酸エステル類の多くが揮散し、有効量を担持できないためである。特に、多孔質担持体に吸着させる場合は、放出速度が温度に大きく依存するために、徐放性を有する袋に入れるという手段を構ずる必要があり、また、フィルムやシートの表面に吸着させる場合は、効力を発揮させるのに十分な量のイソチオシアン酸エステル類を含浸させること自体が困難であるばかりでなく徐放性をコントロールすることが困難であるなどの問題があった。

また、従来、鮮度保持の手段として、酸化や菌の繁殖を防ぐため、真空パックや、活性酸化鉄を主成分とする脱酸素剤であるエージレス（登録商標）などが用いられているが、真空パックの場合は特殊な装置を必要とし、またエージレスの場合は包装材中に被包装物と一緒に包装する必要がある。また、食パン、魚類、肉類、弁当など多くの食品は、塩化ビニリデンフィルム、ポリエチレン（PE）フィルム等で包装されていたり、それらの材質の容器に入れてあるだけである。この場合、当然室温では日持ちが悪く、冷蔵庫などに保管する必要があった。

そこで前記イソチオシアン酸エステル類を用いた鮮度保持材料の利用が考えられるが、前述のような問題があり、実用化が困難であった。

発明の開示

本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、粘着剤としてイソチオシアン酸エステル類に溶解乃至はイソチオシアン酸エステル類により膨潤するポリマーを用いることにより、粘着剤としての物性を保ったまま有効にイソチオシアン酸エステル類を含浸保持し得ることを知見し、上記の問題点を克服したものである。

即ち、本発明の殺菌性粘着剤はイソチオシアン酸エステル類に溶解乃至はイソチオシアン酸エステル類により膨潤するポリマーを主体とする粘着剤にイソチオシアン酸エステル類を含浸保持させたことを特徴とする。

また、本発明の殺菌性粘着剤の製造方法はイソチオシアン酸エステル類に溶解

乃至はイソチオシアン酸エステルにより膨潤するポリマーを主体とする粘着剤からなる粘着剤層を形成後、該粘着剤層にイソチオシアン酸エステル類を含浸させることを特徴とする。

更にまた、本発明の粘着製品は前記殺菌性粘着剤を基材の少なくとも一面に施したことを特徴とする。

前記イソチオシアン酸エステル類に溶解乃至はイソチオシアン酸エステル類により膨潤するポリマーを主体とする粘着剤としては、

(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ジエチルブチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸トリデシルの如き(メタ)アクリル酸エステルの一種または二種以上と、該エステル類と共重合可能な(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、メタクリル酸メチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸メトキシエチルの如き官能性モノマーとの共重合物などのアクリル系粘着剤、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテルなどのビニル系粘着剤、天然ゴムや、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ポリブテンゴム、ブチルゴムなどの合成ゴムを主成分とするゴム系粘着剤がある。

上記アクリル系、ゴム系、ビニル系の各種粘着剤が選択使用できるが、アクリル系粘着剤から選択使用するのが好ましく、特に、アルキル基の炭素数が4以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステルと該モノマーと共重合可能なモノマーとの共重合体が好ましく、架橋タイプのものがより好ましい。

尚、粘着剤中には必要に応じ、テルペン系樹脂、石油系樹脂などの粘着付与剤、流動パラフィン、動植物油(例えばオリーブ油、大豆油、牛油、トン脂)、ポリブテン、低級イソプレン、ワックスなどの粘着力・保持力調整剤、酸化チタン、酸化亜鉛、メタケイ酸アルミニウム、硫酸カルシウム、リン酸カルシウムなどの

充填剤、水および乳化剤（例えばソルビタンモノオレエート、ラウリルスルホン酸ナトリウム）、乳化助剤（例えばステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム）などを配合することもできる。またイソチオシアン酸エステル類に溶解乃至は、膨潤することでイソチオシアン酸エステル類を含浸保持できる粘着剤であれば、ここに例示した以外の粘着剤も用いることができる。

また、前記イソチオシアン酸エステル類としては、イソチオシアン酸のアリルエステルやアルキルエステル等の脂肪族系エステル、或いは芳香族系エステルを問わず、各種のエステル類が使用できるが、特に食品を対象とする場合は、カラシ抽出物などに含まれる天然のイソチオシアン酸エステル類を用いるのが好ましい。

前記イソチオシアン酸エステル類は粘着剤に対し、0.1～50重量%程度含浸保持させるのが好ましく、また、イソチオシアン酸エステル類は0.1g/m²以上含有保持させるのが望ましい。尚、粘着剤にイソチオシアン酸エステル類を含浸させる場合、粘着剤と相溶性の良い溶剤あるいは油脂類とイソチオシアン酸エステル類を混合して含浸させることもできる。粘着剤層へのイソチオシアン酸エステルの含浸方法は、グラビアコート、マイヤーバーコートをはじめ、スプレーコート、カーテンコート、ノズルからのすじ塗布、浸漬など、その方法は特に限定されない。なお含浸の工程は、粘着剤層を含めた雰囲気温度が室温乃至は室温以下で行われることが好ましい。

前記殺菌性粘着剤を製造するには、例えば、A₁蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルムなどのイソチオシアン酸エステル類をバリアーするガスバリアー性フィルムに、イソチオシアン酸エステル類と相溶性を有することで速やかに溶解乃至膨潤する粘着剤を塗布して粘着剤層を形成し、これにイソチオシアン酸エステル類を含浸させることによって製造でき、従来の技術では成し得なかった量のイソチオシアン酸エステル類を無駄なく担持させることができる。尚、粘着剤層の表面にポリエチレンやポリプロピレン等のようにイソチオシアン酸エステル類に対して透過性を有するフィルムを貼合わせることによって、イソチオシアン酸エステル類の徐放性を容易にコントロールすることができる。また、前記粘着剤層の表面にガスバリアー性のフィルムを貼合わせることによって、イソチオシア

ン酸エステル類を長時間に亘って保持することができる。

尚、粘着製品については、上記のような構成を含め、基本的には、殺菌性粘着剤を基材の少なくとも一面に施したものであり、詳細に述べると、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、塩化ビニル、ポリエチレン、ポリカーボネート、ビニリデン樹脂、アクリロニトリル、エチレンポリビニルアルコールの共重合体等の樹脂フィルムや紙、布、合成紙、金属箔などの基材の片面、もしくは両面に、殺菌性粘着剤を全面もしくは部分的に設けたものであり、通常は粘着剤層を保護する為に、剝離処理を施したガスバリアー性を有するフィルムを仮貼着させておくものである。このような粘着製品は普通、粘着ラベル、粘着シートと呼ばれるものである。尚、基材片面に粘着剤層を施し、他面に剝離処理を施し、ロール状にした、いわゆる粘着テープの形態も本製品に含まれるものである。

また、基材のガスバリアー性を変えることで徐放性をコントロールできることは上述のとおりである。尚、必要に応じて基材に蒸着層やコーティング層を設けることは任意の事項である。

本発明のイソチオシアン酸エステル類を含浸保持する殺菌性粘着剤及び粘着製品は、イソチオシアン酸エステル類を高濃度かつ有効に粘着剤中に保持することが可能なばかりか、粘着剤のもつあらゆるものに接着するという利点を生かし、特殊な装置を必要とせずイソチオシアン酸エステル類の蒸気放出を利用することが可能となることから、イソチオシアン酸エステル類のもつ制菌、殺菌、防微生物、鮮度保持といった効果の様々な分野での幅広い利用が可能となる。また、粘着剤層の形成後に粘着剤層にイソチオシアン酸エステル類を含浸させるという方法を用いることにより、予め粘着剤中にイソチオシアン酸エステル類を含有させておいてから粘着剤層を形成する方法に比べてはるかに高濃度のイソチオシアン酸エステル類を粘着剤層中に保持させることができる。

また、本発明者等は前記粘着製品の応用として鋭意研究を重ねた結果、イソチオシアン酸エステル類不透過性バリアーシート及び／又はイソチオシアン酸エステル類透過性コントロールシートと、イソチオシアン酸エステル類を含浸保持する粘着剤、或いはイソチオシアン酸エステル類を低揮発性油性液体等を介して含浸保持する紙、不織布等で構成されるイソチオシアン酸エステル類担持層を組み

合わせることににより前記問題を解決したものである。

即ち、本発明のイソチオシアン酸エステル類徐放化シートはイソチオシアン酸エステル類担持層の表裏両面をイソチオシアン酸エステル類不透過性バリアーシート及び／又はイソチオシアン酸エステル類透過性コントロールシートで被覆したことを特徴とする。

この場合、片面が前記バリアーシートで他面が前記コントロールシートで被覆されているか、或いは両面が前記コントロールシートで被覆されている場合はコントロールシートにより徐放性がコントロールされ、両面が前記バリアーシートで被覆されている場合はイソチオシアン酸エステル類担持層の端面の露出面積で徐放性がコントロールされることになる。

前記イソチオシアン酸エステル類担持層はイソチオシアン酸エステル類を粘着剤に含浸保持するか或いはイソチオシアン酸エステル類を低揮発性油性液体等を介して紙、不織布等に含浸保持すること等により構成される。

イソチオシアン酸エステル類を粘着剤に含浸保持する場合は、例えば、A ℓ 蒸着ポリエチレンテレフタレートなどのイソチオシアン酸エステル類をバリアーするガスバリアー性フィルムに、イソチオシアン酸エステル類と相溶性を有することで速やかに溶解乃至膨潤する粘着剤を塗布して粘着剤層を形成し、これにイソチオシアン酸エステル類を含浸させ、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、極薄ポリエチレンテレフタレートフィルム等のイソチオシアン酸エステル類が透過し得るフィルムを貼り合わせることによって形成でき、従来の技術では成し得なかった量のイソチオシアン酸エステル類を無駄なく担持させることができる。

また、イソチオシアン酸エステル類を低揮発性油性液体等を介して紙、不織布等に含浸保持する場合は、例えば、片面をA ℓ 蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルムなどのイソチオシアン酸エステル類をバリアーするガスバリアー性フィルムを粘着剤や接着剤あるいは共押出しによってラミネートした紙、不織布の非ラミネート面に、イソチオシアン酸エステル類を溶解させたポリブテンなどの低揮発性油性液体を塗布し、さらに該表面を粘着加工したポリエチレンなどのイソチオシアン酸エステル類が透過し得るフィルムでラミネートすることによって形

成でき、従来の技術では成し得なかった量のイソチオシアン酸エステル類を無駄なく担持させることができる。

前記低揮発性油性液体としては、ポリブテンや低分子量の（メタ）アクリル樹脂、エポキシ樹脂、鉱油、動植物油（例えばオリーブ油、大豆油、牛油）、流動パラフィンなどが挙げられるが、イソチオシアン酸エステル類と相溶性を有し、イソチオシアン酸エステル類とは反応することなく、常温において流動性を有する物であれば、ここに例示したもの以外の液体でも用いることができる。

イソチオシアン酸エステル類の担持層が粘着剤である場合には、粘着剤に対し、0.1～50重量％程度含浸保持させるのが望ましい。また、イソチオシアン酸エステル類の担持層が粘着剤あるいは紙、不織布のいずれであっても、イソチオシアン酸エステル類は0.1 g/m²以上含浸保持させるのが望ましい。

ただし、担持させるイソチオシアン酸エステル類の量は、それぞれの用途により選択されるため、上記の濃度範囲以外となることもある。

尚、本発明で用いるイソチオシアン酸エステル類不透過性バリアーシートとしては、ビニリデン、アクリロニトリル、エチレンポリビニルアルコール共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネートなどの樹脂フィルムや金属箔などがある。又、イソチオシアン酸エステル類透過性コントロールシートとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニルなどの樹脂フィルムや、紙、布、合成紙などがある。又、該バリアーシートでもそのフィルム厚を薄くすることなどにより、透過性が変化し、コントロールシートとして使用することもできるものである。

これらイソチオシアン酸エステル類不透過性バリアーシートとイソチオシアン酸エステル類透過性コントロールシートは、それぞれ単層構造としても或いは異なるシートによる積層構造としても構わない。

尚、前記イソチオシアン酸エステル類や、前記イソチオシアン酸エステル類に溶解乃至はイソチオシアン酸エステル類により膨潤する粘着剤としては、前記粘着製品について説明したイソチオシアン酸エステル類や粘着剤が用いられる。

本発明のイソチオシアン酸エステル類徐放化シートは、前記構成によりイソチオシアン酸エステル類を高濃度にかつ有効にシート中に保持することが可能なば

かりか、イソチオシアン酸エステル類の蒸気放出をフィルムの選択により自由にコントロールすることができる。

更に、本発明者等は前記粘着製品の応用として、鋭意研究を重ねた結果、粘着剤として、イソチオシアン酸エステル類に溶解乃至はイソチオシアン酸エステル類により膨潤するポリマーを用いることにより、粘着剤としての物性を保ったまま有効にイソチオシアン酸エステル類を含浸保持し得る前記知見を利用して上記従来の鮮度保持手段の問題点を克服したものである。

即ち、本発明の被包装物の殺菌、鮮度保持用粘着シートは、第1図に示すとおりの被包装物の包装材に比してイソチオシアン酸エステル類に対する透過性が低い基材シート1上にイソチオシアン酸エステル類を含浸保持した粘着剤層2を備えることを特徴とする。

図示のものでは、基材シート1としてポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム1aの片面にA₁蒸着膜1bを備え、イソチオシアン酸エステル類に対してほとんど透過性を有しないものを用いた。尚、図中3はPETフィルム3aの片面にシリコン剝離処理層3bを備えたイソチオシアン酸エステル類バリアー性剝離シートを示す。

前記被包装物の殺菌、鮮度保持用粘着シート基材としては、包装材との相対的な関係で選択されるが、完全にイソチオシアン酸エステル類バリアー性の基材を用いるのが好ましい。そのような物質として、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ビニリデン、アクリロニトリル、エチレンポリビニルアルコールの共重合体、金属箔などがある。

尚、前記被包装物の殺菌、鮮度保持用粘着シートについては、粘着剤の種類、イソチオシアン酸エステル類の種類、含浸量、含浸方法或いは粘着シートの製造等に関しては、前記粘着製品について説明したものと同様であるので、その説明については繰り返さない。

また、本発明の被包装物の殺菌、鮮度保持方法は、前記粘着シートを被包装物の包装材の外面に貼着することを特徴とする。

すなわち包装材を破壊することなく、被包装物の殺菌ないし鮮度保持が可能である。また、包装材としては、前記粘着シート基材のイソチオシアン酸エステル

類に対するバリアー性より、バリアー性が低い組成物からなるものであればなんら限定されるものではない。

粘着シートの大きさ、貼着場所、貼着時期、イソチオシアン酸エステル類の含浸保持量を選択することにより、極めて適切な殺菌乃至鮮度保持を行える。

本発明は、上記手段により、粘着剤のもつあらゆるものに接着するという利点を生かし、特殊な装置を必要とせずにイソチオシアン酸エステル類の蒸気を食品等の包装材内に該包装材を通して放出することが可能となることから、食品等の鮮度保持、防カビ、防菌等という効果の幅広い利用が可能となる。

図面の簡単な説明

第1図は本発明被包装物の殺菌、鮮度保持用粘着シートの説明線図であり、第2図は本発明殺菌性粘着剤のイソチオシアン酸アシル放出特性を示す特性線図であり、第3図は本発明イソチオシアン酸エステル類徐放化シートの一実施例の説明線図であり、第4図は本発明イソチオシアン酸エステル類徐放化シートの他実施例の説明線図であり、第5図は本発明イソチオシアン酸エステル類徐放化シートの更なる他実施例の説明線図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に説明するために、具体的実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例1

アクリル酸2-エチルヘキシル97重量%及びアクリル酸3重量%からなる共重合体を40重量%の割合で含有する酢酸エチル溶液を調製した。これにイソシアナート系架橋剤を1重量%添加し、これをA₁蒸着を施したポリエステルフィルム上に塗布し、100°Cで2分間乾燥し、粘着剤層の厚みが30μmとなるように粘着シートを調製した。さらに室温にてイソチオシアン酸アシルの原液を粘着剤層に含浸させ、イソチオシアン酸アシルを粘着剤中に10重量%含有する粘着シートを調製し、片面をシリコーン処理したA₁蒸着ポリエステルフィルムと貼合わせ剥離紙付き粘着製品を得た。

実施例 2

粘着剤中にイソチオシアン酸アリルを 0.1 重量%含有するようにしたこと以外は実施例 1 と同様にして剥離紙付き粘着製品を得た。

実施例 3

粘着剤中にイソチオシアン酸アリルを 2.5 重量%含有するようにしたこと以外は実施例 1 と同様にして剥離紙付き粘着製品を得た。

実施例 4

粘着剤中にイソチオシアン酸アリルを 5.0 重量%含有するようにしたこと以外は実施例 1 と同様にして剥離紙付き粘着製品を得た。

実施例 5

スチレン-イソブチレン-スチレンブロックコポリマー（シェル化学株式会社製 カリフレックス TR 1107）100部、流動パラフィン60部、粘着付与剤（荒川化学株式会社製 アルコン P 100）150部をトルエン中に溶解させ、この溶液を A 蒸着ポリエステルフィルムに塗布し、100°Cで2分間乾燥して、粘着剤層の厚みが30μmの粘着シートを作成した。さらに、室温にてイソチオシアン酸アリルの原液を粘着剤層に含浸させ、イソチオシアン酸アリルを5重量%含有する粘着シートを調製し、片面を剥離処理した A 蒸着フィルムと貼合わせ剥離紙付き粘着製品を得た。

実施例 6

実施例 1 と同様のアクリル酸 2-エチルヘキシルアクリル酸共重合体の酢酸エチル溶液を、片面剥離紙処理した A 蒸着ポリエステルフィルムの剥離面上に塗布後、100°Cで2分間乾燥して、粘着剤層の厚みが25μmの粘着シートを作成し、これを不織布と貼合わせた。さらに、別途に片面剥離処理した A 蒸着ポリエステルフィルムの剥離面上に、厚みが25μmの粘着剤層を形成し、この粘着剤層に室温にてイソチオシアン酸アリルを含浸させた。次に、粘着シートを貼合わせた不織布の不織布面とイソチオシアン酸アリルを含浸させた粘着シートの粘着剤面を貼合わせて、イソチオシアン酸アリルを10重量%含有する両面粘着製品を得た。

比較例 1

シリコン粘着剤を用いて、 $30\text{ }\mu\text{m}$ の粘着剤層をA ℓ 蒸着ポリエステルフィルム上に形成させ、室温にてイソチオシアン酸アリルの原液を粘着剤層に塗布し、片面フッ素系剥離処理を施したA ℓ 蒸着フィルムと貼合わせ剥離フィルム付き粘着製品を得た。

比較例 2

粘着剤層にイソチオシアン酸アリルを含浸させないこと以外は実施例 6 と同様にして両面粘着製品を得た。

次に、実施例 1 から 5 並びに比較例 1 で得られた粘着製品の接着力（J I S Z 0 2 3 7）について測定したところ下記表 1 に示すような結果が得られた。

表 1

接着力（g／25mm，対SUS）

実 施 例					比較例
1	2	3	4	5	1
900	1,200	650	160	1,350	0

表 1 から明らかなように、実施例 1 から 5 で得られた粘着製品ではイソチオシアン酸アリルを高濃度で含有した場合でも粘着性を有しており、シート化、被着体への貼付、貼合わせなどが可能であることがわかる。また、これに対して粘着剤としてイソチオシアン酸アリルに溶解乃至はイソチオシアン酸アリルにより膨潤しないシリコン粘着剤を用いた場合は粘着剤表面と剥離フィルム表面にイソチオシアン酸アリルが液状のまま残存し粘着性を有しないことがわかる。

次に、実施例 1 で得られた剥離紙付き粘着製品を室温放置した場合のイソチオシアン酸アリルの残存率を測定したところ、下記表 2 に示すような結果が得られた。

表 2

残存率（％）

経時（日）	1	3	7	15
実施例 1	99.3	99.0	98.2	96.7

表 2 から明らかなように、室温放置した場合でも、実施例 1 のような形態をと

ることにより揮散を非常に少なくすることが可能となることがわかる。

次に、実施例 6 及び比較例 2 で得られた両面粘着製品を用いて 5 mm 厚のベニヤ板を 2 枚貼合わせ、 $25^{\circ}\text{C} \times 70\% \text{Rh}$ 雰囲気下に放置して、カビの繁殖について経時的に観察した。その結果、実施例 6 の両面粘着製品を用いたものでは一箇月後もほとんどカビの発生は認められなかったのに対し、比較例 2 の両面粘着製品を用いたものは、1 週間後に部分的にカビが発生し、2 週間後にはほぼ全面にカビが広がった。

次に、実施例 1、3、4 で得られた剥離紙付き粘着製品の剥離フィルムを剥がし、 500cm^3 のステンレス容器に粘着剤面が容器の内壁に接触することのないように放置し、容器内のイソチオシアン酸アリルの雰囲気濃度をガスクロマトグラフィーにより経時的に測定した。その結果、第 2 図に示すように、各粘着製品は速やかにイソチオシアン酸アリルを放出して、密封容器内のイソチオシアン酸アリル濃度を一定に保つことができることがわかる。

実施例 7

2-エチルヘキシルアクリレート 97 重量%、アクリル酸 3 重量%からなる共重合体を 40 重量%の割合で含有する酢酸エチル溶液を調製した。これにイソシアナート系架橋剤を 1 重量%添加し、これを厚み $38\mu\text{m}$ のポリエステルフィルムに塗布し、 100°C で 1 分間乾燥して $30\mu\text{m}$ の粘着剤層を形成した。次に、室温状態において、この粘着剤層にイソチオシアン酸アリルをグラビアコート（グラビアメッシュ：旭ロール株式会社製 格子 120 メッシュ）して、イソチオシアン酸アリルを粘着剤層中に含有させ、これを厚み $50\mu\text{m}$ のポリエチレンフィルムと貼り合わせイソチオシアン酸アリル含有シートを作成した。

実施例 8

実施例 7 と同様にして厚み $38\mu\text{m}$ のポリエステルフィルム上に $30\mu\text{m}$ のアクリル系粘着剤層を形成させた後、マイヤーバーを用いて、粘着剤面上にイソチオシアン酸アリルをコートして、イソチオシアン酸アリルを粘着剤層中に含有させ、これを厚み $38\mu\text{m}$ の剥離処理したポリエステルフィルムと貼り合わせイソチオシアン酸アリル含有粘着シートを作成した。

比較例 3

2-エチルヘキシルアクリレート 97 重量%、アクリル酸 3 重量%からなる共重合体を 40 重量%の割合で含有する酢酸エチル溶液にイソシアナート系架橋剤を 1 重量%添加すると共に該溶液 100 重量部に対してイソチオシアン酸アリルを 20 重量部添加して、これを厚み 38 μm のポリエステルフィルムに塗布し、80°C で 1 分間乾燥して 30 μm の粘着剤層を形成し、これを厚み 50 μm のポリエチレンフィルムと貼り合わせ、イソチオシアン酸アリル含有シートを作成した。

比較例 4

2-エチルヘキシルアクリレート 97 重量%、アクリル酸 3 重量%からなる共重合体を 65 重量%の割合で含有するエマルジョン溶液に該溶液 100 重量部に対してイソチオシアン酸アリルを 32.5 重量部添加して、これを厚み 38 μm のポリエステルフィルムに塗布し、80°C で 1 分間乾燥して 30 μm の粘着剤層を形成し、これを厚み 38 μm の剥離処理したポリエステルフィルムと貼り合わせ、イソチオシアン酸アリル含有シートを作成した。

次に、前記実施例 7 及び 8 並びに比較例 3 及び 4 のイソチオシアン酸アリルの含有率を測定したところ、下記表 3 に示すような測定結果が得られた。

尚、含有率はサンプルシートを 20 cm $\times$ 10 cm の大きさにカットし、真空乾燥機を用いて、10 Torr、40°C で 48 時間放置し、イソチオシアン酸アリルを除去し、その重量変化と粘着剤塗布量から含有率を求めた。

表 3

イソチオシアン酸アリル含有率

実施例 7	19.19
実施例 8	28.26
比較例 3	0.11
比較例 4	0.23

実施例 9

第 3 図に示すように、厚み 25 μm の Al 蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルム 10 の蒸着面 10a にイソチオシアン酸アリル 20 重量%含有アクリル系粘着剤層 11 を形成し、これに厚み 60 μm のポリエチレンフィルム 12 を貼り

合わせ徐放化シートを得た。

イソチオシアン酸アリルの放出について調べたところ、放出速度 $10.6 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ で約 1 時間放出が持続した。

実施例10

前記実施例 9 のポリエチレンフィルムを厚み $16 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムに代えたこと以外は前記実施例 9 と同様にして徐放化シートを得た。

イソチオシアン酸アリルの放出について調べたところ、放出速度 $0.28 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ で約 36 時間放出が持続した。

実施例11

前記実施例 9 のポリエチレンフィルムを厚み $50 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムに代えたこと以外は前記実施例 9 と同様にして徐放化シートを得た。

イソチオシアン酸アリルの放出について調べたところ、放出速度 $0.09 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ で約 105 時間放出が持続した。

実施例12

前記実施例 9 のポリエチレンフィルムを厚み $60 \mu\text{m}$ のポリプロピレンフィルムに代えたこと以外は前記実施例 9 と同様にして徐放化シートを得た。

イソチオシアン酸アリルの放出について調べたところ、放出速度 $0.83 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ で約 12 時間放出が持続した。

実施例13

前記実施例 9 のポリエチレンフィルムを厚み $25 \mu\text{m}$ の A ℓ 蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルムに代えたこと以外は前記実施例 9 と同様にして徐放化シートを得た。

イソチオシアン酸アリルの放出について調べたところ、放出速度 $0.003 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ で約 2900 時間放出が持続した。

実施例14

第 4 図に示すように、厚み $25 \mu\text{m}$ の A ℓ 蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルム 20 の蒸着面 20 a にイソチオシアン酸アリル 20 重量%含有アクリル系

粘着剤層 2 1 を形成し、これに上質紙 2 2 (リンテック株式会社製 コニーラップホワイト 100 g/m^2) を貼り合わせた。この紙面に、厚み $60 \mu\text{m}$ のポリエチレンフィルム 2 3 にアクリル系粘着剤層 2 4 を形成したシートの粘着剤面を貼り合わせてコシをもたせた徐放化シートを得た。

イソチオシアン酸アリルの放出について調べたところ、放出速度 $9.5 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ で約 1 時間放出が持続した。

実施例 15

第 5 図に示すように、厚み $25 \mu\text{m}$ の A 蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルム 3 0 の蒸着面 3 0 a にアクリル系粘着剤層 3 1 を形成し、これを紙 3 2 (太平製紙株式会社製 リンター紙 LCL-145) に貼り合わせて貼合物 3 3 を調製した。

次に、イソチオシアン酸アリルの濃度が 5 重量%となるようにポリブテン (日本石油株式会社製 日石ポリブテン HV-100) にイソチオシアン酸アリルを溶解させた。このイソチオシアン酸アリルのポリブテン溶液を、貼合物 3 3 の紙面に塗布し、さらにこの塗布面に、厚み $25 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム 3 4 にアクリル系粘着剤層 3 5 を形成したシートの粘着剤面を貼り合わせて徐放化シートを得た。

イソチオシアン酸アリルの放出について調べたところ、放出速度 $0.14 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ で約 60 時間放出が持続した。

実施例 16

前記第 1 図の構成に従って、アクリル酸 2-エチルヘキシル 97 重量%及びアクリル酸 3 重量%からなる共重合体アクリル系粘着剤にイソシアナート系架橋剤を 1 重量%添加したものに対して、イソチオシアン酸アリルを 10 重量%含有する粘着シートを作成した。また PE 製袋 ($120 \text{ mm} \times 85 \text{ mm} \times 0.08 \text{ mm}$) に食パン及びご飯を入れシールした後、前記粘着シートを $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ サイズに切り取ってから剥離シートを剥がし PE 製袋に外部より貼付し、室温で放置したところ、2 週間後、食パンには何の変化も見られず、ご飯は袋の内面に結露が認められただけであった。

対照として、実施例 16 と同様に PE 製の袋に食パン及びご飯を入れシールし

た後、前記粘着シートを貼付せずに室温で放置したところ、食パンは約5日後にはカビが発生し、10日後にはパンのほとんど全面に広がっていた。またご飯は、約4日後にはカビが発生し、10日後には腐敗して原形を留めないほどになった。

実施例17

ゆでうどん3パックのPE製包装の外側中央に、各々、実施例16と同様の粘着シートを5cm平方に切り取ってから剥離シートを剥がして貼り付けた。別に対照として粘着シートを貼り付けないものを3パック用意した。これらの計6パックを室温で保存し、各処理の7日後の鮮度の変化を比較した。

観察結果は下記表4のとおりであった。表4に示されるとおりイソチオシアン酸アリル含有粘着シートの貼付による明らかな鮮度保持効果が確認された。

表4

試料	観 察 結 果			
	変 色		異 臭	
	3日後	7日後	3日後	7日後
粘着シート貼付群	0 / 3	1 / 3 *	0 / 3	0 / 3
対 照 群	1 / 3	3 / 3	2 / 3	3 / 3

*極一部のみ変色

実施例18

PE製袋入りこもち12袋を3袋ずつの4群に分け、1群を対照（未処理群）とし、他の3群について実施例16と同様のイソチオシアン酸アリル含有粘着シートを表5に示した条件で外装フィルムの中央部に貼付した。

表5

実験群No	①	②	③	④
粘着シートサイズ (cm ²)	3	5	7	0 (対照)

そして、各試料を室温で長時間保存し、以下の項目について試験を行った。

1) カビ発生状況：貼付1、3および7日後

2) 残存ワサビ臭：貼付1日後および7日後

試験結果は表6のとおりであった。

表 6

実験群 No.	試 験 成 績				
	外 観 *			残存ワサビ臭 **	
	1 日後	3 日後	7 日後	1 日後	7 日後
①	—	—	±	±	—
②	—	—	±	+	—
③	—	—	—	+	—
④ (対照)	—	±	+		

* 外観判定は以下のとおり。

+: ほぼ全域にカビ発生, ±: 一部にカビ発生, —: 変化無し

** 残存ワサビ臭判定基準は以下のとおり。

+: ワサビ臭有り, ±: 若干ワサビ臭有り, —: ワサビ臭無し

このようにイソチオシアン酸アシル含有粘着シートを貼付した群ではシートの大きさに比例してカビの発生が抑制された。一方ワサビ臭は1日後こそ①～③群の全てに確認されたものの、7日後には既に感知できない程度まで減少しており食味への影響も殆どないことが示唆された。

産業上の利用可能性

本発明の殺菌性粘着剤及びその製造方法によれば、イソチオシアン酸エステル類を高濃度で担持でき、しかも粘着剤の粘着性を利用して、シート状、テープ状、ラベル状等の任意の粘着製品形態において、適宜所望部位に貼着して使用でき、イソチオシアン酸エステル類の制菌性、殺菌性、防微生物性等を有効に利用できる。

本発明のイソチオシアン酸エステル類徐放化シートによれば、イソチオシアン酸エステル類をサイクロデキストリンに包接させたり、粘土鉱物などの多孔質担持体に吸着させたりする方法では、最終的なシートの形態では僅かな量のイソチオシアン酸エステル類を含有するに過ぎないばかりか、価格も非常に高いものとなっていたのに対し、多量のイソチオシアン酸エステル類を含有させることができ、更に、徐放化も可能となった。また、コストも最小限に留めることができるために、製品は安価なものとなる。

また、本発明の被包装物の殺菌、鮮度保持用粘着シートによれば、従来の真空パックやエージレス（登録商標）などの場合は、包装ラインで被包装物と同時に包装を行う必要があり、且つ包装に密封性、気密性が要求されるのに対し、少々リークがあっても粘着シートからイソチオシアン酸エステル類が補給されるので気密性が小さくても十分に殺菌、鮮度保持効果を発揮する。さらに、このシートを貼付する時期は必ずしも製造ライン上である必要はなく、一般購買者が食品を購入してから貼付しても同じ効果が得られる。

請 求 の 範 囲

1. イソチオシアン酸エステル類に溶解乃至はイソチオシアン酸エステル類により膨潤するポリマーを主体とする粘着剤にイソチオシアン酸エステル類を含浸保持させたことを特徴とする殺菌性粘着剤。
2. 前記粘着剤がアクリル系重合物であってアルキル基の炭素数が4以上の（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーと、該モノマーと共重合可能なモノマーとの共重合体であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の殺菌性粘着剤。
3. イソチオシアン酸エステル類に溶解乃至はイソチオシアン酸エステル類により膨潤するポリマーを主体とする粘着剤からなる粘着剤層を形成後、該粘着剤層にイソチオシアン酸エステル類を含浸させることを特徴とする殺菌性粘着剤の製造方法。
4. 前記粘着剤がアクリル系重合物であってアルキル基の炭素数が4以上の（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーと、該モノマーと共重合可能なモノマーとの共重合体であることを特徴とする請求の範囲第3項記載の殺菌性粘着剤の製造方法。
5. 請求の範囲第1項または第2項記載の殺菌性粘着剤を基材の少なくとも一面に施したことを特徴とする粘着製品。
6. イソチオシアン酸エステル類担持層の表裏両面をイソチオシアン酸エステル類不透過性バリアーシート及び／又はイソチオシアン酸エステル類透過性コントロールシートで被覆したことを特徴とするイソチオシアン酸エステル類徐放化シート。
7. 前記イソチオシアン酸エステル類担持層はイソチオシアン酸エステル類を含浸保持した粘着剤で構成されることを特徴とする請求の範囲第6項記載のイソチオシアン酸エステル類徐放化シート。
8. 前記イソチオシアン酸エステル類担持層はイソチオシアン酸エステル類を低揮発性油性液体等を介して含浸保持する紙、不織布等で構成されることを特徴とする請求の範囲第6項記載のイソチオシアン酸エステル類徐放化シート。
9. 片面が前記バリアーシートで他面が前記コントロールシートで被覆されていることを特徴とする請求の範囲第6項乃至第8項の何れか1項記載のイソチオシ

アン酸エステル類徐放化シート。

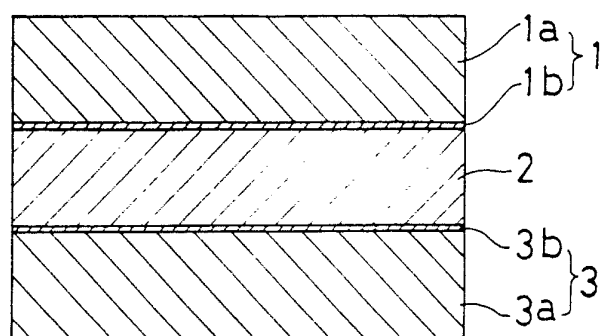
10. 被包装物の包装材に比してイソチオシアン酸エステル類に対する透過性が低い基材シート上にイソチオシアン酸エステル類を含浸保持した粘着剤層を備えることを特徴とする被包装物の殺菌、鮮度保持用粘着シート。

11. 前記粘着剤層がアルキル基の炭素数が4以上の（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーと、該モノマーと共重合可能なモノマーとの共重合体で構成されることを特徴とする請求の範囲第10項記載の殺菌、鮮度保持用粘着シート。

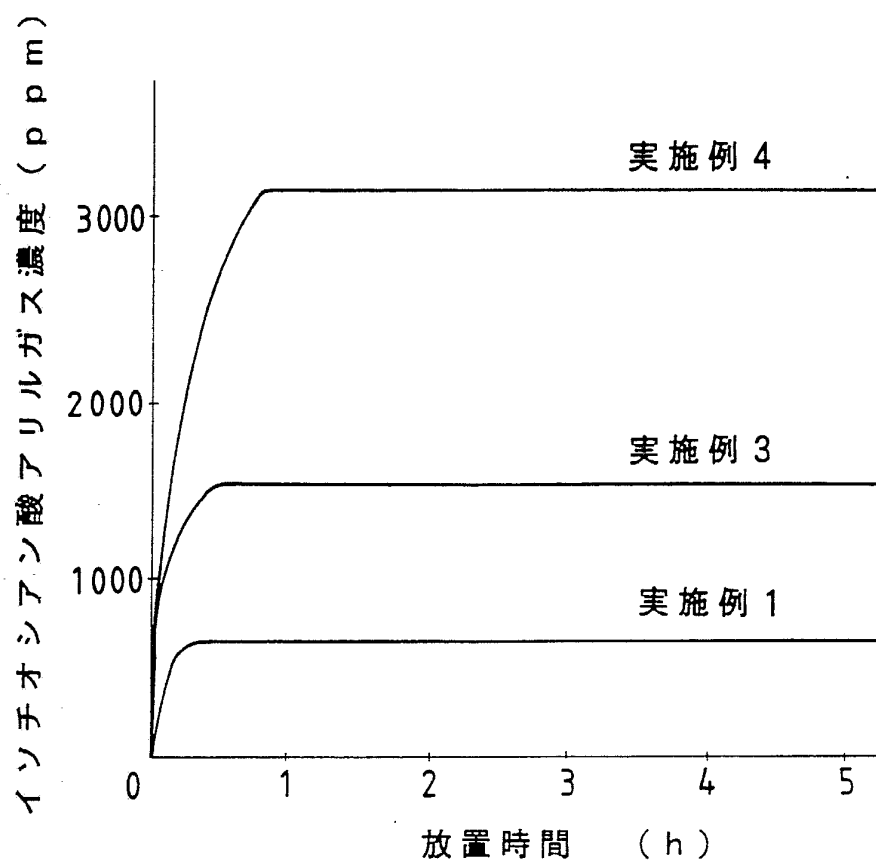
12. 前記粘着剤層上にイソチオシアン酸エステル類バリアー性剥離シートを粘着したことを特徴とする請求の範囲第10項記載の殺菌、鮮度保持用粘着シート。

13. 請求の範囲第10項記載の被包装物の殺菌、鮮度保持用粘着シートを被包装物の包装材の外面に貼着することを特徴とする被包装物の殺菌、鮮度保持方法。

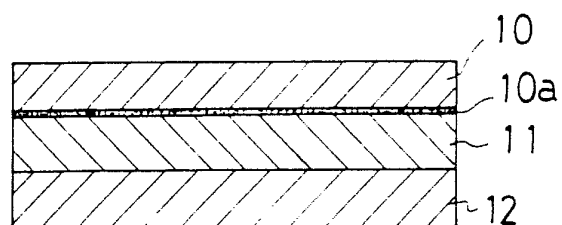
第1図



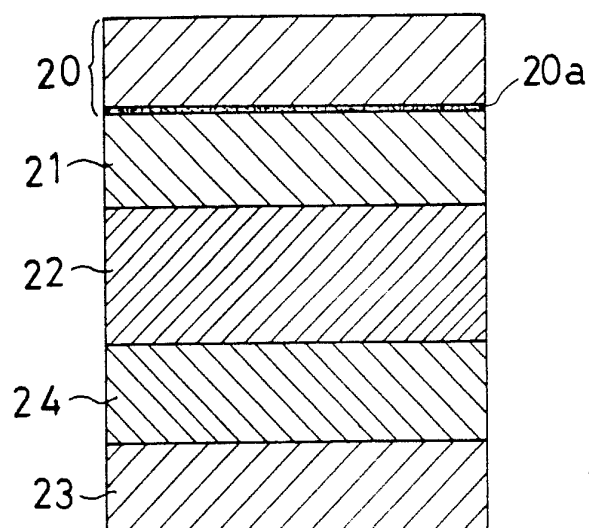
第2図



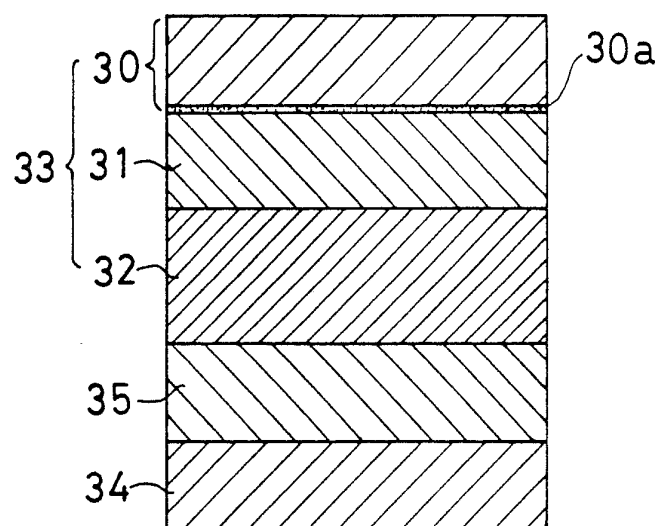
第3図



第4図



第5図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/01100

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int. Cl ⁵ C09J9/00, 11/06, 133/08, 7/02, A01N47/46, A23L3/3535				
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched ⁷				
Classification System	Classification Symbols			
IPC	C09J9/00, 11/06, 133/08, 7/02, A01N47/46, A23L3/3535			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸				
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹				
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³		
Y	JP, A, 62-48764 (Shinko Kagaku Kogyo K.K.), March 3, 1987 (03. 03. 87), Line 17, column 1 to line 2, column 2, lines 1 to 7, column 7, line 5, column 10 (Family: none)	1-11		
A	JP; A, 2-109962 (Sekisui Jushi Co., Ltd.), April 23, 1990 (23. 04. 90), Claim (Family: none)	1-11		
A	JP, A, 2-113876 (Kunimine Kogyo K.K.), April 26, 1990 (26. 04. 90), Claim (Family: none)	1-11		
A	JP, A, 2-273603 (Minato Sangyo K.K.), November 8, 1990 (08. 11. 90), Claim (Family: none)	1-11		
A	JP, A, 57-130989 (Rosorino Marinero), August 13, 1982 (13. 08. 82), Claim (Family: none)	1-11		
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document 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 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> "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 "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 </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document 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 "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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document 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 "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			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report		
November 6, 1992 (06. 11. 92)		November 24, 1992 (24. 11. 92)		
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer		
Japanese Patent Office				

国 際 調 査 報 告

国際出願番号 PCT/JP 92/ 01100

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl⁸ C 09 J 9 / 00, 11 / 06, 133 / 08, 7 / 02, A 01 N 47 / 46, A 23 L 3 / 3535		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	C 09 J 9 / 00, 11 / 06, 133 / 08, 7 / 02 A 01 N 47 / 46, A 23 L 3 / 3535	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
Y	JP, A, 62-48764 (新興化学工業株式会社), 3. 3月. 1987 (03. 03. 87), 第1欄, 第17行-第2欄, 第2行, 第7欄, 第1-7行, 第10欄, 第5行 (ファミリーなし)	1-11
A	JP, A, 2-109962 (積水樹脂株式会社), 23. 4月. 1990 (23. 04. 90), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP, A, 2-113876 (クニミネ工業株式会社), 26. 4月. 1990 (26. 04. 90), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP, A, 2-273603 (ミナト産業株式会社), 8. 11月. 1990 (08. 11. 90), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
※ 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」 先行文献ではあるが、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の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の文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
06. 11. 92	24. 11. 92	
国際調査機関	権限のある職員	4 J 6 7 7 0
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	川 上 義 行

第2ページから続く情報

(III欄の続き) A JP, A, 57-130989 (ロソリノ・マリネロ), 13. 8月. 1982 (13. 08. 82), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見 次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。 1. ☐ 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。 2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。 3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつ PCT 規則 6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。	
VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見 次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。 1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。 2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____ 3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____ 4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。 追加手数料異議の申立てに関する注意 ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。 ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。	