

明 細 書

発明の名称：化学カイロ用外袋用フィルム

技術分野

[0001] 化学カイロを収容する外袋に使用されるフィルム、当該フィルムで形成された外袋に化学カイロが収容されてなる外袋入り化学カイロに関する。

背景技術

[0002] 従来の化学カイロ（所謂、使い捨てカイロ）は、鉄粉等の被酸化性金属が酸素との接触によって酸化熱を発生させる発熱機構を利用しており、通気性を有する収容体（内袋）に被酸化性金属を含む発熱性組成物が収容された構造になっている。また、化学カイロでは、被酸化性金属が酸素と接触することにより発熱を開始するため、使用開始時までは酸素透過を遮断できる収容体（外袋）に収容して密封されている。

[0003] 一方、化学カイロでは、保存中に高温条件になると、発熱性組成物に含まれる被酸化性金属の反応により不可避免的に水素ガスを発生し、外袋の内圧が上昇して膨潤するという問題がある。

[0004] そこで、従来、化学カイロの発熱性組成物の組成に着目して、水素ガスの発生による外袋の膨張を抑制する技術が提案されている。例えば、特許文献1には、発熱性組成物において、カルシウム含有量が0.3重量%以上の還元鉄粉を含有させることにより、水素ガスの発生量を低減できることが記載されている。また、特許文献2には、発熱性組成物において鉄粉に含まれるウスタイトの量が鉄とのX線ピーク強度比として5%以下である反応剤用鉄粉を含有させることにより、水素ガスの発生量を低減できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-222763号公報

特許文献2：特開平10-17907号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従来、化学カイロの外袋の保存時の膨張を抑制するために、発熱性組成物の組成の改良が行われているが、外袋の酸素透過度に着目した検討は行われていない。そこで、本発明者は、化学カイロを収容する外袋に着目して、高温保存時の膨張の程度について予備的検証を行ったところ、従来の外袋では、高温保存によって膨張する場合があるだけでなく、逆に外袋の内圧低下により収縮する場合もあることを知得した。

[0007] そこで、本発明は、化学カイロの収容に使用され、保存時の水素ガス発生等の内圧変化に起因する膨潤や収縮を抑制できる外袋を提供することを課題とする。

[0008] 従来の化学カイロを収容する外袋は、ガスバリア性を備えることが要求されており、日本国ではJIS 4100-1996「使いすてかいろ」において、23℃での酸素透過度が $12.7 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることが規格として定められている。そのため、従来、化学カイロを収容する外袋の素材の物性評価では、23℃での酸素透過度に着目されており、23℃よりも高温域での酸素透過度に着目した検討は行われていない。

[0009] このような状況の下、本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討を行ったところ、化学カイロを収容する外袋の素材として、金属及び／又は金属化合物を蒸着させた蒸着フィルム層を含み、50℃での酸素透過度が $11.4 \sim 62.8 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ を満たすフィルムを使用することにより、化学カイロを収容した外袋における保存時の水素ガス発生等の内圧変化に起因する膨潤や収縮を抑制できることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて、更に検討を重ねることにより完成したものである。

[0010] 即ち、本発明は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

項1. 化学カイロを収容する外袋に使用されるフィルムであって、
金属及び／又は金属化合物を蒸着させた蒸着フィルム層を少なくとも含み、
、

50℃での酸素透過度が11.4～62.8 cc/m²・day・atmである、外袋用フィルム。

項2. 40℃での酸素透過度が5.7～26.7 cc/m²・day・atmである、項1に記載の外袋用フィルム。

項3. 40℃での水蒸気透過度が5 g/m²・day以下である、項1又は2に記載の外袋用フィルム。

項4. 前記蒸着フィルム層が、アルミ蒸着フィルム又はアルミナ蒸着フィルムである、項1～3のいずれかに記載の外袋用フィルム。

項5. 前記蒸着フィルム層が、金属及び／又は金属化合物を蒸着させたポリオレフィン系樹脂フィルムである、項1～4のいずれかに記載の外袋用フィルム。

項6. 前記ポリオレフィン系樹脂フィルムが、二軸延伸ポリプロピレンフィルムである、項5に記載の外袋用フィルム。

項7. 基材フィルム層、前記蒸着フィルム層、及び熱溶着性樹脂層がこの順に積層している、項1～6のいずれかに記載の外袋用フィルム。

項8. 項1～7のいずれかに記載の外袋用フィルムで形成された外袋に、化学カイロが収容されている、外袋入り化学カイロ。

項9. 金属及び／又は金属化合物を蒸着させた蒸着フィルム層を少なくとも含み、且つ50℃での酸素透過度が11.4～62.8 cc/m²・day・atmであるフィルムの、化学カイロを収容する外袋としての使用。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、化学カイロを収容した外袋において、保存時の水素ガス発生等の内圧変化に起因する膨潤や収縮を効果的に抑制できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]膨張・収縮率の測定に使用したサンプル（外袋に収容した化学カイロ）の平面視模式図である。

[図2]実施例1～3及び比較例1～3について、50℃の酸素透過度を縦軸、50℃での膨潤・収縮率を横軸にプロットして回帰直線を求めた結果を示す

図である。

[図3]実施例1～3及び比較例1～3について、40℃の酸素透過度を縦軸、40℃での膨潤・収縮率を横軸にプロットして回帰直線を求めた結果を示す図である。

[図4]40℃で3カ月間保存した外袋入りカイロの開封後の発熱温度の経時変化を測定した結果を示す図である。

[図5]50℃で3カ月間保存した外袋入りカイロの開封後の発熱温度の経時変化を測定した結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 1. 外袋用フィルム

本発明の外袋用フィルムは、化学カイロを収容する外袋の形成に使用されるフィルムであって、金属及び／又は金属化合物を蒸着させた蒸着フィルム層を少なくとも含み、50℃での酸素透過度が11.4～62.8cc/m²・day・atmであることを特徴とする。以下、本発明の外袋用フィルムについて詳述する。

[0014] [外袋用フィルムで使用される素材及び層構造]

本発明の外袋用フィルムは、金属及び／又は金属化合物を蒸着させた蒸着フィルム層を少なくとも含む。

[0015] 蒸着フィルム層において、蒸着膜を形成する素材は金属及び／又は金属化合物であればよいが、具体的には、アルミニウム、クロム、亜鉛、金、銀、プラチナ、ニッケル等の金属；アルミナ、シリカ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、フッ化マグネシウム等の金属化合物が挙げられる。これらの金属及び金属化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0016] これらの金属及び金属化合物の中でも、後述する40℃及び50℃での酸素透過度の範囲を好適に具備させ、化学カイロを収容した外袋における保存時の膨潤や収縮をより一層効果的に抑制するという観点から、好ましくはアルミニウム及びアルミナ、より好ましくはアルミニウムが挙げられる。

- [0017] 蒸着フィルム層において、金属及び／又は金属化合物の蒸着膜の厚みについては、後述する40℃及び50℃での酸素透過度の範囲を具備できることを限度として特に制限されないが、例えば、200～1000 Å、好ましくは400～900 Å、より好ましくは500～800 Åが挙げられる。
- [0018] 蒸着フィルム層において、蒸着膜を支持するフィルムの素材については、特に制限されないが、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリアクリロニトリル、エチレンビニルアルコール共重合体、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート等が挙げられる。これら中でも、後述する40℃及び50℃での酸素透過度の範囲を好適に具備させ、化学カイロを収容した外袋における保存時の膨潤や収縮をより一層効果的に抑制するという観点から、好ましくはポリオレフィン系樹脂、より好ましくはポリプロピレンが挙げられる。
- [0019] 蒸着フィルム層において、蒸着膜を支持するフィルムは、延伸フィルム又は未延伸フィルムのいずれであってもよいが、好ましくは延伸フィルム、より好ましくは二軸延伸フィルムが挙げられる。
- [0020] 蒸着フィルム層において、蒸着膜を支持するフィルムの厚みについては、後述する40℃及び50℃での酸素透過度の範囲を具備できることを限度として特に制限されないが、例えば、10～50 μm、好ましくは15～40 μm、より好ましくは18～30 μmが挙げられる。
- [0021] 蒸着フィルム層において、蒸着膜を支持するフィルムの好適な一例として、二軸延伸ポリプロピレン（OPP）が挙げられる。蒸着フィルム層として、金属及び／又は金属化合物を蒸着させた二軸延伸ポリプロピレンを使用することにより、後述する40℃及び50℃での酸素透過度の範囲を好適に具備させ、化学カイロを収容した外袋における保存時の膨潤や収縮を格段顕著に抑制することが可能になる。更に、金属及び／又は金属化合物を蒸着させた二軸延伸ポリプロピレンを使用することによって、40℃及び50℃にお

ける水蒸気透過度も低い値になり、高温条件下でも優れた水蒸気バリア性を具備させることができる。

[0022] 蒸着フィルム層は、支持体となるフィルムに対して、金属及び／又は金属化合物を物理蒸着法、化学蒸着法等の公知の蒸着方法で蒸着させることによって形成することができる。

[0023] 本発明の外袋用フィルムは、蒸着フィルム層に加えて、熱溶着性樹脂層を有していることが好ましい。熱溶着性樹脂層を含むことにより、接着剤を使用せずに周縁部を熱融着させて袋状に成形することが可能になる。熱融着性樹脂層は、熱融着性樹脂により形成される層であり、外袋用フィルムの一方の表面（外袋にした場合に内側表面）に配される層である。熱融着性樹脂層は、蒸着フィルム層の蒸着膜と接するように積層させてもよく、また、蒸着フィルム層のフィルム（支持体）と接するように積層させてもよい。

[0024] 熱融着性樹脂層の形成に使用される熱融着性樹脂としては、熱融着可能であることを限度として特に制限されないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ノルボルネン等のポリオレフィン、カルボン酸変性ポリオレフィン等が挙げられる。これらの熱融着性樹脂は、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの熱融着性樹脂の中でも、好ましくはポリオレフィン、より好ましくはポリエチレンが挙げられる。

[0025] 熱融着性樹脂層の厚みについては、熱融着が可能であることを限度として特に制限されないが、例えば、10～150 μm 、好ましくは12～100 μm 、より好ましくは15～90 μm が挙げられる。

[0026] 蒸着フィルム層に熱融着性樹脂層を積層させるには、蒸着フィルム層に熱融着性樹脂を塗布したり、接着剤を介して熱融着性樹脂からなるフィルムを蒸着フィルム層に接着させたりすればよい。

[0027] 本発明の外袋用フィルムは、蒸着フィルム層に加えて、基材フィルム層を有していることが好ましい。基材フィルム層を含むことにより、強度や耐久性を高めることができる。基材フィルム層は、樹脂フィルムにより形成される層であり、外袋用フィルムの一方の表面（外袋にした場合に外側）に配さ

れる層である。基材フィルム層は、蒸着フィルム層の蒸着膜と接するように積層させてもよく、また、蒸着フィルム層のフィルム（支持体）と接するように積層させてもよい。

- [0028] 基材フィルム層を形成する樹脂の種類については、特に制限されないが、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリアクリロニトリル、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート等が挙げられる。これら中でも、好ましくはポリプロピレンが挙げられる。
- [0029] 基材フィルム層を形成するフィルムは、延伸フィルム又は未延伸フィルムのいずれであってもよいが、好ましくは延伸フィルム、より好ましくは二軸延伸フィルムが挙げられる。
- [0030] 基材フィルム層として、好ましくは二軸延伸ポリプロピレン（OPP）が挙げられる。二軸延伸ポリプロピレンを基材フィルム層として使用する場合には、外袋用フィルムの酸素透過度をより適切な範囲に調節することが容易になる。
- [0031] 基材フィルム層の厚みについては、後述する40℃及び50℃での酸素透過度の範囲を具備できることを限度として特に制限されないが、例えば、10～50 μm 、好ましくは12～40 μm 、より好ましくは15～30 μm が挙げられる。
- [0032] 蒸着フィルム層に基材フィルム層を積層させるには、接着剤を介して蒸着フィルム層と基材フィルム層とを接着させればよい。
- [0033] 本発明の外袋用フィルムの一実施形態として、蒸着フィルム層以外のハイバリア層を含まないものが挙げられる。ここで、ハイバリア層とは、単独で23℃での酸素透過度が3 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下を示す層であり、例えば、金属箔層等が該当している。なお、23℃での酸素透過度については、後述する方法で測定される値である。

[0034] [外袋用フィルムの酸素透過度]

本発明の外袋用フィルムは、50℃での酸素透過度が11.4～62.8 cc/m²・day・atmを満たす。蒸着フィルム層を含み、且つこのような50℃での酸素透過度の範囲を満たすことにより、化学カイロを収容した外袋における高温保存時の内圧変化に起因する膨潤や収縮を抑制することが可能になる。

[0035] 限定的な解釈を望むものではないが、本発明の外袋用フィルムは、以下の機序に基づいて、高温保存時の内圧変化に起因する膨潤や収縮を抑制できると考えられる。化学カイロを収容した外袋が高温に晒されると、化学カイロから水素ガス等が発生する。外袋用フィルムの高温での酸素透過度が低いと、内部で発生したガスを十分に外に放出できなくなり、外袋の内圧が上昇して外袋が膨張し、外袋の内圧が上昇しすぎると外袋の破裂を招くこともある。一方、外袋用フィルムの高温での酸素透過度が高いと、内部で発生したガスが急激に外部に放出され、外袋内が陰圧になり、外袋が収縮して外観の悪化を招くことになる。本発明の外袋用フィルムでは、50℃での酸素透過度が前記範囲を満たすことにより、保存時に高温になった際に、発生したガスを適度な速度で外部に放出させることができ、内圧変化に起因する膨潤や収縮を抑制することが可能になる。

[0036] 本発明の外袋用フィルムの50℃での酸素透過度としては、11.4～62.8 cc/m²・day・atmであればよいが、化学カイロを収容した外袋における保存時の膨潤や収縮をより一層効果的に抑制するという観点から、好ましくは19.4～62.8 cc/m²・day・atm、より好ましくは19.4～54.7 cc/m²・day・atm、更に好ましくは24.7～54.7 cc/m²・day・atmが挙げられる。

[0037] また、本発明の外袋用フィルムの40℃での酸素透過度については、特に制限されないが、例えば、5.7～26.7 cc/m²・day・atm、好ましくは5.7～23.6 cc/m²・day・atm、より好ましくは8.8～23.6 cc/m²・day・atmが挙げられる。40℃での酸素透過度が前記範囲を満たすことにより、化学カイロを収容した外袋における保存時の膨潤や収縮をより一層効果的

に抑制することが可能になる。

[0038] 本発明において、 50°C 及び 40°C での酸素透過度は、日本工業規格 J I S K 7 1 2 6 - 1 : 2 0 0 6 「プラスチックフィルム及びシートーガス透過度測定試験方法ー第2部：差圧法」に準拠して、相対湿度0%で酸素ガスを使用し、透過する酸素ガス量を圧力センサ法で測定される値である。

[0039] 本発明の外袋用フィルムの 23°C での酸素透過度については、 40°C 及び 50°C での酸素透過度が前記範囲を充足することを限度として特に制限されないが、例えば、 $25.0\text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、好ましくは $15\text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、より好ましくは $12.7\text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、更に好ましくは $1 \sim 8\text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ が挙げられる。

[0040] 本発明において、 23°C での酸素透過度は、日本工業規格 J I S K 7 1 2 6 - 2 : 2 0 0 6 「プラスチックフィルム及びシートーガス透過度測定試験方法ー第2部：等圧法」に準拠して、相対湿度60%で、酸素ガスを使用し、透過する酸素ガス量を電解センサ法で測定される値である。

[0041] なお、酸素透過度は蒸着フィルム層の物性に大きく影響されるため、各温度での酸素透過度を前記範囲となるように調節するには、使用する蒸着フィルム層における蒸着膜の素材や厚さ、蒸着フィルム層におけるフィルム（支持体）の素材や厚さを適宜調整すればよい。また、基材フィルム層も酸素透過度に影響することがあるため、蒸着フィルム層の物性に加えて、使用する基材フィルム層の素材や厚み等も適宜調整することにより、各温度での酸素透過度を前記範囲となるように調節することができる。

[0042] [外袋用フィルムの水蒸気透過度]

化学カイロの発熱性組成物に含まれる水が外部に放出するのを抑制し、また外部の水蒸気が外袋内に侵入するのを抑制するために、本発明の外袋用フィルムは、水蒸気透過度が低く、優れた水蒸気バリア性を有していることが好ましい。

[0043] 本発明の外袋用フィルムにおける 30°C での水蒸気透過度としては、例えば、 $10\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下、好ましくは $8\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下、より好ましくは 5 g/m^2

・day以下、更に好ましくは $3\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下、特に好ましくは $0.5\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下が挙げられる。 30°C での水蒸気透過度の下限値は、特に制限されないが、例えば、 $0\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 又は $0.1\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ が挙げられる。

[0044] また、本発明の外袋用フィルムにおいて、高温での保存時に優れた水蒸気バリア性を備えさせるという観点から、 40°C での水蒸気透過度として、好ましくは $5\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下、より好ましくは $3.5\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下、更に好ましくは $1\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下が挙げられる。 40°C での水蒸気透過度の下限値は、特に制限されないが、例えば、 $0\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 又は $0.1\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ が挙げられる。

[0045] また、本発明の外袋用フィルムにおいて、高温での保存時に優れた水蒸気バリア性を備えさせるという観点から、 50°C での水蒸気透過度として、好ましくは $5\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下、より好ましくは $4.5\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下、更に好ましくは $3\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下、特に好ましくは $1\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下が挙げられる。 50°C での水蒸気透過度の下限値は、特に制限されないが、例えば、 $0\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 又は $0.1\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ が挙げられる。

[0046] 本発明において、 30°C 、 40°C 、及び 50°C での水蒸気透過度は、日本工業規格 JIS Z 0208—1976「防湿包装材料の透湿度試験方法（カップ法）」に準拠して、相対湿度90%条件で測定される値である。

[0047] なお、水蒸気透過度は蒸着フィルム層の物性や構造に大きく影響されるため、各温度での水蒸気透過度を前記範囲となるように調節するには、使用する蒸着フィルム層における蒸着膜の素材や厚さ、蒸着フィルム層におけるフィルム（支持体）の素材や厚さを適宜調整すればよい。また、基材フィルム層も水蒸気透過度に影響することがあるため、蒸着フィルム層の物性に加えて、使用する基材フィルム層の素材や厚み等も適宜調整することにより、各温度での水蒸気透過度を前記範囲となるように調節することができる。

[0048] 2. 化学カイロ用の外袋

本発明の外袋用フィルムは、化学カイロを収容するための外袋に使用される。即ち、本発明の外袋用フィルムを袋状にして化学カイロを密封することにより外袋入り化学カイロにすればよい。

[0049] 本発明の外袋用フィルムを袋状にするには、所定形状の外袋用フィルム2枚を重ね合わせた状態で周縁部を接着させたり、所定形状の外袋用フィルム1枚を折り曲げた状態で周縁部を接着させたりすればよい。また、本発明の外袋用フィルムに熱融着層が設けられている場合には熱融着層を熱融着させて接着させることができ、本発明の外袋用フィルムに熱融着層が設けられていない場合には接着剤を使用して接着させることができる。

[0050] 本発明の外袋用フィルムで形成される外袋に收容される化学カイロの種類については、特に制限されないが、例えば、通気性を有する收容体（内袋）に被酸化性金属を含む発熱性組成物が收容されてなる化学カイロが挙げられる。

[0051] 前記発熱性組成物に含まれる被酸化性金属の種類については、酸化によって発熱可能であることを限度として特に制限されないが、例えば、鉄（還元鉄、鑄鉄、アトマイズド鉄、電解鉄）、アルミニウム、亜鉛、マンガン、マグネシウム、カルシウム等の金属が挙げられる。これらの被酸化性金属は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。当該被酸化性金属の形状については、特に制限されないが、発熱効率の観点からは、好ましくは粉末状、粒状又は繊維状、更に好ましくは粉末状が挙げられる。発熱性組成物における被酸化性金属の含有量については、付与すべき発熱特性に応じて適宜設定されるが、例えば、20～80重量%、好ましくは25～70重量%、より好ましくは45～60重量%が挙げられる。

[0052] また、前記発熱組成物には、必要に応じて、酸化促進剤が含まれていてもよい。酸化促進剤は、酸素の保持、及び被酸化性金属に酸素を供給する役割を果たす。酸化促進剤の種類については、酸素の保持及び被酸化性金属への酸素の供給が可能であることを限度として特に制限されないが、例えば、活性炭、カーボンブラック、アセチレンブラック、竹炭、木炭、コーヒーカス炭、黒鉛、石炭、椰子殻炭、曆青炭、泥炭、亜炭等の炭素材料が挙げられる。これらの酸化促進剤は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの酸化促進剤の中でも、好ましくは活性炭

、カーボンブラック、竹炭、木炭、コーヒーカス炭、更に好ましくは活性炭が挙げられる。また、酸化促進剤の形状については、特に制限されないが、発熱効率の観点からは、好ましくは粉末状、粒状又は繊維状、より好ましくは粉末状が挙げられる。発熱性組成物における酸化促進剤の含有量については、付与すべき発熱特性等に応じて適宜設定されるが、例えば、1～30重量%、好ましく3～25重量%、更に好ましくは4～25重量%が挙げられる。

[0053] 更に、前記発熱性組成物には、必要に応じて、水が含まれていてもよい。水は、酸素と共に被酸化性金属を酸化させる役割を果たす。水については、蒸留水、イオン交換水、純水、超純水、水道水、工業用水等のいずれを使用してもよい。発熱性組成物における水の含有量については、付与すべき発熱特性に応じて適宜設定されるが、例えば、5～50重量%、好ましく10～40重量%、更に好ましくは15～35重量%が挙げられる。

[0054] 前記発熱性組成物は、更に必要に応じて、水溶性塩類が含まれていてもよい。水溶性塩類を含んでいる場合には、被酸化性金属の酸化を促進することが可能になる。水溶性塩類の種類については、特に制限されないが、例えば、アルカリ金属（ナトリウム、カリウム等）、アルカリ土類金属（カルシウム、マグネシウム等）、又は重金属（鉄、銅、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、銀、バリウム等）の硫酸塩、炭酸水素塩、塩化物若しくは水酸化物等が挙げられる。これらの水溶性塩類の中でも、導電性、化学的安定性等の観点から、好ましくは塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化鉄（第1、第2）等の塩化物、更に好ましくは塩化ナトリウムなどが挙げられる。これらの水溶性塩類は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。発熱性組成物における水溶性塩類の含有量については、付与すべき発熱特性に応じて適宜設定されるが、例えば、0.1～10重量%、好ましくは0.5～7重量%、更に好ましくは1～5重量%が挙げられる。

[0055] また、発熱性組成物は、必要に応じて、保水剤を含んでいてもよい。保水

剤は、水を保持して、酸化反応場に水を供給する役割を果たす。保水剤の種類については、特に制限されないが、例えば、バーミキュライト（蛭石）、パーライト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、カオリン、タルク、スメクタイト、マイカ、ベントナイト、炭酸カルシウム、シリカゲル、アルミナ、ゼオライト、二酸化珪素、珪藻土等の無機多孔質物質；パルプ、木粉（おがくず）、綿、デンプン類、セルロース類等の有機物；ポリアクリル酸系樹脂、ポリスルホン酸系樹脂、無水マレイン酸系樹脂、ポリアクリルアミド系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリエチレンオキシド系樹脂、ポリアスパラギン酸系樹脂、ポリグルタミン酸系樹脂、ポリアルギン酸系樹脂等の吸水性樹脂等が挙げられる。これらの保水剤は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの保水剤の中でも、好ましくはバーミキュライト、ポリアクリル酸系樹脂、木粉、パルプ；更に好ましくはバーミキュライト、ポリアクリル酸系樹脂が挙げられる。発熱性組成物における保水剤の含有量については、付与すべき発熱特性に応じて適宜設定されるが、例えば、1～20重量%、好ましくは3～15重量%、更に好ましくは5～10重量%が挙げられる。

[0056] 前記発熱性組成物には、更に必要に応じて、金属イオン封鎖剤、香料、増粘剤、賦形剤、界面活性剤、水素発生抑制剤等が他の添加剤が含まれていてもよい。

[0057] 前記発熱性組成物は、前述する成分を所定量混合することにより調製することができる。前記発熱性組成物の調製は、酸素存在下で行ってもよいが、減圧下又は不活性ガス雰囲気下で調製することが好ましい。

[0058] 化学カイロにおいて、前記発熱性組成物を収容する収容体（内袋）は、少なくとも一部に通気性を有していればよく、従来、化学カイロの収容体として使用されているものを用いることができる。

[0059] 前記収容体の好適な一例として、通気性の第1シートと通気性又は非通気性の第2シートの周縁部を張り合わせた収容体が挙げられる。前記通気性の第1シートとしては、具体的には、不織布、織布、通気性を有する樹脂シー

ト、不織布又は織布と通気性を有する樹脂シートが積層している積層シート等が挙げられる。前記第2シートが通気性である場合、その構造、素材、水蒸気透過度等については、前記第1シートの場合と同様である。前記第2シートが非通気性である場合、具体的には、非通気性の層を少なくとも1つ有するシートであればよく、例えば、非通気性の樹脂シート、不織布又は織布と非通気性の樹脂シートが積層している積層シート等が挙げられる。

[0060] また、化学カイロには、収容体の一方の面に粘着層が設けられていてもよい。化学カイロに粘着層を設ける場合には、粘着層の表面には剥離可能な離型シートで被覆した状態にして外袋に収容すればよい。

実施例

[0061] 以下に、実施例等を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

[0062] なお、以下、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを「OPP」、ポリエチレンを「PE」、ポリエチレンテレフタレートフィルムを「PET」と略記することがある。

[0063] 1. 外袋用フィルムの準備

[実施例1]

OPP層（厚さ19 μ m）、アルミ蒸着OPP層（厚さ19 μ m）、及びPE層（厚さ80 μ m）をこの順に積層させた外袋用フィルムを準備した。当該外袋用フィルムでは、アルミ蒸着OPP層のアルミ蒸着膜がOPP層と接するように配されており、OPP層とアルミ蒸着OPP層と間の接着、及びアルミ蒸着OPP層とPE層との間は、ドライラミネート法により接着されている。

[0064] [実施例2]

OPP層（厚さ19 μ m）、アルミ蒸着OPP層（厚さ19 μ m）、及びPE層（厚さ25 μ m）をこの順に積層させた外袋用フィルムを準備した。当該外袋用フィルムでは、アルミ蒸着OPP層のアルミ蒸着膜がOPP層と接するように配されており、OPP層とアルミ蒸着OPP層と間の接着、及

びアルミ蒸着OPP層とPE層との間は、ドライラミネート法により接着されている。なお、実施例2で使用したアルミ蒸着OPP層は、実施例1で使
用したアルミ蒸着OPP層とは異なるものである。

[0065] [実施例3]

アルミナ蒸着OPP層（厚さ20 μ m）、及びPE層（厚さ45 μ m）を
この順に積層させた外袋用フィルムを準備した。当該外袋用フィルムでは、
アルミナ蒸着OPP層のアルミナ蒸着膜がOPP層と接するように配されて
おり、アルミナ蒸着OPP層とPE層との間は、ドライラミネート法により
接着されている。

[0066] [比較例1]

OPP層（厚さ20 μ m）、PE層（厚さ15 μ m；以下、「第1PE層
」）、アルミナ蒸着PET層（厚さ12 μ m）、及びPE層（厚さ20 μ m
；以下、「第2PE層」）をこの順に積層させた外袋用フィルムを準備した
。当該外袋用フィルムでは、アルミナ蒸着PET層のアルミナ蒸着膜が第1
PE層と接するように配されている。OPP層、第1PE層及びアルミナ蒸
着PET層は、第1PE層を形成するPEを押し出しながらサンドイッチラ
ミネート法を行うことにより接着されている。また、アルミナ蒸着PET層
と第2PE層との間は、シングルラミネート法により接着されている。

[0067] [比較例2]

OPP層（厚さ20 μ m）、アルミナ蒸着PET層（厚さ12 μ m）、及
びPE層（厚さ15 μ m）をこの順に積層させた外袋用フィルムを準備した
。当該外袋用フィルムでは、アルミナ蒸着PET層のアルミナ蒸着膜がOPP
層と接するように配されており、OPP層とアルミナ蒸着PET層と間の
接着、及びアルミナ蒸着PET層とPE層との間は、ドライラミネート法に
より接着されている。なお、比較例2で使用したアルミナ蒸着PET層は、
比較例1で使用したアルミナ蒸着PET層とは異なるものである。

[0068] [比較例3]

OPP層（厚さ19 μ m）、アルミ蒸着PET層（厚さ12 μ m）、及び

PE層（厚さ35 μm ）をこの順に積層させた外袋用フィルムを準備した。当該外袋用フィルムでは、アルミ蒸着PET層のアルミ蒸着膜がOPPと層接するように配されており、OPP層とアルミ蒸着PET層と間の接着、及びアルミ蒸着PET層とPE層との間は、ドライラミネート法により接着されている。

[0069] [比較例4]

ポリ塩化ビニリデンがコーティングされているOPP層（厚さ30 μm ）、PE層（厚さ15 μm ；以下、「第1PE層」）、PE層（厚さ15 μm ；以下、「第2PE層」）をこの順に積層させた外袋用フィルムを準備した。当該外袋用フィルムでは、ポリ塩化ビニリデンがコーティングされているOPP層のポリ塩化ビニリデンコート膜側が第1PE層と接するように配されている。ポリ塩化ビニリデンがコーティングされているOPP層、第1PE層及び第2PE層は、第1PE層を形成するPEを押し出しながらサンドイッチラミネート法を行うことにより接着されている。

[0070] 2. 化学カイロの準備

表1に示す組成の発熱性組成物を調製した。得られた発熱性組成物21.2gを、ナイロンスパンボンド（目付35 g/m^2 ）、ポリエチレン層（厚さ20 μm ）、及びメタロセンポリエチレン層（厚さ20 μm ）がこの順に積層されている積層シートで形成した収容体に収容することにより、化学カイロを製造した。なお、収容体は、50mm×90mmの平面視長方形の袋体であり、収容した発熱性組成物が漏れ出さないように端部を熱融着されている。

[0071]

[表1]

配合成分	配合量（重量%）
鉄粉	55
パーミキュライト	4
吸水性樹脂	2
水溶性塩	1.5
水	24
活性炭	13.5
合計	100

[0072] 3. 外袋入り化学カイロの作成

前記各外袋用フィルムを120mm×160mmの長方形に裁断したものを2枚準備した。1枚の外袋用フィルムの上に、前記化学カイロ2個を外袋用フィルムの長辺方向に均等に並べて置き、更にもう1枚の外袋用フィルムをその上に被せた。この際、2枚の外袋用フィルムは、それぞれのPE層（熱融着性樹脂層）が対向するように配し、OPP層（基材樹脂層）が外袋の外側になるように配した。この状態で、外袋用フィルムの端部と、外袋用フィルムの長辺方向の中心部を短辺方向にヒートシールすることにより、外袋に化学カイロを収容して密封した。外袋に収容した化学カイロ（外袋入り化学カイロ）の平面視模式図を図1に示す。なお、化学カイロの外袋への収容作業は、化学カイロの製造直後に素早く行った。

[0073] 4. 外袋用フィルムの酸素透過度の測定方法

23℃、40℃、及び50℃の温度条件で、実施例1～3及び比較例1～3の外袋用フィルムの酸素透過度を測定した。

[0074] 23℃での酸素透過度は、日本工業規格JIS K7126-2:2006

「プラスチックフィルム及びシートーガス透過度測定試験方法ー第2部：等圧法」に準拠して、相対湿度60%で、酸素ガスを使用し、透過する酸素ガスを電解センサ法で測定することにより行った。なお、測定は、外袋用フィルムの裏側（PEからなる最外層側）を、酸素ガスを導入するチャンバ側に配して行った。

[0075] 40℃及び50℃での酸素透過度は、日本工業規格JIS K 7126-1:2006「プラスチックフィルム及びシートーガス透過度測定試験方法ー第2部：差圧法」に準拠して、相対湿度0%で、酸素ガスを使用し、透過する酸素ガス量を圧力センサ法で測定することにより行った。なお、測定は、外袋用フィルムの裏側（PEからなる最外層側）を、酸素ガスを導入するチャンバ側に配して行った。

[0076] 5. 外袋用フィルムの水蒸気透過度の測定方法

30℃、40℃、及び50℃の温度条件で、実施例1～3及び比較例1～4の外袋用フィルムの水蒸気透過度を測定した。水蒸気透過度の測定は、日本工業規格JIS Z 0208-1976「防湿包装材料の透湿度試験方法（カップ法）」に準拠して、相対湿度90%の条件で、外袋用フィルムの熱融着樹脂層側がカップの内側になるように配して行った。

[0077] 6. 化学カイロを収容した外袋の膨張・収縮率の測定

実施例1～3及び比較例1～3の外袋用フィルムを使用した外袋入り化学カイロを、40℃で相対湿度75%の雰囲気、及び50℃相対湿度50%の雰囲気に6週間保存した。保存前及び保存後の外袋のパフリングの程度を以下の方法で測定した。

[0078] 外袋入り化学カイロを十分に収容できるバケツを準備した。バケツ内に、化学カイロを収容した外袋を十分浸漬できる量であって、且つ当該外袋を浸漬してもバケツからこぼれない量の水を加えた。この状態での重量（重量A）を電子天秤で測定した。

[0079] 次いで、外袋入り化学カイロの端部を2つの磁石で挟んだ状態で、前記バケツ内に浸漬させ、この状態での重量（重量B；水、外袋入り化学カイロ、及び2つの磁石を入れたバケツの重量）を電子天秤で測定した。更に、前記2つの磁石の重量（重量C）を電子天秤で測定した。重量Bから重量A及び重量Cを差し引くことにより、化学カイロを収容した外袋内の容積値を求めた。斯くして、保存前と保存6週間後の容積値を測定し、以下の式に従って、膨張・収縮率（%）を算出した。本測定は、アルキメデスの原理を利用し

た体積測定法であり、膨潤・収縮率がプラスの値である場合、試験開始時に比べて試験終了時に外袋が膨潤していることを示し、膨潤・収縮率がマイナスの値である場合、試験開始時に比べて試験終了時に外袋が収縮していることを示している。

[数1]

$$\text{膨張・収縮率 (\%)} = \{ (\text{保存6週間後の容積値} - \text{保存前の容積値}) / (\text{保存前の容積値}) \} \times 100$$

[0080] 7. 化学カイロを収容した外袋の膨張・収縮率の測定

実施例2及び比較例3の外袋用フィルムを使用した外袋入り化学カイロの保存安定性について評価した。具体的には、外袋入り化学カイロを40℃又は50℃で3ヶ月間保存した後に、外袋から化学カイロを取り出して、日本工業規格JIS S 4100-1996「使いすてかいろ」の「6. 6 温度特性」に記載の「はらないタイプ」の測定方法に準じて、発熱特性を測定した。また、比較のために調製直後の化学カイロ（コントロール）についても、同様の方法で発熱特性を測定した。なお、本試験はn=6で実施した。

[0081] 8. 結果

表2に、実施例1～3及び比較例1～3の外袋用フィルムの酸素透過度、水蒸気透過度（23℃）、及びこれらの外袋用フィルムで形成した外袋入り化学カイロの膨張・収縮率（%）を測定した結果を示す。比較例1～3の外袋用フィルムを使用した場合には、50℃での膨潤・収縮率が+9%を超えており、更に40℃での膨潤・収縮率も+5%を超えており、パフイングを十分に抑制できていなかった。これに対して、実施例1～3の外袋用フィルムを使用した場合では、50℃での膨潤・収縮率が-10～+9%の範囲内であり、更に40℃の膨潤・収縮率が±5%の範囲内であり、パフイングの抑制効果が優れていた。

[0082] また、実施例1～3及び比較例1～3について、50℃の酸素透過度を縦軸、50℃での膨潤・収縮率を横軸にプロットして回帰直線を求めた結果を図2に示す。また、実施例1～3及び比較例1～3について、40℃の酸素

透過度を縦軸、40℃での膨潤・収縮率を横軸にプロットして回帰直線を求めた結果を図3に示す。図2及び3から分かるように、酸素透過度と膨潤・収縮率には相関関係があり、50℃及び40℃での膨潤・収縮率は、以下の式(1)及び(2)によって推測できることが分かった。

[数2]

$$y_1 = -2.6749x_1 + 37.065 \quad (1)$$

$$y_2 = -1.5538x_2 + 14.627 \quad (2)$$

y_1 : 50℃の酸素透過度 (cc/m² · day · atm) の値

x_1 : 50℃での膨潤・収縮率 (%)

y_1 の標準誤差: 5.59

y_2 : 40℃の酸素透過度 (cc/m² · day · atm) の値

x_2 : 40℃での膨潤・収縮率 (%)

y_2 の標準誤差: 4.30

[0083] 前記式(1)及び y_1 (50℃の酸素透過度の値)の標準誤差を踏まえると、50℃での膨潤・収縮率(%)を±8%程度の範囲にするには50℃の酸素透過度が11.4～62.8 cc/m² · day · atmの外袋用フィルムで外袋を形成すればよく、50℃での膨潤・収縮率(%)を+5%程度～-8%程度の範囲にするには50℃の酸素透過度が19.4～62.8 cc/m² · day · atmの外袋用フィルムで外袋を形成すればよく、50℃での膨潤・収縮率(%)を±5%程度の範囲にするには50℃の酸素透過度が19.4～54.7 cc/m² · day · atmの外袋用フィルムで外袋を形成すればよく、50℃での膨潤・収縮率(%)を+3%程度～-5%程度の範囲にするには50℃の酸素透過度が24.7～54.7 cc/m² · day · atmの外袋用フィルムで外袋を形成すればよいことが明らかとなった。

[0084] 前記式(2)及び y_2 (40℃の酸素透過度の値)の標準誤差を踏まえると、40℃での膨潤・収縮率(%)を+3%程度～-5%程度の範囲にするには40℃の酸素透過度が5.7～26.7 cc/m² · day · atmの外袋用フィルムで外袋を形成すればよく、40℃での膨潤・収縮率(%)を±3%程度の範囲にするには40℃の酸素透過度が5.7～23.6 cc/m² · day · atmの外袋用フィルムで外袋を形成すればよく、40℃での膨潤・収縮率(%)を

+ 1 %程度～－ 3 %程度の範囲内にするには4 0℃の酸素透過度が8. 8～
2 3. 6 cc/m²・day・atmの外袋用フィルムで外袋を形成すればよいことが明
らかとなった。

[0085] [表2]

外袋用フィルム	外袋用フィルムに含ま れる蒸着フィルム	水蒸気透過度 (40 ℃) (g/m ² ・day)	酸素透過度 (cc/m ² ・day・atm)			膨潤・収縮率 (%)	
			23℃	40℃	50℃	40℃	50℃
実施例 1	アルミ蒸着OPP	0.3	6.8	23.0	40.0	-1.26	+1.21
実施例 2	アルミ蒸着OPP	0.2	6.8	14.5	30.6	-1.20	+2.07
実施例 3	アルミナ蒸着OPP	3.1	5.04	13.8	20.8	-1.60	+4.59
比較例 1	アルミナ蒸着PET	1.0	1.5	3.5	6.5	+6.32	+9.12
比較例 2	アルミナ蒸着PET	1.3	1.0	1.0	6.2	+7.00	+11.26
比較例 3	アルミ蒸着PET	5.0	1.0	2.8	6.0	+9.49	+13.71

[0086] また、表3に、実施例1～3及び比較例1～4の外袋用フィルムについて、30℃、40℃、及び50℃の酸素透過度を測定した結果を示す。この結果、アルミ蒸着OPPを含む実施例1～3の外袋用フィルムでは、30～50℃の範囲内で、酸素透過度が低い値を維持できており、アルミ蒸着OPPを含むことにより、高温下でも優れたガスバリア性を発揮できることが明らかとなった。

[0087] [表3]

外袋用フィルム	外袋用フィルムに含まれる蒸着フィルム	水蒸気透過度 (g/m ² ・day)		
		30℃	40℃	50℃
実施例1	アルミ蒸着OPP	0.4	0.5	0.6
実施例2	アルミ蒸着OPP	0.4	0.5	0.6
実施例3	アルミナ蒸着OPP	1.1	3.3	4.3
比較例1	アルミナ蒸着PET	1.7	2.4	2.7
比較例2	アルミナ蒸着PET	1.1	2.4	4.3
比較例3	アルミ蒸着PET	0.4	1.1	1.7
比較例4	ー(ポリ塩化ビニリデンがコーティングされているOPP)	0.9	4.7	7.8

[0088] また、図4及び5並びに表4に、実施例2及び比較例4の外袋用フィルムで形成した外袋入り化学カイロの発熱特性を評価した結果を示す。具体的には、図4に40℃で3カ月間保存した外袋入りカイロの開封後の発熱温度の経時変化を測定した結果；図5に50℃で3カ月間保存した外袋入りカイロの開封後の発熱温度の経時変化を測定した結果；表4に、40℃で3カ月間保存した外袋入りカイロの開封後の最高温度、持続時間、及び平均温度；表5に、50℃で3カ月間保存した外袋入りカイロの開封後の最高温度、持続時間、及び平均温度を示す。なお、「最高温度」とは化学カイロが発熱している間で、最も高い温度であり、「持続時間」とは40℃を超えてから40℃未満になるまでの時間であり、「平均温度」とは持続時間中の平均温度である。

[0089] この結果、比較例4の外袋用フィルムで形成した外袋入り化学カイロでは、40℃で3カ月間保存した場合には、コントロール（調製直後）に比べて

持続時間が低下しており、50℃で3カ月間保存した場合には、コントロールに比べて、最高温度、持続時間、及び平均温度が大幅に低下していた。これに対して、実施例2の外袋用フィルムで形成した外袋入り化学カイロでは、40℃及び50℃で3カ月間保存しても、コントロールと同等の発熱特性を維持できていた。

[0090] [表4]

	40℃で3カ月間保存		
	最高温度 (℃)	持続時間 (時間)	平均温度 (℃)
コントロール (調製直後)	55.4	20.0	53.0
実施例2	55.5	18.0	53.0
比較例4	55.6	12.0	53.0

[0091] [表5]

	50℃で3カ月間保存		
	最高温度 (℃)	持続時間 (時間)	平均温度 (℃)
コントロール (調製直後)	51.8	19.2	49.8
実施例2	52.1	19.1	49.9
比較例4	45.2	0.4	41.7

符号の説明

[0092] 1 化学カイロ

2 外袋

2a ヒートシール部

請求の範囲

- [請求項1] 化学カイロを収容する外袋に使用されるフィルムであって、 金属及び／又は金属化合物を蒸着させた蒸着フィルム層を少なくとも含み、 50℃での酸素透過度が11.4～62.8 cc/m²・day・atmである、外袋用フィルム。
- [請求項2] 40℃での酸素透過度が5.7～26.7 cc/m²・day・atmである、請求項1に記載の外袋用フィルム。
- [請求項3] 40℃での水蒸気透過度が5 g/m²・day以下である、請求項1又は2に記載の外袋用フィルム。
- [請求項4] 前記蒸着フィルム層が、アルミ蒸着フィルム又はアルミナ蒸着フィルムである、請求項1～3のいずれかに記載の外袋用フィルム。
- [請求項5] 前記蒸着フィルム層が、金属及び／又は金属化合物を蒸着させたポリオレフィン系樹脂フィルムである、請求項1～4のいずれかに記載の外袋用フィルム。
- [請求項6] 前記ポリオレフィン系樹脂フィルムが、二軸延伸ポリプロピレンフィルムである、請求項5に記載の外袋用フィルム。
- [請求項7] 基材フィルム層、前記蒸着フィルム層、及び熱溶着性樹脂層がこの順に積層している、請求項1～6のいずれかに記載の外袋用フィルム。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載の外袋用フィルムで形成された外袋に、化学カイロが収容されている、外袋入り化学カイロ。