

(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
2016 年 2 月 4 日(04.02.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/017733 A1

- (51) 国際特許分類:
B65D 65/40 (2006.01) **B32B 27/30** (2006.01)
A61F 7/03 (2006.01) **B65D 81/24** (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/071602
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 30 日(30.07.2015)
- (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 2014-157228 2014 年 7 月 31 日(31.07.2014) JP
- (71) 出願人: 小林製薬株式会社 (KOBAYASHI PHARMACEUTICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町四丁目 4 番 10 号 Osaka (JP). 株式会社カナオカ (KANAOKA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目 3 2 番 6 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 井上 寛之 (INOUE, Hiroyuki); 〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目 3 2 番 6 号 株式会社カナオカ内 Tokyo (JP). 宮崎 孝行 (MIYAZAKI, Takayuki); 〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目 3 2 番 6 号 株式会社カナオカ内 Tokyo (JP). 伊賀

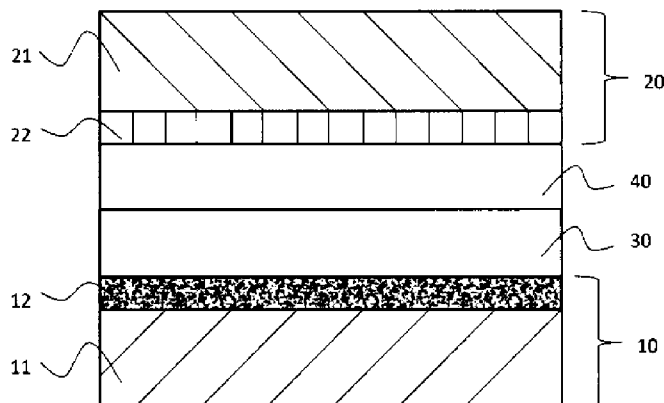
上 剛 (IGAUE, Tsuyoshi); 〒5670057 大阪府茨木市豊川一丁目 30 番 3 号 小林製薬株式会社中央研究所内 Osaka (JP). 小谷 頼利 (KOTANI, Yorikazu); 〒5320035 大阪府大阪市淀川区三津屋南三丁目 13 番 35 号 小林製薬株式会社大阪工場内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 小野 新次郎, 外 (ONO, Shinjiro et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 206 区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: MULTILAYER FILM FOR DISPOSABLE POCKET WARMER WRAPPER AND DISPOSABLE POCKET WARMER

(54) 発明の名称: 使い捨てカイロ外袋用多層フィルム及び使い捨てカイロ



(57) Abstract: Provided are: a multilayer film for a disposable pocket warmer wrapper with excellent gas barrier properties for preventing passage of oxygen gas, water vapor, etc. as well as the ability to prevent swelling arising from hydrogen gas generated during storage; and a disposable pocket warmer. In the disposable pocket warmer wrapper formed from a multilayer film comprising a sealant layer (10) and a barrier layer (20), the sealant layer (10) forms the inner surface of the wrapper and the barrier layer (20) forms the outer surface. The sealant layer (10) comprises a vapor deposited layer (12) obtained by vapor deposition of a metal or a metal oxide on at least one surface (upper side in Figure 1) of a heat sealable resin base material (11). The barrier layer (20) comprises a polyvinylidene chloride layer (22) obtained by coating polyvinylidene chloride on at least one surface (lower side in Figure 1) of a heat resistant resin base material (21).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/017733 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するガスバリア性に優れているとともに、保存期間中に発生する水素ガスに起因する膨張を防止することができる使い捨てカイロ外袋用多層フィルム及び使い捨てカイロを提供する。シーラント層 10 及びバリア層 20 を含む多層フィルムから形成される使い捨てカイロ外袋において、シーラント層 10 は外袋の内側表面となり、バリア層 20 は外側表面となる。シーラント層 10 は、熱融着性樹脂基材 11 の少なくとも一方の面 (図 1 中上側) に金属又は金属酸化物を蒸着してなる蒸着層 12 を含む。バリア層 20 は、耐熱性樹脂基材 21 の少なくとも一方の面 (図 1 中下側) にポリ塩化ビニリデンをコーティングしてなるポリ塩化ビニリデン層 22 を含む。

明 細 書

発明の名称：

使い捨てカイロ外袋用多層フィルム及び使い捨てカイロ

技術分野

[0001] 本発明は、使い捨てカイロ外袋用多層フィルム及び使い捨てカイロに関する。

背景技術

[0002] 使い捨てカイロは、鉄粉の酸化作用による発熱を利用したカイロであり、通常は、不織布又は紙などの通気性袋内に発熱体としての鉄粉、酸化触媒としての塩、酸素を取り込むための活性炭、鉄を酸化させる水、水を保水するための保水剤その他を含有する発熱性組成物を収納してなる内袋が、未使用時に空気との接触を絶つ非通気性フィルムから成る外袋に収納され、密封包装されている。

[0003] 使い捨てカイロ外袋は、空気、特に、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するガスバリア性に優れていることが必要とされる。使い捨てカイロ外袋が酸素ガス及び水蒸気に対するガスバリア性に劣る場合、長期間の保存中に使い捨てカイロ外袋内部のガスや水蒸気が外部へ逃げて引圧（バキューム）状態となり、外袋にへこみが生じて外観上好ましくない。また、このように引圧（バキューム）状態となるものは、長期間の保存後に使い捨てカイロとして使用した場合、その発熱の持続時間が短いものとなる場合が多い。使い捨てカイロ外袋を構成する非通気性フィルムとしては、シーラント層の上にガスバリア層を設け、最外層に耐熱性樹脂層を設けた多層フィルムが一般に用いられている。これらの非通気性多層フィルムを2枚重ね合わせて、内側に位置するシーラント層の周縁部を相互にヒートシールして袋状に形成することによって使い捨てカイロ外袋は製造される。

[0004] このような使い捨てカイロ外袋を構成する非通気性フィルムとしては、例えば、二軸延伸ポリエステル系樹脂フィルム、二軸延伸ポリアミド系樹脂フ

ィルム又は二軸延伸ポリオレフィン系樹脂フィルムである基材フィルムの一方の面に、無機酸化物の蒸着膜を設け、当該蒸着膜の上にプライマー剤層、印刷模様層、及びポリエチレンなどのヒートシール性樹脂層を順次設けた多層フィルムが提案されている（特許文献１～２）。この多層フィルムにおいて、無機酸化物を蒸着した基材フィルムがガスバリア層であり、ヒートシール性樹脂層がシーラント層である。

[0005] ところで、使い捨てカイロを未使用の状態で長期間保存すると、微量の水素ガスが発生することが知られている。使い捨てカイロ外袋が水素ガスにより膨張し、外観上好ましくない。そのため、長期間の保存中に使い捨てカイロ外袋が膨張しない程度の水素透過性が要求される。しかし、上記のとおり、使い捨てカイロ外袋は、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するガスバリア性に優れていることも要求されている。そのため、使い捨てカイロ外袋を形成する非通気性フィルムの上記ガスバリア性を高めると、水素ガス透過性が低下してしまい、長期間の保存中に膨張してしまう。そこで、酸素ガス及び水蒸気に対するガスバリア性と水素ガス透過性という相反する条件を満たすものとして、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを最外層とし、その内側に二軸延伸ポリプロピレン（OPP）にアルミニウムを蒸着した第１の金属蒸着フィルム層と、最外層に遠い内側に未延伸ポリプロピレン（CPP）にアルミニウムを蒸着した第２の金属蒸着フィルム層とをそれぞれドライラミネートで接着してなる使い捨てカイロ用外袋が提案されている（特許文献３）。この多層フィルムにおいて、第１の金属蒸着フィルム層がバリア層であり、第２の金属蒸着フィルム層がシーラント層である。

[0006] ところが、特許文献３に記載の使い捨てカイロ用外袋には、外層側のOPPフィルムにアルミニウムを蒸着させることが難しく、さらに内側層のCPPフィルムは延伸したOPPフィルムよりも引っ張り強度及び引き裂き強度が劣るため伸びやすく、製造工程中にアルミニウム蒸着膜にクラックが入り、高いガスバリア性を確保できないという問題があった。そこで、二軸延伸ポリプロピレンを基材フィルムとし、当該基材フィルムの内側に、ポリエチレンテレフタ

レートの外面に酸化アルミニウムの蒸着膜を有するバリアフィルムと、ポリエチレンなどのシーラント樹脂層と、を積層させた使い捨てカイロ用外袋が提案されている（特許文献４）。しかし、特許文献４に記載の使い捨てカイロ用外袋は、発生する水素ガスを透過することができず、膨張してしまうことがわかった。膨張が限界に達すると外袋が破損し、内袋に収納された発熱性組成物が酸化して発熱してしまうため、使い捨てカイロとしての機能が損なわれる。

[0007] 以上のように、使い捨てカイロ外袋用多層フィルムは種々提案されているが、商品として長期間にわたり、最適なガス透過性とガスバリア性を確保できる使い捨てカイロ外袋用多層フィルム及び使い捨てカイロが望まれている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献１：特開２００２－０８６６０７号公報
特許文献２：特開２００２－１２０８６０号公報
特許文献３：特開２００６－３４７５８２号公報
特許文献４：特開２０１２－０６５８７６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] そこで、本発明は、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するガスバリア性に優れているとともに、保存中に発生する水素ガスに起因する膨張を防止することができる使い捨てカイロ外袋用多層フィルム及び使い捨てカイロを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意研究した結果、基材に金属又は金属酸化物を蒸着してなる蒸着層と、基材にポリ塩化ビニリデンをコーティングしてなるポリ塩化ビニリデン層と、を含む多層フィルムが使い捨てカ

イロ外袋として最適な酸素ガス及び水蒸気透過性を実現できることを知見し、本発明を完成するに至った。特に、熱融着性樹脂に金属又は金属酸化物を蒸着してなるシーラント層と、耐熱性樹脂にポリ塩化ビニリデンをコーティングしてなるバリア層とを積層させた多層フィルムが、酸素ガス及び水蒸気の過剰な透過を防ぎ、且つ水素ガスを透過させる最適なガス透過性及び水蒸気透過性を実現できる。本発明の具体的態様は以下のとおりである。

〔１〕基材に金属又は金属酸化物を蒸着してなる蒸着層と、基材にポリ塩化ビニリデンをコーティングしてなるポリ塩化ビニリデン層とを含むことを特徴とする使い捨てカイロ外袋用多層フィルム。

〔２〕前記蒸着層は、熱融着性樹脂基材の少なくとも一方の面に金属又は金属酸化物を蒸着してなるシーラント層であり、前記ポリ塩化ビニリデン層は、耐熱性樹脂基材の少なくとも一方の面にポリ塩化ビニリデンをコーティングしてなるバリア層であることを特徴とする〔１〕に記載の使い捨てカイロ外袋用多層フィルム。

〔３〕前記蒸着層は、未延伸ポリプロピレン、二軸延伸ポリプロピレン、未延伸ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン及び直鎖状（線状）低密度ポリエチレンから選択される前記基材又は前記熱融着性樹脂基材に金属又は金属酸化物を蒸着してなることを特徴とする〔１〕又は〔２〕に記載の使い捨てカイロ外袋用多層フィルム。

〔４〕前記蒸着層は、未延伸ポリプロピレン、二軸延伸ポリプロピレン及び直鎖状（線状）低密度ポリエチレンから選択される前記基材又は前記熱融着性樹脂基材にアルミニウムを蒸着してなり、前記ポリ塩化ビニリデン層は、二軸延伸ポリプロピレン、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート及び二軸延伸ポリアミド樹脂から選択される前記基材又は前記耐熱性樹脂基材にポリ塩化ビニリデン樹脂をコーティングしてなることを特徴とする〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載の使い捨てカイロ外袋用多層フィルム。

〔５〕前記蒸着層と前記ポリ塩化ビニリデン層との間に接着剤層をさらに含むことを特徴とする〔１〕～〔４〕のいずれか１つに記載の使い捨てカイロ

外袋用多層フィルム。

〔６〕追加の樹脂層を含むことを特徴とする〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載の使い捨てカイロ外袋用多層フィルム。

〔７〕２０℃、９０％ＲＨにおいて測定した酸素透過度が１．５～５．０ｃｃ／（ｍ^２・ｄａｙ・ａｔｍ）であり、４０℃、９０％ＲＨにおいて測定した水蒸気透過度が０．０５～１．５ｇ／（ｍ^２・ｄａｙ）であることを特徴とする〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載の使い捨てカイロ外袋用多層フィルム。

〔８〕前記〔１〕～〔７〕のいずれか１つに記載の使い捨てカイロ外袋用多層フィルムを熱融着して形成される外袋に、発熱性組成物を収納した内袋を密封包装してなる使い捨てカイロ。

発明の効果

〔００１１〕 本発明の使い捨てカイロ外袋用多層フィルムは、酸素ガス及び水蒸気の透過を阻止すると共に水素ガスの透過を許容する使い捨てカイロ外袋として最適なガスバリア性を有する。

〔００１２〕 本発明の使い捨てカイロは、保存中に発生する水素ガスに起因する膨れ及び酸素ガス及び水蒸気の透過に起因する発熱性組成物の劣化を防止することができ、長期間保存であっても使い捨てカイロとしての機能を損なうことを防止することができる。

図面の簡単な説明

〔００１３〕〔図１〕本発明の使い捨てカイロ外袋用多層フィルムの一態様における積層構成を示す説明図である。

〔図２〕本発明の使い捨てカイロ外袋用多層フィルムの別の一態様における積層構成を示す説明図である。

〔図３〕本発明の使い捨てカイロ外袋用多層フィルムのさらに別の一態様における積層構成を示す説明図である。

発明を実施するための形態

〔００１４〕 以下、本発明の使い捨てカイロ外袋用多層フィルム及び使い捨てカイロに

ついて、図面を参照しながら説明する。

[0015] 本発明の使い捨てカイロ外袋用多層フィルムは、基材に金属又は金属酸化物を蒸着してなる蒸着層と、基材にポリ塩化ビニリデンをコーティングしてなるポリ塩化ビニリデン層とを含むことを特徴とする。金属又は金属酸化物を蒸着する基材とポリ塩化ビニリデンをコーティングする基材とは、同一であっても異なっても良い。蒸着層とポリ塩化ビニリデン層との積層位置は、使い捨てカイロ外袋とした時に、ポリ塩化ビニリデン層及び蒸着層のどちらが内側又は外側になっても良いが、ポリ塩化ビニリデン層が外側、蒸着層が内側となる位置に積層されていることが好ましい。

[0016] 図1～3に、本発明の使い捨てカイロ外袋用多層フィルムの実施態様を示す。使い捨てカイロ外袋用多層フィルムは、シーラント層10及びバリア層20を含む。使い捨てカイロ外袋において、シーラント層10は外袋の内側表面となり、バリア層20は外側表面となる。

[0017] 図1において、シーラント層10は、熱融着性樹脂基材11の少なくとも一方の面（図1中上側）に金属又は金属酸化物を蒸着してなる蒸着層12を含む。バリア層20は、耐熱性樹脂基材21の少なくとも一方の面（図1中下側）にポリ塩化ビニリデンをコーティングしてなるポリ塩化ビニリデン層22を含む。図1に示す態様において、シーラント層10の上に、接着剤層30及び印刷インキ層40が積層されている。接着剤層30は、シーラント層10の蒸着層12をバリア層20又はその他の層に接着させるために用いる。印刷インキ層40は商品説明等を印刷するために必要に応じて設けることができる。

[0018] 図2に示す態様は、図1の構成に加えて、接着剤層30と印刷インキ層40との間に、追加の樹脂層50を含む。中間に設けられた追加の樹脂層50は多層フィルムの強度を高める。また、追加の樹脂層50を設けることで多層フィルム全体の厚みが増すことにより、ガス透過性及び水蒸気透過性をさらに低下させることができる。

[0019] 図3に示す態様は、シーラント層10の上に下側の接着剤層30、次いで

耐熱性樹脂基材 2 1 及びポリ塩化ビニリデン層 2 2 の順番となるようにバリア層 2 0、さらに上側の接着剤層 3 0 及び印刷インキ層 4 0 をこの順番に介在させて追加の樹脂層 5 0 を最外層となるように積層してなる。

[0020] 図 1 ～ 3 に示す本発明の使い捨てカイロ外袋用多層フィルムから構成される使い捨てカイロ外袋は、シーラント層 1 0 として熱融着性樹脂基材 1 1 の少なくとも一方の面に金属又は金属酸化物を蒸着してなる蒸着層 1 2、及びバリア層 2 0 として耐熱性樹脂基材 2 1 の少なくとも一方の面にポリ塩化ビニリデン層 2 2 を備えることによって、外袋内部への外袋外部からの酸素の侵入をある程度遮断し、また、外袋内部から外袋外部への水素の透過を許容する。それによって、使い捨てカイロ内袋に収納されている発熱性組成物中の鉄粉などの金属の酸化が効果的に防止され、また、保存中に発生する水素に起因する外袋の膨れが効果的に防止される。さらに、塩化ビニリデン層 2 2 及び蒸着層 1 2 を備えることによって水蒸気の透過を防止する水蒸気バリア性が高くなる。それによって、外袋内部への外袋外部からの水分の侵入を防ぎ、また、使い捨てカイロの発熱性組成物に構成成分として含まれ鉄粉などの金属の酸化を促進させる働きをする水が、水蒸気として外袋内部から外袋外部へ放出されるのを防止する。

[0021] 次に、本発明の使い捨てカイロ外袋用多層フィルムの構成成分及びその製造方法を説明する。

[0022] シーラント層 1 0 は、熱融着性樹脂基材 1 1 及び蒸着層 1 2 を含む。熱融着性樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンープロピレン共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸、その他等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂、その他等の樹脂の一種な

いし2種以上を使用することができる。上記の各種の樹脂の1種ないしそれ以上を使用し、押し出し法、キャスト成形法、Tダイ法、切削法、インフレーション法、その他の製膜化法を用いて、単独又は2種以上の各種の樹脂を多層共押し出し製膜化する方法、更には、2種以上の樹脂を使用し、製膜化する前に混合して製膜化する方法等により、各種の樹脂のフィルムを製造し、更に、例えば、テンター方式、あるいは、チューブラー方式等を利用して1軸ないし2軸方向に延伸して各種樹脂フィルムを形成することができる。その中でも、未延伸ポリプロピレン、二軸延伸ポリプロピレン、未延伸ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン又は直鎖状（線状）低密度ポリエチレンが好ましく、特に、熱融着性の観点から、未延伸ポリプロピレン、二軸延伸ポリプロピレン又は直鎖状（線状）低密度ポリエチレンがより好ましい。

[0023] また、熱融着性樹脂基材11の厚さとしては、 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $15 \sim 50 \mu\text{m}$ が最も好ましい。

[0024] 熱融着性樹脂基材11に蒸着される蒸着層は、金属又は金属酸化物から形成される。熱融着性樹脂基材11に蒸着される金属としては、具体的には、アルミニウム、金、銀、銅、ニッケル、クロム、ゲルマニウム、セレン、チタン、スズ、亜鉛等が挙げられる。また、熱融着性樹脂基材11に蒸着される金属酸化物としては、具体的には、酸化アルミニウム、酸化珪素等が挙げられる。熱融着性樹脂基材11に蒸着される金属又は金属酸化物としては、経済性からアルミニウム、酸化アルミニウム、酸化珪素が好ましく、より好ましくは、ガスバリア性、経済性、安定性および実用性等からアルミニウムが好ましい。

[0025] 蒸着層12の厚さは、 $50 \sim 5000$ オングストロームが好ましく、 $100 \sim 1000$ オングストロームがより好ましく、 $200 \sim 800$ オングストロームが最も好ましい。

[0026] シーラント層単独での酸素透過度（ 20°C 、 $90\% \text{RH}$ ）は、 $10 \sim 200 \text{cc} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ が好ましく、 $10 \sim 150 \text{cc} / (\text{m}^2 \cdot$

day · atm) がより好ましく、 $10 \sim 100 \text{ cc} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ が最も好ましい。また、シーラント層単独での水蒸気透過度 (40°C 、 $90\% \text{RH}$) は、 $0.05 \sim 5.0 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ が好ましく、 $0.05 \sim 3.0 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ がより好ましく、 $0.5 \sim 3.0 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ が最も好ましい。

[0027] 熱融着性樹脂基材 11 に金属又は金属酸化物を蒸着する方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法などを用いることができる。

[0028] バリア層 20 は、耐熱性樹脂基材 21 にポリ塩化ビニリデン樹脂をコーティングさせてなるポリ塩化ビニリデン層 22 を含む。

[0029] 耐熱性樹脂基材 21 としては、例えば、ポリエチレン系樹脂あるいはポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合体 (AS 樹脂)、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体 (ABS 樹脂)、ポリ (メタ) アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、各種のナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アセタール系樹脂、セルロース系樹脂、その他等の各種の樹脂のフィルムを使用することができる。中でもポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、または、ポリアミド系樹脂のフィルムが好ましく、特に、二軸延伸ポリプロピレン、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート又は二軸延伸ポリアミド樹脂が好ましい。上記の各種の樹脂の 1 種ないしそれ以上を使用し、押し出し法、キャスト成形法、Tダイ法、切削法、インフレーション法、その他の製膜化法を用いて、単独又は 2 種以上の各種の樹脂を多層共押し出し製膜化する方法、更には、2 種以上の樹脂を使用し、製膜化する前に混合して製膜化する方法等により、各種の樹脂のフィルムを製造し、更に、例えば、テンター方式、あるいは、チューブラー方式等を利用して 1 軸ないし 2 軸方向に延伸して各種樹脂フィルムを形成することができる。

- [0030] 耐熱性樹脂基材 21 の厚さとしては、3～500 μm が好ましく、5～300 μm がより好ましく、10～100 μm がさらに好ましく、15～50 μm が最も好ましい。
- [0031] 耐熱性樹脂基材 21 にコーティングするポリ塩化ビニリデン樹脂は、塩化ビニリデンの単独重合体若しくは共重合体であることが好ましい。これら重合体の中でも塩化ビニリデン含有量が好ましくは50～98モル%の範囲、より好ましくは75～96モル%の範囲にある塩化ビニリデン共重合体が、成膜性、ガスバリア性のバランスに優れているので好ましい。塩化ビニリデンと共重合可能な単量体の具体例として、例えば塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレートなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸グリシジル等のメタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、及びアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸等のうち一種または二種以上を選択して用いることができる。中でも製膜性の点から塩化ビニル、アクリル酸エステルが好ましく用いられる。また、ポリ塩化ビニリデン樹脂は、2種以上を適宜組み合わせて用いることもできる。さらに、ポリ塩化ビニリデン樹脂には熱安定剤や光安定剤、滑剤等添加剤を適宜添加して用いることもできる。ポリ塩化ビニリデン樹脂は通常、エマルジョン或いは溶液として用いられる。
- [0032] このようなポリ塩化ビニリデン層 22 の形成方法としては、例えば、必要に応じて溶媒に溶解あるいは分散して塗布液としたポリ塩化ビニリデン樹脂を、耐熱性樹脂基材 21 の表面に塗布する方法等により形成できる。
- [0033] ポリ塩化ビニリデン層 22 の厚さは、特に限定されず、所望する酸素ガスバリア性等により、適宜設定すれば良く、0.5～30 μm が好ましく、0.8～10 μm がより好ましく、1～2 μm が最も好ましい。
- [0034] バリア層単独での酸素透過度（20℃、90%RH）は、1.5～20 $\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ が好ましく、2.0～15 $\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ がより好ましく、2.0～15 $\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ が最も好ましい。

y · a t m) がより好ましく、2. 0 ~ 1 0 c c / (m² · d a y · a t m) が最も好ましい。また、バリア層単独での水蒸気透過度 (4 0 °C、9 0 % R H) は、1. 0 ~ 2 0 g / (m² · d a y) が好ましく、2. 5 ~ 1 5 g / (m² · d a y) がより好ましい。

[0035] 上記シーラント層 1 0 及びバリア層 2 0 を有する本発明の使い捨てカイロ外袋用多層フィルムの酸素透過度 (2 0 °C、9 0 % R H) は、1. 5 ~ 5. 0 c c / (m² · d a y · a t m) が好ましく、2. 0 ~ 4. 5 c c / (m² · d a y · a t m) がより好ましく、2. 5 ~ 4. 0 c c / (m² · d a y · a t m) が最も好ましく、水蒸気透過度 (4 0 °C、9 0 % R H) は、0. 0 5 ~ 1. 5 g / (m² · d a y) が好ましく、0. 0 5 ~ 1. 0 g / (m² · d a y) がより好ましく、0. 0 5 ~ 0. 7 5 g / (m² · d a y) が最も好ましい。上記シーラント層 1 0 及びバリア層 2 0 を有する本発明の使い捨てカイロ外袋用多層フィルムの酸素透過度及び水蒸気透過度を上記数値範囲とすることにより、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するガスバリア性に優れているとともに、保存中に発生する水素ガスに起因する膨張を防止することができるという効果を発揮することができる。

[0036] 上記シーラント層 1 0 及びバリア層 2 0 の間に接着剤層 3 0 を設け、シーラント層 1 0 とバリア層 2 0 とを接着させて積層させることが好ましい。接着剤層を構成する接着剤としては、使い捨てカイロ外袋用多層フィルムに通常使用されている接着剤を制限なく用いることができ、例えば、エーテル系接着剤、ポリ酢酸ビニル系接着剤、アクリル酸のエチル、ブチル、2-エチルヘキシルエステル等のホモポリマー、あるいは、これらとメタクリル酸メチル、アクリロニトリル、スチレン等との共重合体等からなるポリアクリル酸エステル系接着剤、シアノアクリレート系接着剤、エチレンと酢酸ビニル、アクリル酸エチル、アクリル酸、メタクリル酸等のモノマーとの共重合体等からなるエチレン共重合体系接着剤、セルロース系接着剤、ポリエステル系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリイミド系接着剤、尿素樹脂またはメラミン樹脂等からなるアミノ樹脂系接着剤、フェノール樹脂系接着剤、エポキ

シ系接着剤、ポリウレタン系接着剤、反応型（メタ）アクリル系接着剤、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、スチレンーブタジエンゴム等からなるゴム系接着剤、シリコン系接着剤、アルカリ金属シリケート、低融点ガラス等からなる無機系接着剤、その他の接着剤を使用することができる。接着剤の組成系は、水性型、溶液型、エマルジョン型、分散型等のいずれの組成物形態でもよい。また、接着剤の性状は、フィルム・シート状、粉末状、固形状等のいずれの形態でもよい。更に、接着機構については、化学反応型、溶剤揮発型、熱溶融型、熱圧型等のいずれの形態でも良い。接着剤の使用態様も通常使用されている態様を制限なく用いることができ、例えば、シーラント層10又はバリア層20の少なくとも一方に、ロールコート法、グラビアロールコート法、キスコート法、その他のコート法、あるいは印刷法等によって接着剤を塗布し、次いで、溶剤等を乾燥させて接着剤層を形成することができる。接着剤の含有量としては、 $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ （乾燥状態）が好ましく、 $0.5 \sim 8 \text{ g/m}^2$ （乾燥状態）がより好ましく、 $1.5 \sim 4 \text{ g/m}^2$ （乾燥状態）が最も好ましい。

[0037] 本発明の使い捨てカイロ外袋用多層フィルムは、任意の場所に印刷インキ層40を構成成分として設けても良い。印刷インキ層40としては、通常のインキビヒクルの1種ないし2種以上を主成分とし、必要に応じて、可塑剤、安定剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、硬化剤、架橋剤、滑剤、帯電防止剤、充填剤、その他等の添加剤の1種ないし2種以上を任意に添加し、更に、染料・顔料等の着色剤を添加し、溶媒、希釈剤等で十分に混練してインキ組成物を調整し、次いで、該インキ組成物を使用し、例えば、グラビア印刷、オフセット印刷、凸版印刷、スクリーン印刷、転写印刷、フレキソ印刷、その他等の印刷方式を使用し、所望の文字、図形、記号、模様その他を印刷して形成することができる。

[0038] インキビヒクルとしては、使い捨てカイロ外袋に通常使用されているインキビヒクルを制限なく使用することができ、例えば、あまに油、きり油、大豆油、炭化水素油、ロジン、ロジンエステル、ロジン変性樹脂、シェラック

、アルキッド樹脂、フェノール系樹脂、マレイン酸樹脂、天然樹脂、炭化水素樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、アクリルまたはメタクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミノアルキッド系樹脂、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ゴム、環化ゴム、その他の１種ないし２種以上を挙げることができる。

[0039] 印刷インキ層４０の含有量としては、 $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ （乾燥状態）が好ましく、 $0.5 \sim 8 \text{ g/m}^2$ （乾燥状態）がより好ましく、 $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ （乾燥状態）が最も好ましい。

[0040] 本発明の使い捨てカイロ外袋用多層フィルムは、さらに追加の樹脂層５０を含んでいてもよい。追加の樹脂層５０は、本発明の使い捨てカイロ外袋用多層フィルムのガス透過性及び水蒸気透過性を阻害しない限り、任意の樹脂から構成された層でよく、任意の位置に設けることができる。たとえば、シーラント層１０の基材として用いる熱融着性樹脂もしくはバリア層２０の基材として用いる耐熱性樹脂を用いることができる。熱融着性樹脂の場合には、シーラント層１０よりも外側に設けて、外袋を形成する際のヒートシール部分として用いることができる。耐熱性樹脂の場合には、シーラント層１０及びバリア層２０の間、若しくはシーラント層１０とは反対側でバリア層２０よりも外側、すなわち使い捨てカイロ外袋の外表面となる位置に設けることが好ましい。シーラント層１０とバリア層２０との間に設ける場合には多層フィルムの強度を高め、使い捨てカイロ外袋の外表面となる位置に設ける場合には保護膜として機能する。追加の樹脂層５０の厚さは、特に限定されないが、 $3 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が最も好ましい。

[0041] 本発明の使い捨てカイロ外袋用多層フィルムは、好ましくは $1.5 \sim 5.0 \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、より好ましくは $2.0 \sim 4.5 \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、最も好ましくは $2.5 \sim 4.0 \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 。

y · a t m) の酸素透過度 (20℃、90%RH) 及び好ましくは0.05 ~ 1.5 g / (m² · d a y)、より好ましくは0.05 ~ 1.0 g / (m² · d a y)、最も好ましくは0.05 ~ 0.75 g / (m² · d a y) の水蒸気透過度 (20℃、90%RH) を実現できる。本発明の使い捨てカイロ外袋用多層フィルムの酸素透過度及び水蒸気透過度を上記数値範囲とすることにより、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するガスバリア性に優れているとともに、保存中に発生する水素ガスに起因する膨張を防止することができるという効果を発揮することができる。使い捨てカイロの安定な長期保存のためには、酸素透過度及び水蒸気透過度の両者が共に上記範囲内であることが必要であり、いずれか一方が範囲外になると所望の効果が得られなくなる。

[0042] 次に、本発明の使い捨てカイロ外袋用多層フィルム及び使い捨てカイロ外袋の製造方法を説明する。

[0043] 本発明の使い捨てカイロ外袋用多層フィルムは、シーラント層10となる蒸着熱融着性樹脂と、バリア層20となるポリ塩化ビニリデン樹脂コート耐熱性樹脂と、接着剤層30となる接着剤と、必要に応じて印刷インキ層40及び追加の樹脂層50とを積層させた状態で、ロール等を用いて圧着させて製造することができる。

[0044] 次いで、使い捨てカイロ外袋用多層フィルム2枚を、熱融着性樹脂基材11の面が対向するように重ね合わせ、熱融着性樹脂基材11の周縁部をヒートシールすることで袋状に形成して、使い捨てカイロ外袋を製造することができる。ヒートシールの態様は通常用いられる態様を制限なく用いることができ、たとえば、側面シール型、二方シール型、三方シール型、四方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型（ピローシール型）、ひだ付シール型、平底シール型、角底シール型、ガゼット型、その他のヒートシール形態でよい。ヒートシールの方法も通常用いられる方法を制限なく用いることができ、たとえば、バーシール、回転ロールシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シール等でよい。

[0045] 本発明の使い捨てカイロは、上記使い捨てカイロ外袋用多層フィルムから

形成した使い捨てカイロ外袋に、発熱性組成物を収納した内袋を密封包装してなる。

[0046] 発熱性組成物は、通常の使い捨てカイロに用いられる発熱性組成物でよく、特に限定されない。たとえば、鉄粉等の金属粉、食塩等の反応助剤、活性炭、保水剤、水およびその他を含有する発熱性組成物でよい。具体的には、たとえば、還元鉄粉、鋳鉄粉等の鉄粉、アルミニウム粉等の金属粉 100 重量部、塩化ナトリウム等の反応助剤 3～10 重量部、活性炭および保水剤 20～40 重量部、水 30～90 重量部、その他等から構成することができる。なお、上記の発熱性組成物において、水素発生抑制剤として、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、第三リン酸ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物および弱塩基性のアルカリ金属塩等を添加することができ、その使用量は、金属粉に対し微量添加して使用することができる。

[0047] また、発熱性組成物を収納する内袋は、金属が酸素の存在下で発熱できる程度の通気性があればよく、例えば、片面が通気性包装用材料で他面が非通気性包装用材料で作製された袋体、あるいは、両面が共に通気性包装用材料で作製された袋体等を使用することができる。通気性包装用材料としては、たとえば、織布ないし不織布、プラスチックフィルムないしシート等を穿孔した多孔質性シート、それらの複合シート、その他等を使用することができる。また、非通気性包装用材料としては、たとえば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーアクリル酸またはメタクリル酸共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテン系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリルースチレン共重合体（AS系樹脂）、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体（ABS系樹脂）、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレンー酢酸ビ

ニル共重合体のケン化物、フッ素系樹脂、ジエン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ニトロセルロース、その他等の公知の樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。内袋の製造方法は通常公知の方法を制限なく用いることができ、たとえば、外袋の製造に関して上述した種々のヒートシール法を好ましく用いることができる。

実施例

[0048] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

[0049] (実施例1)

ポリ塩化ビニリデン層を有する二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚み $21\ \mu\text{m}$ 、酸素透過度： $8.1\ \text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度： $5\ \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）のポリ塩化ビニリデン層側に、通常のグラビアインキ組成物を使用し、グラビア印刷方式により、文字、図形、記号、絵柄、その他を印刷して印刷インキ層を形成した。次に、上記で形成した印刷インキ層の上に、エーテル系接着剤を塗布し乾燥させて接着剤層を形成した。この接着剤層の上に、アルミニウムの蒸着層を有する未延伸ポリプロピレンフィルム（厚み $25\ \mu\text{m}$ 、酸素透過度： $10\ \text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度： $0.5\ \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）をアルミニウム蒸着層と接着剤層とが接触するように載置して積層一体化させ、二軸延伸ポリプロピレンフィルム／ポリ塩化ビニリデン層／印刷インキ層／接着剤層／アルミニウムの蒸着層／未延伸ポリプロピレンフィルムからなる使い捨てカイロ外袋用多層フィルムを製造した。

[0050] (実施例2)

ポリ塩化ビニリデン層を有する二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚み $21\ \mu\text{m}$ 、酸素透過度： $8.1\ \text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度： $5\ \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）の代わりにポリ塩化ビニリデン層を有する二軸延伸ポリアミドフィルム（厚み $15\ \mu\text{m}$ 、酸素透過度： $8.1\ \text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度： $10\ \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）を用いた以外は、実施例1と同様にして二軸延伸ポリアミドフィルム／ポリ塩化ビニリデン

層／印刷インキ層／接着剤層／アルミニウムの蒸着層／未延伸ポリプロピレンフィルムからなる使い捨てカイロ外袋用多層フィルムを製造した。

[0051] (実施例3)

ポリ塩化ビニリデン層を有する二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚み $21\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $8.1\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度： $5\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）の代わりにポリ塩化ビニリデン層を有する二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み $12\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $8.1\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度： $10\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）を用いた以外は、実施例1と同様にして二軸延伸ポリポリエチレンテレフタレートフィルム／ポリ塩化ビニリデン層／印刷インキ層／接着剤層／アルミニウムの蒸着層／未延伸ポリプロピレンフィルムからなる使い捨てカイロ外袋用多層フィルムを製造した。

[0052] (実施例4)

バリア層であるポリ塩化ビニリデン層を有する二軸延伸ポリアミドフィルム（厚み $15\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $8.1\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度： $10\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）のポリ塩化ビニリデン層側に、通常のグラビアインキ組成物を使用し、グラビア印刷方式により、文字、図形、記号、絵柄、その他を印刷して印刷インキ層を形成した。次に、上記で形成した印刷インキ層の上に、エーテル系接着剤を塗布し乾燥させて接着剤層を形成した。この接着剤層の上に、アルミニウムの蒸着層を有する未延伸ポリプロピレンフィルム（厚み $25\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $10\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度： $0.5\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）をアルミニウム蒸着層と接着剤層とが接触するように載置して積層一体化させた。また、二軸延伸ポリアミドフィルムの上にエーテル系接着剤を塗布し乾燥させて第2の接着剤層を形成した。この第2の接着剤層の上に、追加の樹脂層として二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚み $20\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $1500\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度： $8\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）を載置して積層一体化させ、二軸延伸ポリプロピレンフィルム／第2の接着剤層／

二軸延伸ポリアミドフィルム／ポリ塩化ビニリデン層／印刷インキ層／接着剤層／アルミニウムの蒸着層／未延伸ポリプロピレンフィルムからなる使い捨てカイロ外袋用多層フィルムを製造した。

[0053] (実施例 5 ～ 11)

バリア層のポリ塩化ビニリデン層を有する二軸延伸ポリアミドフィルム（厚み $15\mu\text{m}$ 、 $8.1\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度： $10\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）の代わりに下記表 1 で示すフィルムを、追加の樹脂層の二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚み $20\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $1500\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度： $8\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）の代わりに下記表 1 で示すフィルムを用いた以外は、実施例 4 と同様にして、それぞれ使い捨てカイロ外袋用多層フィルムを製造した。

[0054] [表1]

	バリア層	追加の樹脂層
実施例 5	KPET#12	OPP#20
実施例 6	KOPP#20	PET#12
実施例 7	KONY#15	PET#12
実施例 8	KPET#12	PET#12
実施例 9	KOPP#20	ONY#15
実施例 10	KONY#15	ONY#15
実施例 11	KPET#12	ONY#15

KPET#12：ポリ塩化ビニリデン層を有する二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み $12\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $8.1\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度： $10\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）

KOPP#20：ポリ塩化ビニリデン層を有する二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚み $20\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $8.1\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度： $5\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）

KONY#15：ポリ塩化ビニリデン層を有する二軸延伸ポリアミドフィルム（厚み $15\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $8.1\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度： $10\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）

OPP#20:二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚み $20\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $1500\text{cc}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm})$ 、水蒸気透過度： $8\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ ）

PET#12:二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み $12\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $80\text{cc}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm})$ 、水蒸気透過度： $50\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ ）

ONY#15:二軸延伸ポリアミドフィルム（厚み $15\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $30\text{cc}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm})$ 、水蒸気透過度： $250\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ ）

[0055] （比較例1）

ポリ塩化ビニリデン層を有する二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚み $21\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $8.1\text{cc}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm})$ 、水蒸気透過度： $5\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ ）のポリ塩化ビニリデン層側に、実施例1と同様にして印刷インキ層及び接着剤層を形成した。この接着剤層の上に、直鎖状低密度ポリエチレンフィルム（厚み $30\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $5000\text{cc}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm})$ 、水蒸気透過度： $16.6\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ ）を載置した後、上記と同様に接着剤層を設け、さらにその上にエチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム（厚み $30\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $10000\text{cc}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm})$ 、水蒸気透過度： $75\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ ）を載置して積層一体化させ、二軸延伸ポリプロピレンフィルム／ポリ塩化ビニリデン層／印刷インキ層／接着剤層／直鎖状低密度ポリエチレンフィルム／接着剤層／エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルムからなる使い捨てカイロ外袋用多層フィルムを製造した。

[0056] （比較例2）

二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚み $20\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $1500\text{cc}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm})$ 、水蒸気透過度： $8\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ ）の片面に、実施例1と同様にして印刷インキ層及び接着剤層を形成した。この接着剤層の上に、アルミニウムの蒸着層を有する二軸延伸ポリエチレンテ

レフタレートフィルム（厚み $12\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $1.5\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度 $1.7\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）を、接着剤層とアルミニウムの蒸着層とが接触するようにして載置し積層一体化させた。さらに、アルミニウムの蒸着層を有する二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのアルミニウムの蒸着層とは反対側に、接着剤層を形成した後にその上に直鎖状低密度ポリエチレンフィルム（厚み $30\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $5000\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度： $16.6\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）を載置し積層一体化させ、二軸延伸ポリプロピレンフィルム／印刷インキ層／接着剤層／アルミニウムの蒸着層／二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム／接着剤層／直鎖状低密度ポリエチレンフィルムからなる使い捨てカイロ外袋用多層フィルムを製造した。

[0057] （比較例3）

酸化珪素の蒸着層を有する二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み $12\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $1.5\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度 $1.7\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）の酸化珪素の蒸着層側に、実施例1と同様にして印刷インキ層及び接着剤層を形成した。この接着剤層の上に、未延伸ポリプロピレンフィルム（厚み $25\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $2400\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度 $14.4\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）を載置して積層一体化させ、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム／酸化珪素の蒸着層／印刷インキ層／接着剤層／未延伸ポリプロピレンフィルムからなる使い捨てカイロ外袋用多層フィルムを製造した。

[0058] （比較例4）

酸化珪素の蒸着層を有する二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み $12\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $1.5\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度 $1.7\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）の代わりに酸化珪素の蒸着層を有する二軸延伸ポリアミドフィルム（厚み $12\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $2.1\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度 $4.3\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）を用いた以外は、比較例3と同様にして二軸延伸ポリアミドフィルム／酸化珪素の

蒸着層／印刷インキ層／接着剤層／未延伸ポリプロピレンフィルムからなる使い捨てカイロ外袋用多層フィルムを製造した。

[0059] (比較例5)

比較例3で得られた使い捨てカイロ外袋用多層フィルムを構成する二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの上に、エーテル系接着剤を塗布し乾燥させて第2の接着剤層を形成した。この第2の接着剤層の上に、二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚み $20\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $1500\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度： $8\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）を載置して積層一体化させ、二軸延伸ポリプロピレンフィルム／第2の接着剤層／二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム／酸化珪素の蒸着層／印刷インキ層／接着剤層／未延伸ポリプロピレンフィルムからなる使い捨てカイロ外袋用多層フィルムを製造した。

[0060] (比較例6)

未延伸ポリプロピレンフィルム（厚み $25\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $2400\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度： $14.4\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）の代わりに直鎖状低密度ポリエチレンフィルム（厚み $30\mu\text{m}$ 、酸素透過度： $5000\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、水蒸気透過度： $16.6\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）を用いた以外は、比較例5と同様にして二軸延伸ポリプロピレンフィルム／第2の接着剤層／二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム／酸化珪素の蒸着層／印刷インキ層／接着剤層／直鎖状低密度ポリエチレンフィルムからなる使い捨てカイロ外袋用多層フィルムを製造した。

[0061] (評価)

実施例1及び比較例1～6で製造した使い捨てカイロ外袋用多層フィルムを用いて、以下のとおり、酸素透過度、水蒸気透過度及び外観評価を行った。

[0062] (1) 酸素透過度の測定

以下の温度及び湿度の条件において、以下の測定機械を以下の測定条件で用いて酸素透過度（ $\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ ）を測定した。

[0063] 温度：20℃、湿度：90%RH、

測定機械：モコン（mocon）社製 OX-TRAN 2/20、測定方法：30分おき 20
回連続測定

[0064] （2）水蒸気透過度の測定

以下の温度及び湿度の条件において、以下の測定機械を以下の測定条件で
用いて、水蒸気透過度（ $\text{g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）を測定した。

温度：40℃、湿度：90%RH、

測定機械：モコン（mocon）社製 OX-TRAN 2/20、測定方法：30分おき 20
回連続測定

[0065] （3）加速試験後の外観の評価

実施例1及び比較例1～6の使い捨てカイロ外袋用多層フィルムをそれぞれ2枚用意し、シーラント層の熱融着性基材（実施例1、比較例3～5：未延伸ポリプロピレンフィルム、比較例1：エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム、比較例2及び6：直鎖状低密度ポリエチレンフィルム）の面を対向させて重ね合わせた後、その外周縁部を三方ヒートシールしてシール部を形成すると共に、上方に開口部を有する三方ヒートシール型の使い捨てカイロ外袋を製造した。

[0066] 鉄粉22g、活性炭6g、保水剤6g、水10gからなる発熱性組成物を調製し、次いで、該発熱性組成物を、片面がポリエチレンフィルムからなる通気性多孔質内袋からなり、他方の面がポリエチレンフィルムからなる非通気性内袋に充填包装して、個装体からなる貼るタイプの使い捨てカイロを製造した。

[0067] 次に、上記で製造した使い捨てカイロ外袋の開口部から、上記で製造した個装体からなる使い捨てカイロを充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして上方シール部を形成して使い捨てカイロ製品を製造した。

[0068] このようにして得られた使い捨てカイロ製品を5枚重ねて台の上に載置し、5枚重ねた状態での高さ（mm）（以下「高さH1（mm）」とする。）を測定した。次に、使い捨てカイロ製品を5枚重ねた状態で、50℃の温度

に3カ月間保存し、3カ月の期間中、1週間おきに5枚重ねた状態での高さ（mm）を測定した。そして、3カ月経過後の高さを「高さH2（mm）」とした。ただし、保存期間中に使い捨てカイロ製品の外袋が膨張して破損した場合は、破損前で最も大きい高さを「高さH2（mm）」とした。そして、 $H2 - H1$ （mm）の値を算出し、以下の基準に照らして加速試験後の外観の評価とした。

$-2 < H2 - H1 \text{ (mm)} < 2$	: 変化なし
$-5 < H2 - H1 \text{ (mm)} \leq -2$	: やや引圧傾向
$H2 - H1 \text{ (mm)} \leq -5$	: 引圧傾向
$2 \leq H2 - H1 \text{ (mm)} < 5$	: やや膨張傾向
$5 \leq H2 - H1 \text{ (mm)}$	: 膨張傾向

[0069] （4）加速試験後の発熱性能（持続時間）の評価

上記「（3）加速試験後の外観の評価」と同様にして、使い捨てカイロ製品を製造した。

[0070] このようにして得られた使い捨てカイロ製品10個について、使い捨てカイロ外袋を開封し使い捨てカイロを取り出し、使い捨てカイロとしての発熱性能をJIS S4100に基づいて試験を行った。その持続時間の平均値を「発熱性能（持続時間）・初期」（以下「持続時間T1」とする。）とした。

[0071] 一方、上記のようにして得られた使い捨てカイロ製品10個について、50℃の温度に3カ月間保存した後、使い捨てカイロ外袋を開封し使い捨てカイロを取り出し、使い捨てカイロとしての発熱性能をJIS S4100に基づいて試験を行った。その持続時間の平均値を「発熱性能（持続時間）・加速試験後」（以下「持続時間T2」とする。）とした。

[0072] そして、 $T2 / T1 \times 100$ （%）の値を算出し、以下の基準に照らして加速試験後の発熱性能（持続時間）の評価とした。

$90 < T2 / T1 \times 100 \text{ (％)} \leq 100$	: ○（良好）
$80 < T2 / T1 \times 100 \text{ (％)} \leq 90$	: △（使用可能）
$T2 / T1 \times 100 \text{ (％)} \leq 80$	: ×（製品として不適）

膨張によりヒートシール部が破損し、製品開封前に発熱が終了している

: - (製品として不適)

[0073] [表2]

	酸素透過度 (cc/(m ² ・day・atm))	水蒸気 透過度 (g/(m ² ・day))	H2-H1 (mm)	外観評価	発熱性能 (持続時間)
実施例 1	3.7	0.5	0	変化なし	○
比較例 1	5.9	4.5	-8	引圧傾向	×
比較例 2	0.9	0.7	13	膨張傾向	-
比較例 3	1.4	1.5	4	やや膨張傾向	△
比較例 4	2.0	3.7	-2	やや引圧傾向	×
比較例 5	1.4	1.2	4	やや膨張傾向	△
比較例 6	0.2	0.2	15	膨張傾向	-

[0074] 上記評価が「変化なし」であれば、使い捨てカイロ製品を長期間保存した後も外観に変化がなく、商品として市場で販売することができる。一方、上記評価が「やや引圧傾向」、「引圧傾向」、「やや膨張傾向」又は「膨張傾向」であると、使い捨てカイロ製品を長期間保存した後では外観に変化が生じ好ましくない。

[0075] 上記表 2 の結果より、実施例 1 においては、加速試験前後における包装製品の外観の変化がなく、長期間保存した後も発熱機能に劣化がなかった。また、実施例 1 においては、使い捨てカイロ外袋の水蒸気透過度が低く水蒸気を通しにくいため、水分が外部から外袋内部へ侵入しにくく、また、使い捨てカイロの成分として含まれる水分が外部へ逃げにくく、長期間保存した後も使い捨てカイロとして十分に機能するものであった。一方、比較例 1 ～ 6 のいずれも、加速試験前後における包装製品の外観に変化が生じ、使い捨てカイロ製品を長期間保存した後では外観上好ましくない状態となった。また、比較例 1 及び 4 については、外装包材の水蒸気透過度が高めであり水蒸気を通しやすいため、水分が外部から外袋内部へ侵入しやすく、また、使い捨てカイロの発熱性組成物成分として含まれる水分が外部へ逃げやすく、長期間保存した後では使い捨てカイロとして十分に発熱しなかった。また、比較例 2 及び 6 については、顕著な膨張傾向が認められ、その膨張によりヒ-

トシール部分が破損し、製品開封前にカイロが外気と触れ既に発熱が終了していた。

[0076] また、片面がポリエチレンフィルムからなる通気性穿孔内袋からなり、他方の面がポリエチレンフィルムからなる非通気性内袋に充填包装して、個装体からなる貼らないタイプの使い捨てカイロを製造し、実施例 1 と同様の試験を行ったが実施例 1 と同じ良好な結果となった。

符号の説明

- [0077] 1 0 シーラント層
1 1 熱融着性樹脂基材
1 2 蒸着層
2 0 バリア層
2 1 耐熱性樹脂基材
2 2 ポリ塩化ビニリデン層
3 0 接着剤層
4 0 印刷インキ層
5 0 追加の樹脂層

請求の範囲

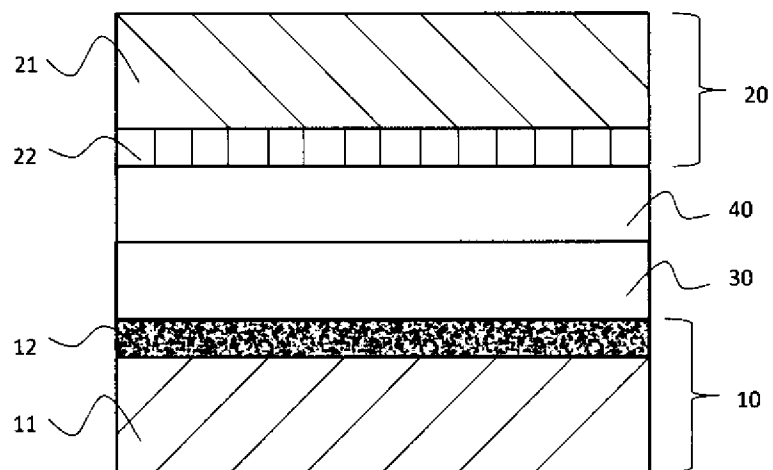
- [請求項1] 基材に金属又は金属酸化物を蒸着してなる蒸着層と、基材にポリ塩化ビニリデンをコーティングしてなるポリ塩化ビニリデン層とを含むことを特徴とする使い捨てカイロ外袋用多層フィルム。
- [請求項2] 前記蒸着層は、熱融着性樹脂基材の少なくとも一方の面に金属又は金属酸化物を蒸着してなるシーラント層であり、前記ポリ塩化ビニリデン層は、耐熱性樹脂基材の少なくとも一方の面にポリ塩化ビニリデンをコーティングしてなるバリア層であることを特徴とする請求項1に記載の使い捨てカイロ外袋用多層フィルム。
- [請求項3] 前記蒸着層は、未延伸ポリプロピレン、二軸延伸ポリプロピレン、未延伸ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン及び直鎖状（線状）低密度ポリエチレンから選択される前記基材又は前記熱融着性樹脂基材に、金属又は金属酸化物を蒸着してなることを特徴とする請求項1又は2に記載の使い捨てカイロ外袋用多層フィルム。
- [請求項4] 前記蒸着層は、未延伸ポリプロピレン、二軸延伸ポリプロピレン、未延伸ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン及び直鎖状（線状）低密度ポリエチレンから選択される前記基材又は前記熱融着性樹脂基材にアルミニウムを蒸着してなり、前記ポリ塩化ビニリデン層は、二軸延伸ポリプロピレン、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート及び二軸延伸ポリアミド樹脂から選択される前記基材又は前記耐熱性樹脂基材にポリ塩化ビニリデン樹脂をコーティングしてなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の使い捨てカイロ外袋用多層フィルム。
- [請求項5] 前記蒸着層と前記ポリ塩化ビニリデン層との間に接着剤層をさらに含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の使い捨てカイロ外袋用多層フィルム。
- [請求項6] 追加の樹脂層を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項

に記載の使い捨てカイロ外袋用多層フィルム。

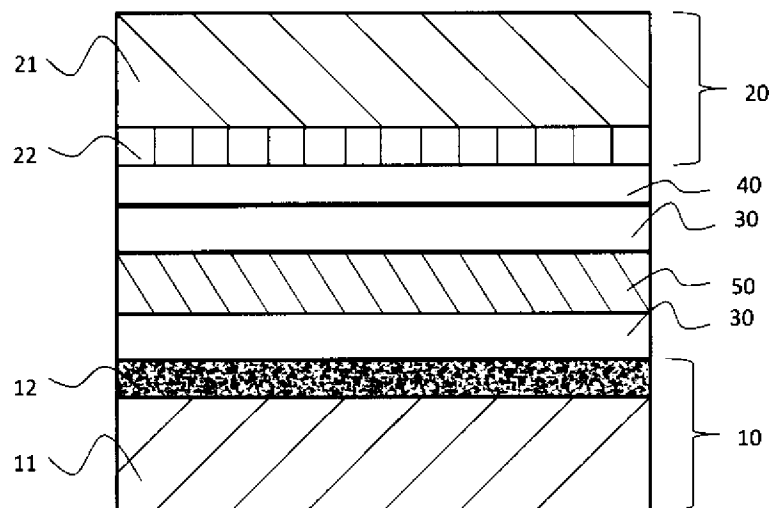
[請求項7] 20℃、90%RHにおいて測定した酸素透過度が1.5～5.0 cc/(m²・day・atm)であり、40℃、90%RHにおいて測定した水蒸気透過度が0.05～1.5 g/(m²・day)であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の使い捨てカイロ外袋用多層フィルム。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の使い捨てカイロ外袋用多層フィルムを熱融着して形成される外袋に、発熱性組成物を収納した内袋を密封包装してなる使い捨てカイロ。

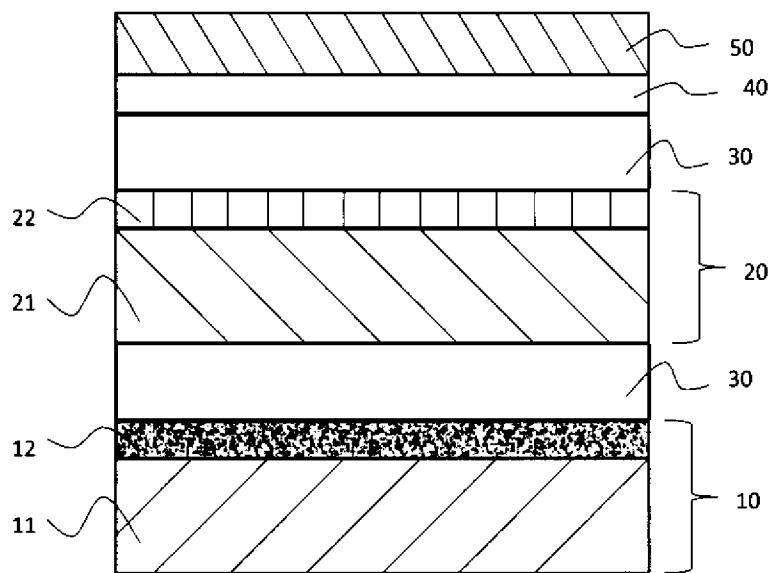
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B65D65/40(2006.01)i, A61F7/03(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B65D81/24(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B65D65/40, A61F7/03, B32B9/00, B32B27/30, B65D81/24

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
X Y	JP 2008-143103 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 26 June 2008 (26.06.2008), paragraphs [0013] to [0014], [0024] to [0044], [0089] to [0091], [0098] to [0113], [0136], [0138]; all drawings (Family: none)	1 2-8
Y	JP 2007-136736 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 07 June 2007 (07.06.2007), paragraphs [0058] to [0061], [0069]; all drawings (Family: none)	2-8



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

20 August 2015 (20.08.15)

Date of mailing of the international search report

01 September 2015 (01.09.15)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071602

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-081529 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), paragraphs [0048] to [0051], [0097] (Family: none)	2-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B65D65/40(2006.01)i, A61F7/03(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B65D81/24(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B65D65/40, A61F7/03, B32B9/00, B32B27/30, B65D81/24			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6年 1 9 7 1－2 0 1 5年 1 9 9 6－2 0 1 5年 1 9 9 4－2 0 1 5年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X Y	JP 2008-143103 A（大日本印刷株式会社）2008.06.26, 段落【0013】－【0014】、【0024】－【0044】、【0089】－【0091】、【0098】－【0113】、【0136】、【0138】、全図（ファミリーなし）	1 2-8	
Y	JP 2007-136736 A（大日本印刷株式会社）2007.06.07, 段落【0058】－【0061】、【0069】、全図（ファミリーなし）	2-8	
Y	JP 2008-081529 A（大日本印刷株式会社）2008.04.10, 段落【0048】－【0051】、【0097】（ファミリーなし）	2-8	
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 2 0 . 0 8 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 0 1 . 0 9 . 2 0 1 5	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 中野 裕之 電話番号 03-3581-1101 内線 3361	3 N 4 4 1 8