

(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 8 月 11 日(11.08.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/125759 A1

- (51) 国際特許分類:
A61F 7/03 (2006.01) *C09K 5/18* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/052964
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 1 日(01.02.2016)
- (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 2015-022720 2015 年 2 月 6 日(06.02.2015) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 今井 奈津子 (IMAI Natsuko); 〒1318501 東京都墨田区文花 2-1-3 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 速水 進治 (HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田 7 丁目 9 番 2 号 五反田 T G ビル 9 階 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, JP, 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.

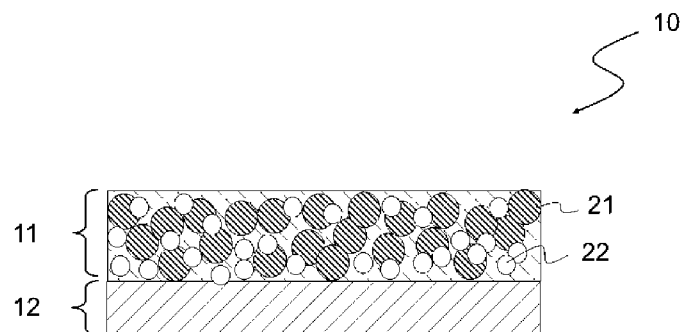
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, 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:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: HEATING ELEMENT

(54) 発明の名称: 発熱体



(57) Abstract: A heating element (10) according to the present invention comprises a structure including a heating layer (11) that includes an oxidizable metal (21), a desiccant (22), and water, and a fiber layer (12) with a maximum water holding rate of 500% or less, wherein the content of water in the heating layer (11) is 10 to 60% by mass, and the hardness of the structure measured under the following condition is 10 to 200 g/mm. (Condition) A test piece cut from the structure so as to have a square surface with a side length of 2 cm and a cylindrical pipe with an inner diameter of 1 cm are prepared, and the test piece is arranged on the cylindrical plunger so that the central part of the square surface and the central part of the cylindrical pipe overlap. Then, using a cylindrical plunger with a diameter of 1 mm, a rupture test is performed by lowering the distal end of the plunger from the top of the test piece to the internal center of the cylindrical pipe at a speed of 5 cm/min. In this rupture test, the maximum value of the rupture stress until the test piece ruptures is detected and is treated as a (g). The hardness is found by dividing a by the average thickness b (mm) of the heating layer (11).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/125759 A1



本発明の発熱体（１０）は、被酸化性金属（２１）、吸水剤（２２）及び水を含む発熱層（１１）と、水の最大保持率が５００％以下である繊維層（１２）と、を含有する構造物を備え、発熱層（１１）中の水の含有量は、１０質量％以上６０質量％以下であり、前記構造物の、以下の条件で測定される硬度が１０ｇ／mm以上２００ｇ／mm以下である。（条件） 前記構造物を一辺２ｃmの正方形の面を有するように切り出した試験片と、内径１ｃmの円筒管を用意し、前記正方形の面の中心部と、前記円筒管の中央部とが重なるようにして、前記円筒管上に前記試験片を配置する。 続いて、１mm径の円柱形状のプランジャーを用い、前記試験片の上部から前記円筒管の内側中心に前記プランジャーの先端を５ｃm／minの速度で下降させ、破断試験を行う。 この破断試験にて、前記試験片が破断するまでの破断応力の最大値を検出し、これを a 〔g〕とする。 この a を発熱層（１１）の平均厚み b 〔mm〕で除することで、前記硬度を求める。

明 細 書

発明の名称：発熱体

技術分野

[0001] 本発明は、発熱体に関する。

背景技術

[0002] 被酸化性金属の酸化反応による発熱を利用し、人間の皮膚等に温感を付与する温熱具に関する技術として、特許文献1～3に記載のような発熱体を用いた技術が知られている。

[0003] 特許文献1には、発熱体として、鉄粉、吸水性ポリマー、シリカゲル及び食塩水という、一般に化学カイロで使用されている成分からなる粉体の組成物を、透湿性の不織布の袋に充填することにより、水蒸気発生体としたものが記載されている。特許文献2や特許文献3に記載の発熱体は、発熱粉体に過剰の水及び増粘剤を混合してスラリー状としたものと吸水層を積層して形成されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平11-342147号公報

特許文献2：特開平9-75388号公報

特許文献3：特開2013-146555号公報

発明の概要

[0005] 本発明は、
被酸化性金属、吸水剤及び水を含む発熱層と、
水の最大保持率が500%以下である繊維層と、
を含有する構造物を備え、
前記発熱層中の水の含有量は、10質量%以上60質量%以下であり、
前記構造物の、以下の条件で測定される硬度が10g/mm以上200g/mm以下である、発熱体を提供する。

(条件)

前記構造物を一辺 2 c m の正方形の面を有するように切り出した試験片と、内径 1 c m の円筒管を用意し、前記正方形の面の中心部と、前記円筒管の中央部とが重なるようにして、前記円筒管上に前記試験片を配置する。

続いて、1 m m 径の円柱形状のプランジャーを用い、前記試験片の上部から前記円筒管の内側中心に前記プランジャーの先端を 5 c m / m i n の速度で下降させ、破断試験を行う。

この破断試験にて、前記試験片が破断するまでの破断応力の最大値を検出し、これを a [g] とする。

この a を前記発熱層の平均厚み b [m m] で除することで、前記硬度を求める。

[0006] また、本発明は、

被酸化性金属、吸水剤及び水を含む発熱層と、

水の最大保持率が 5 0 0 % 以下である繊維層と、

を含有する構造物を備える発熱体の製造方法であって、

前記繊維層を準備する工程と、

被酸化性金属、吸水剤、及び水を含む発熱粉体組成物を準備する工程と、

前記繊維層の上部に、前記発熱粉体組成物を含む層を形成し、前記繊維層と前記発熱粉体組成物との積層体を得る工程と、

前記積層体を圧縮し、前記繊維層の上部に、固定化された前記発熱層を形成する工程と、

を含み、

前記発熱層中の水の含有量は、1 0 質量%以上 6 0 質量%以下である、発熱体の製造方法を提供する。

[0007] また、本発明は、上記の発熱体を備える、温熱具を提供する。

図面の簡単な説明

[0008] 本発明の特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

[0009] [図1]実施の形態に係る発熱体を模式的に示した断面図である。

[図2]構造物の硬度の測定方法を説明するための図である。

[図3]実施の形態に係る温熱具の一例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 特許文献1に記載の発熱体を使用されている発熱組成物は、従来から化学カイロに用いられていたものであるが、形態が粉体であるため袋内において発熱組成物が偏り易く、その結果異常発熱が発生したり、逆に発熱し難くかったりとムラが生じる可能性があった。

その点、特許文献2や特許文献3に記載の技術においては、高水分でありかつ増粘剤を含有する発熱組成物がシート状の吸水層に積層されており、シート形状を維持し易いため発熱の偏りがある程度生じ難くなっている。また、特許文献3に記載の技術においては、製造時に発熱組成物が1つの温熱具に多量に充填されてしまったり、特定の箇所に多量に偏在してしまったりする場合でも、異常発熱が防止され、良好な発熱特性を発揮することができる。

[0011] ここで、特許文献2や特許文献3に記載の技術においては、保水層に含まれる水の含有量と、発熱層に含まれる水の含有量を適切な範囲に調整することで、目的の発熱特性が得られるようにしている。そのためには、発熱体の製造後に、発熱粉体のスラリー中の水分を吸水シートへ移行させ、発熱層と吸水シート中の水分量を適切な量に安定化させることが必要である。すなわち、一定の品質の発熱体とするためには、発熱体を作製する際に、保水層の吸水度合や、発熱粉体のスラリー中の水分量や増粘剤による粘度等を適切に制御しながら塗布を行うこととなる。

[0012] このような状況を鑑み、本発明は、発熱粉体の偏りを抑制し、発熱層における発熱温度の偏りの発生が抑制され、かつ製造条件が簡便で容易に作製できる発熱体を提供することを課題とする。

[0013] この点について、本発明者は、発熱組成物の袋内での偏りが抑制された発熱体として、前記特許文献2や特許文献3に記載の技術とは異なる手段で、

吸水層を使用しない方法を検討した。まず、不織布に発熱組成物の粉体を担持させることを検討した。その結果、粉体を単に繊維間に存在させるのみでは、水分量等の処方上の検討をしても粉体の偏りを抑制できないことが判明した。また、この場合に親水性の不織布を用いたのでは、発熱体製造後に時間が経つと、発熱組成物中の水分が不織布の繊維へ移行してしまうため、発熱性能を良好に維持できないこと、及び発熱組成物中の水分量が減少することで粉体の偏りがさらに促進されてしまうことが判明した。

[0014] 検討の結果、本発明者は、疎水性を有する繊維層を用い、この繊維に一定の硬度を有する発熱層を設けるという構成を採用することにより、容易に作製でき、発熱粉体の偏りを抑制し、発熱層における発熱温度の偏りや異常発熱の発生が抑制された発熱体が提供されることを見出した。

[0015] 本発明によれば、容易に作製でき、発熱粉体の偏りを抑制し、発熱層における発熱温度の偏りや異常発熱の発生が抑制された発熱体を提供することができる。

[0016] 以下、本発明の実施の形態について、適宜、図面を用いて説明する。尚、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

また、本明細書中において「～」は特に断りがなければ以上から以下を表す。

[0017] まず、本実施形態に係る発熱体について説明する。

図1は、実施の形態に係る発熱体10を模式的に示した断面図である。発熱体10は、発熱層11と、繊維層12とを含有する構造物を備えており、繊維層12は水の最大保持率が500%以下である、という特性を有する。また、発熱層11は、被酸化性金属21、吸水剤22、及び水を含有する。

さらに、発熱体10において、後述するように構造物は特定の硬度を有する、という特徴を具備する。

なお、図1には、発熱体10として発熱層11と、繊維層12の二層のみで構成されるものが示されているが、本発明の目的に反しない範囲において

、この発熱層 1 1 と繊維層 1 2 の層間、あるいは発熱体 1 0 の最外層に、発熱層 1 1、繊維層 1 2 以外の層を備えてもよい。

なお、本実施形態においては、発熱体 1 0 の調製のしやすさ、また、発熱層 1 1 の発熱の偏りを抑制する観点から、発熱体 1 0 として、図 1 に示されるような、発熱層 1 1 と繊維層 1 2 とが互いに接するように積層されてなる構造物を備えていることが好ましい。

[0018] 発熱体 1 0 は、被酸化性金属 2 1 の酸化反応によって発熱して十分な温熱効果を付与するものであり、J I S S 4 1 0 0 に準拠した測定において、たとえば発熱温度 3 8 ~ 7 0 °C の性能を有することができる。

[0019] 被酸化性金属 2 1 は、酸化反応熱を発する金属であり、例えば、鉄、アルミニウム、亜鉛、マンガン、マグネシウム、及びカルシウムからなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の金属の粉末や繊維が挙げられる。なかでも、取り扱い性、安全性、製造コスト、保存性及び安定性の点から鉄粉が好ましい。鉄粉としては、例えば、還元鉄粉、及びアトマイズ鉄粉からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上が挙げられる。

[0020] 被酸化性金属 2 1 は、酸化反応が効率的に行われるという観点から、粉末状にした場合の平均粒径が 1 0 μm 以上であることが好ましく、2 0 μm 以上であることがより好ましい。同様の観点から、被酸化性金属 2 1 の平均粒径は 2 0 0 μm 以下であることが好ましく、1 5 0 μm 以下であることがより好ましい。なお、被酸化性金属 2 1 の粒径は、粉体の形態における最大長さをいい、篩による分級、動的光散乱法、レーザー回折法等により測定される。

また、被酸化性金属 2 1 を粉末状にした場合、被酸化性金属 2 1 の平均粒径は 1 0 μm 以上 2 0 0 μm 以下であることが好ましく、2 0 μm 以上 1 5 0 μm 以下であることがより好ましい。

[0021] 発熱層 1 1 中における被酸化性金属 2 1 の含有量は、発熱体 1 0 の発熱温度を所望の温度に上昇させることができる観点から、坪量で表して、1 0 0 g/m^2 以上であることが好ましく、2 0 0 g/m^2 以上であることがより好

ましく、 300 g/m^2 以上であることがさらに好ましい。また、同様の観点から、 3000 g/m^2 以下であることが好ましく、 2000 g/m^2 以下であることがより好ましく、 1500 g/m^2 以下であることがさらに好ましい。

ここで、発熱層11中の被酸化性金属21の含有量は、JIS P8128に準じる灰分試験や、熱重量測定器で求めることができる。他に外部磁場を印加すると磁化が生じる性質を利用して振動試料型磁化測定試験等により定量することができる。

また、発熱層11中における被酸化性金属21の含有量は、坪量で表して、 100 g/m^2 以上 3000 g/m^2 以下であることが好ましく、 200 g/m^2 以上 2000 g/m^2 以下であることがより好ましく、 300 g/m^2 以上 1500 g/m^2 以下であることがさらに好ましい。

[0022] 吸水剤22は、保水能、酸素供給能、及び、触媒能を有するものであり、たとえば、炭素材料を用いることができる。具体的には、活性炭、アセチレンブラック、及び黒鉛からなる群から選ばれる1種又は2種以上の材料を用いることができるが、湿潤時に酸素を吸着しやすいことから、活性炭が好ましく用いられる。また、椰子殻炭、木粉炭、及びピート炭からなる群から選ばれる1種又は2種以上の微細な粉末状物又は小粒状物がより好ましく用いられる。発熱体10の発熱温度を所望の温度に上昇させやすくする観点から、木粉炭がさらに好ましい。

[0023] 吸水剤22は、被酸化性金属21と均一に混合される観点から、平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $12\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、同様の観点から、吸水剤22は、平均粒径が $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

なお、吸水剤22の平均粒径は、粉体の形態における最大長さをいい、動的光散乱法、レーザー回折法等により測定される。吸水剤22は粉体状の形態のものを用いることが好ましいが、粉体状以外の形態のものを用いることもでき、たとえば、繊維状の形態のものを用いることもできる。

また、吸水剤 22 は、平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、平均粒径が $12\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0024] 発熱層 11 中における吸水剤 22 の含有量は、発熱層 11 への水分供給が十分に得られる観点から、被酸化性金属 21 の含有量 100 質量部に対して、1 質量部以上であることが好ましく、3 質量部以上であることがより好ましく、5 質量部以上であることがさらに好ましい。また、発熱層 11 中における吸水剤 22 の含有量は、発熱層 11 への酸素供給が十分に得られる観点から、被酸化性金属 21 の含有量 100 質量部に対して、40 質量部以下であることが好ましく、30 質量部以下であることがより好ましく、25 質量部以下であることがさらに好ましい。

同様の観点から、発熱層 11 中における吸水剤 22 の含有量は、被酸化性金属 21 の含有量 100 質量部に対して、1 質量部以上 40 質量部以下であることが好ましく、3 質量部以上 30 質量部以下であることがより好ましく、5 質量部以上 25 質量部以下であることがさらに好ましい。

なお、発熱層 11 中における吸水剤 22 の含有量は、坪量で表して、 $30\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上であることが好ましく、 $40\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上であることがより好ましく、 $50\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上であることがさらに好ましい。また、吸水剤 22 の含有量は、坪量で表して、 $400\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下であることが好ましく、 $300\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下であることがより好ましく、 $250\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下であることがさらに好ましい。また、吸水剤 22 の含有量は、坪量で表して、 $30\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上 $400\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下であることが好ましく、 $40\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上 $300\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下であることがより好ましく、 $50\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上 $250\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下であることがさらに好ましい。

[0025] なお、吸水剤 22 として、上記の炭素材料の他に、吸水性のさらなる向上を目的として、吸水性を有するポリマーや、吸水性を有する粉体も併用することができる。

吸水性を有するポリマーとしては、自重の 20 倍以上の液体を吸収・保持

できる架橋構造を有する親水性のポリマーが挙げられ、吸水性を有する粉体としては、バーミキュライト、おがくず、シリカゲル、及びパルプ粉末からなる群から選ばれる１種又は２種以上の粉体が挙げられる。吸水剤２２として、上記の炭素材料の他に吸水性ポリマーや吸水性粉体を併用する場合、その含有量は、発熱層１１中の水１００質量部に対して２～１０質量部であることが好ましい。

[0026] 発熱層１１中の水の含有量は、発熱層１１の発熱の度合いを適度に制御する観点から、１０質量％以上であり、１５質量％以上であることが好ましく、２０質量％以上であることがより好ましい。同様の観点から、発熱層１１中の水の含有量は、６０質量％以下であり、５０質量％以下であることが好ましく、４０質量％以下であることがより好ましい。

なお、この発熱層１１中の水の含有量は、発熱層１１を作製する際に用いた水の量から計算することもできるし、作製された発熱層１１に含まれる水分を完全に蒸発させ、その際における重量変化から計算することもできる。

[0027] 発熱層１１は、さらに、反応促進剤を含むことができる。反応促進剤を含ませることで、被酸化性金属２１の酸化反応を持続させやすくすることができる。また、反応促進剤を用いることにより、酸化反応に伴い被酸化性金属２１に形成される酸化被膜を破壊して、酸化反応を促進することができる。反応促進剤には、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属の硫酸塩、及び塩化物からなる群から選ばれる１種又は２種以上の材料が挙げられる。中でも、導電性、化学的安定性、生産コストに優れる点から、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、第１塩化鉄、第２塩化鉄等の各種塩化物、及び硫酸ナトリウムからなる群から選ばれる１種又は２種以上の材料を用いることが好ましい。

[0028] 発熱層１１中の反応促進剤の含有量は、十分な発熱量を長時間持続させる点から、被酸化性金属２１の含有量１００質量部に対して０．５質量部以上であることが好ましく、１質量部以上であることがより好ましい。また、同様の観点から、発熱層１１中の反応促進剤の含有量は、１０質量部以下であ

ることが好ましく、8質量部以下であることがより好ましく、7質量部以下であることがさらに好ましい。

また、発熱層11中の反応促進剤の含有量は、被酸化性金属21の含有量100質量部に対して0.5質量部以上10質量部以下であることが好ましく、1質量部以上8質量部以下であることがより好ましく、1質量部以上7質量部以下であることがさらに好ましい。

[0029] 発熱層11には、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて、増粘剤、界面活性剤、薬剤、凝集剤、着色剤、紙力増強剤、pHコントロール剤、嵩高剤等を含むこともできる。

[0030] また、本実施形態の発熱層11は、その層中に繊維材を含んでもよいが、発熱層11における発熱温度の偏りをより抑制する観点からは、その量が制御されていることが好ましい。

より具体的に、発熱層11の中間領域において、単位面積（ 1 cm^2 ）あたりの被酸化性金属21の質量に対して、単位面積（ 1 cm^2 ）あたりの繊維材の質量の比率（繊維材の質量／被酸化性金属の質量）が、好ましくは0.018以下であり、より好ましくは0.015以下であり、さらに好ましくは0.01以下であり、さらに好ましくは0.005以下であり、いっそう好ましくは0.002以下である。また、本実施形態においては、（繊維材の質量／被酸化性金属の質量）が実質的に0であること（発熱層11の中間領域に実質的に繊維材が含まれていないこと）が殊更に好ましい。

なお、ここでの繊維材は、後述する疎水性繊維や親水性の素材を原料とする繊維などを挙げることができる。

また、発熱層11の中間領域とは、発熱層11の厚みをTとしたときに、発熱層11全体から、一方の面から計測して厚み方向に $0.4 \times T$ の距離を有する点の集合体で形成される領域と、他方の面から計測して厚み方向に $0.4 \times T$ の距離を有する点の集合体で形成される領域を除いた領域を指す。

[0031] 発熱層11の平均厚みは、適度な発熱性能を実現する観点から、0.1 mm以上であることが好ましく、0.3 mm以上であることがより好ましく、

0. 5 mm以上であることがさらに好ましい。同様の観点から、発熱層 1 1 の平均厚みは、2 mm以下であることが好ましく、1. 5 mm以下であることがより好ましく、1 mm以下であることがさらに好ましい。

なお、発熱体 10 が図 1 に示されるような発熱層 11 と繊維層 12 との積層構造を有する場合、発熱層 11 の平均厚みは、たとえば、JIS 7507 のノギスを使用し、25℃、50±5%RH の環境下にて、構造物を 1cm×1cm の大きさに切断し、この積層構造物から繊維層 12 を除去した後、発熱層 11 をジョウにより厚み方向に挟み、圧力 1.0N にて測定することができる。

なお、後述するように、本実施形態の発熱体 10 は、発熱層 11 と繊維層 12 との界面に、被酸化性金属 21、吸水剤 22 及び繊維層 12 を構成する繊維材が複合された複合領域（図示せず）が形成されることがある。

本明細書において、上記のような複合領域が形成される場合は、この複合領域までを含めた上で、発熱層 11 の平均厚みを定義することができる。

[0032] 続いて、本実施形態の発熱体 10 に備えられる繊維層 12 について説明する。

本実施形態において、繊維層 12 は、後述の方法により測定される水の最大保持率が 500%以下であるという特性を有する。

[0033] このような繊維層１２は、たとえば、後述する疎水性繊維を含むものであり、好ましくは疎水性繊維を９０質量％以上含む繊維から構成されるものである。繊維層１２中の疎水性繊維の含有量は、発熱層の水分変化及び発熱粉体の偏りを抑制し、発熱層における発熱温度の偏りや異常発熱の発生を抑制する点から、より好ましくは９５質量％以上であり、さらに好ましくは９８質量％以上であり、殊更に好ましくは１００質量％である。

[0034] 疎水性繊維としては、たとえば親水化処理をしていないポリエチレンテレフタレート（Polyethylene terephthalate；PET）繊維、親水化処理をしていないポリエチレン（Polyethylene；PE）繊維、親水化処理をしていないポリプロピレン（Polypyr

opolymer; PP) 繊維、親水化処理をしていないポリエステル (Polyester) 繊維、親水化処理をしていないナイロン (Nylon) 繊維、親水化処理をしていないアクリル (Acrylic) 繊維からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の繊維を用いることができる。また、親水性繊維を用いていても、その繊維表面が上記素材等で疎水化処理されていることにより、疎水性を呈するものであれば、本実施形態における疎水性繊維として扱う。

また、この繊維層 12 は、例えば、一層の繊維シートから構成されていてもよいし、二層以上が積層されていてもよい。

[0035] なお、前記疎水性繊維以外の繊維としては、例えば親水性の素材を原料とする繊維が挙げられ、具体的には、レーヨン、コットン、キュプラ、麻、ウール、シルク、アセテート、セルロース、木材パルプ、非木材パルプ等の繊維；水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基、アミド基、アミノ酸基等の親水性基を有するポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、酢酸セルロース、ポリアクリルアミド、メラミン樹脂、ナイロン、親水性ポリウレタン等の親水性ポリマーからなる繊維等が挙げられる。本実施形態の繊維層 12 は、これら親水性の素材を原料とする繊維を 10 質量%未満、好ましくは 5 質量%未満、より好ましくは 2 質量%未満混合させて構成することもできる。

[0036] 繊維層 12 における疎水性繊維は、不織布の強度を確保し、発熱粉体を固定化し易くする観点から、その平均繊維長が 0.5 mm 以上であることが好ましく、0.8 mm 以上であることが好ましい。また、繊維層 12 における疎水性繊維は、発熱粉体を安定的に固定化する観点から、その平均繊維長が 6 mm 以下であることが好ましく、4 mm 以下であることがより好ましい。

また、繊維層 12 における疎水性繊維は、その平均繊維長が 0.5 mm 以上 6 mm 以下であることが好ましく、0.8 mm 以上 4 mm 以下であることがより好ましい。

[0037] 本実施形態において、繊維層 12 の水の最大保持率は、以下のように測定

することができる。

すなわち、JIS L 1930:2010一般不織布試験測定方法の「6.9.2保水率」の項目に従い、以下の式に基づき繊維層12の水の最大保持率を求めることができる。

$$m = 100 \times (m_2 - m_1) / m_1$$

なお、ここで、 m は繊維層12の水の最大保持率(%)、 m_1 は試験片の標準状態での質量(mg)、 m_2 は試験片を湿潤し、水をしたたり落とした後の質量(mg)である。

なお、このJIS L 1930:2010一般不織布試験測定方法の「6.9.2保水率」の項目に従うにあたって、100mm×100mmの大きさの試験片が用意できない場合は、より小さなサイズなもの(30mm×30mm)を採取して、測定することができる。

また、試験片が余分な水分を含有している場合には、まず、80℃で20分間乾燥させた後の質量を m_1 とする。水に浸漬する時間について、15分では試験片から水がしたたり落ちない場合は、試験片から水がしたたり落ちる時間まで水に浸漬することとする。また、試験片を水から取り出して、水がしたたり落ちだしてから、1分後の質量を m_2 とする。

[0038] また、繊維層12の水の最大保持率は、発熱層11の発熱温度の偏りをより抑制する観点から、好ましくは400%以下であり、より好ましくは300%以下であり、さらに好ましくは150%以下であり、殊更に好ましくは50%以下である。

繊維層12の水の最大保持率の下限值は、特に制限されるものではないが、たとえば5%以上であり、好ましくは10%以上である。

[0039] また、繊維層12は、その坪量が4g/m²以上であることが好ましく、10g/m²以上であることがより好ましく、24g/m²以上であることがさらに好ましい。また、繊維層12は、その坪量が600g/m²以下であることが好ましく、550g/m²以下であることがより好ましく、500g/m²以下であることがさらに好ましい。

また、繊維層 12 は、その坪量が 4 g/m^2 以上 600 g/m^2 以下であることが好ましく、 10 g/m^2 以上 550 g/m^2 以下であることがより好ましく、 24 g/m^2 以上 500 g/m^2 以下であることがさらに好ましい。

[0040] 本実施形態において、発熱層 11 の質量と、繊維層 12 の質量との質量比（発熱層の質量／繊維層の質量）は、作製する製品によって適宜設定することができるが、発熱体をコンパクト化する観点から、0.5 以上であることが好ましく、1 以上であることがより好ましい。

また、発熱層 11 の質量と、繊維層 12 の質量との質量比（発熱層の質量／繊維層の質量）は、発熱粉体の偏りを抑制する観点から、100 以下であることが好ましく、40 以下であることがより好ましく、30 以下であることがさらに好ましい。

[0041] また、本実施形態における繊維層 12 は、次に示す「吸水性試験」における試験値が 10000 秒以上を示す繊維層であることが好ましい。

<吸水性試験>

吸水性試験は、JIS L1907（滴下法）繊維製品の吸水性試験バイレック法に準ずる方法である。具体的には、直径 4 cm の円筒の上に $5 \times 5 \text{ cm}$ の繊維シート片（発熱層を積層していないもの）を置き、繊維シートより 1 cm 上方の高さから水を 1 滴（約 0.04 mL ）滴下し、水滴が繊維シート片に到達してから水の鏡面反射がなくなるまでに要する時間（秒）を測定する。この要した時間（秒）を吸水性試験値とする。水を滴下した直後に、水を滴下した側とは逆の面から、水の一部あるいは全てが透過した場合は、吸水性試験値は得られない（0 秒）とする。測定環境は 25°C 、 $40 \pm 5\% \text{ RH}$ とする。なお、ここでいう、水を滴下した側とは逆の面から、水の一部あるいは全てが透過するとは、滴下した水が、滴下された側とは逆の面に水滴となって存在することを意味する。

[0042] かかる吸水性試験によって得られた値が大きい繊維層 12 ほどその疎水性が高く、発熱層 11 と繊維層 12 とが互いに接するように積層する場合は、発熱層 11 中の水分を吸収し難く、本実施形態の発熱体 10 を長期保存した

場合でも、発熱層 11 の水分変化が抑制され、発熱粉体の偏りを抑制し、発熱層 11 における発熱温度の偏りや異常発熱の発生が抑制された発熱体とすることができる。この観点から、本実施形態の発熱体 10 においては、繊維層 12 は、その吸水性試験値が 10000 秒以上を示すものであることが好ましく、13000 秒以上を示すものであることがより好ましく、15000 秒以上を示すものであることがさらに好ましい。また、繊維層 12 は、その吸水性試験値が、発熱層 11 との適度な親和性を持たせる観点から、30000 秒以下を示すものであることが好ましく、28000 秒以下を示すものであることがより好ましく、25000 秒以下を示すものであることがさらに好ましい。

[0043] 本実施形態の発熱体 10 は、前述の発熱層 11 と、繊維層 12 とを含有する構造物を備えるものである。本実施形態においては、この構造物についての硬度が特定の値に制御される。

具体的に本実施形態においては、この構造物は、発熱層 11 全域における成分のばらつきを抑制する観点から、以下の条件で測定される硬度が 10 g/mm 以上であり、40 g/mm 以上であることが好ましく、50 g/mm 以上であることがより好ましい。同様の観点から、本実施形態においては、構造物は、以下の条件で測定される硬度が 200 g/mm 以下であり、150 g/mm 以下であることが好ましく、120 g/mm 以下であることがより好ましい。

なお、構造物の硬度は、次に示す条件により測定する。

[0044] (条件)

構造物を一辺 2 cm の正方形の面を有するように切り出した試験片と、内径 1 cm の円筒管を用意し、前記正方形の面の中心部と、前記円筒管の中央部とが重なるようにして、前記円筒管上に前記試験片を配置する。

続いて、1 mm 径の円柱形状のプランジャーを用い、前記試験片の上部から前記円筒管の内側中心に前記プランジャーの先端を 5 cm/min の速度で下降させ、破断試験を行う。

この破断試験にて、前記試験片が破断するまでの破断応力の最大値を検出し、これを a [g] とする。

この a を前記発熱層の平均厚み b [mm] で除することで、前記硬度を求める。

[0045] なお、後述するように、発熱体 10 においては、発熱層 11 と繊維層 12 との界面において、被酸化性金属 21、吸水剤 22 及び繊維層を構成する繊維材が複合された複合領域を有することがある。

上記の硬度の測定条件における b の値について、硬度は、この複合領域にも影響を受けるものであるため、この複合領域の厚みがある場合は、この領域を含んだ厚みを発熱層 11 の厚みであるものとして、上記の硬度を求めることができる。

[0046] この測定方法について、図 2 を示しながら説明する。図 2 には、上記のような測定に用いられる、構造物の硬度の測定装置の概略を断面図にて示している。

[0047] この測定においては、まず、発熱層 11 と繊維層 12 とを含有する構造物の試験片を用意する。そして、この試験片とは別に、内径 1 cm の円筒管 151 を用意し、試験片の正方形の面の中心部と、円筒管 151 の内径の中央部とが重なるようにして、円筒管 151 上に配置する。円筒管 151 の高さは、測定値のばらつきをなくし、また、作業性を担保する観点から、20 mm 以上 50 mm 以下のものが選ばれる。正確に測定する点から 20 mm 以上が好ましく、作業性の点から 50 mm 以下が好ましい。

[0048] 続いて、1 mm 径の円柱形状のプランジャー 152 を用い、試験片の上部からプランジャー 152 の先端を 5 cm/min の速度で下降させ、破断試験を行う。

この試験は、株式会社レオテック製 FUDOH レオメーター RTC-3010D-CW を用いて行うことができる。

この試験において、試験片が破断するまでの破断応力の最大値を検出し、これを a [g] とする。これを発熱層 11 の平均厚み b [mm] で除する、

すなわち、

$$a \text{ [g]} / b \text{ [mm]} \quad \cdots \text{ (式 1)}$$

の式に基づいて計算することで、硬度 $[g/mm]$ を求めることができる。

[0049] 本実施形態の発熱体 10 の具体的な態様として、図 1 には、発熱層 11 が繊維層 12 に直接接して設けられた態様が示されているが、たとえば、発熱層 11 中に繊維層 12 中の繊維の一部が入り込むことにより、発熱層 11 が繊維層 12 に固定化されていてもよい。本発明の実施態様においては、製造の簡便性、コストの観点から、発熱層 11 中に繊維層 12 中の繊維の一部が入り込むことにより固定化されていることが好ましい。

具体的に、発熱層 11 と繊維層 12 との界面に、被酸化性金属 21、吸水剤 22 及び繊維層 12 を構成する繊維材が複合された複合領域（図示せず）が形成されたものとすることができる。

[0050] ここで、本実施形態の発熱体 10 の作用効果について説明する。

本実施形態の発熱体 10 は、発熱層 11 と繊維層 12 とを含有する構造物が特定の硬度を有しているため、仮に発熱層 11 が外力により割れてしまっても、発熱層 11 中に含まれる成分が偏在してしまうことを抑制することができる。そのため、発熱層 11 の全域にわたって、安定的に所望の温度まで発熱をさせることができる。

また、繊維層 12 は一定の疎水性を有するため、発熱層 11 を形成させる際における原料の水分含有量が、発熱層 11 における水分含有量にほぼ反映され、結果として、発熱層 11 に含まれる水分含有量を調整しやすくなり、容易に製品を設計することができる。

すなわち、これらの構成の奏する効果の相乗効果により、本実施形態の発熱体 10 の発熱層 11 は所望の温度まで安定的に発熱できるものといえる。

[0051] つづいて、発熱体 10 の製造方法の一例について説明する。

発熱体 10 は、たとえば、以下のようにして製造することができる。すなわち、繊維層 12 と、被酸化性金属 21、吸水剤 22、水、その他任意成分を含む発熱粉体組成物を用意し、繊維層 12 上に、この発熱粉体組成物を含

む層を形成し、積層体を形成する。その後、特定の圧力により圧縮し、発熱層 11 を繊維層 12 に固定化することにより作製することができる。

[0052] 発熱粉体組成物は、前述した成分をすべて一度に混合することで調製することができる。このとき、製造過程での被酸化性金属 21 の酸化を抑制するために、必要に応じて非酸化性雰囲気を保つ手段を採用してもよい。

[0053] ここで、圧縮を行い、発熱層 11 を形成する工程は、所望の硬度を有する発熱層 11 を得る点から、繊維層 12 と発熱粉体組成物を含む層の積層体を 50 kg/cm^2 以上で圧縮することが好ましく、 200 kg/cm^2 以上で圧縮することがより好ましい。また、効率的に発熱層 11 を得る観点から、繊維層 12 と発熱粉体組成物を含む層の積層体を 600 kg/cm^2 以下の圧力で圧縮することが好ましく、 400 kg/cm^2 以下の圧力で圧縮することがより好ましい。

[0054] また、上述の方法においては、繊維層 12 上に発熱粉体組成物を含む層を形成し、得られた積層体を圧縮する方法が採用されているが、この方法とは別に、以下の方法により発熱体 10 を作製することができる。

すなわち、発熱粉体組成物を薄膜状に形成した上で、圧縮を行い、板状で特定の硬度を有する発熱層 11 を得、この得られた発熱層 11 を接着層が設けられた繊維層 12 に貼付することにより、発熱体 10 を得ることもできる。

[0055] なお、前者の方法を採用した場合、発熱粉体組成物を含む層を繊維層 12 上に形成した際に、繊維層 12 の有する繊維と発熱粉体組成物との間には適度な相互作用が起こる。そのため、この状態から圧縮を行うことにより、発熱層 11 と繊維層 12 との間で堅固な連結が達成でき、また、適度な剥離強度を達成することができる。

この詳細なメカニズムは定かではないものの、繊維層 12 の有する繊維の空隙に、発熱粉体組成物に含まれる粉体の一部が取り込まれ、この状態から圧縮を行うことにより、この繊維の端部が特定の硬度となった発熱層 11 の塊の中に捕捉され、被酸化性金属 21、吸水剤 22 及び繊維層 12 を構成す

る繊維材が複合された複合領域が形成されることが考えられる。

[0056] 続いて、本実施形態に係る温熱具について説明する。

図3は、図1で示す発熱体10を備えた温熱具100の一例を示す模式的な断面図である。図示するように、この温熱具100は、発熱層11と繊維層12とを備える発熱体10と、少なくとも一部に透気性を有し、発熱体10を収容する袋体20とを備える。

[0057] より具体的には、この温熱具100は、発熱層11と、繊維層12とを有する発熱体10を、少なくとも一部に透気性を有する袋体20に入れて袋体20の周囲が接合され密封された構造をとる。

[0058] 袋体20は、好ましくは、第一の袋体シート20aと第二の袋体シート20bとから構成される。

[0059] 第一の袋体シート20aと第二の袋体シート20bとは、発熱体10の周縁から外方に延出する延出域をそれぞれ有し、各延出域において接合されていることが好ましい。この接合は周縁において連続した気密の接合であることが好ましい。第一の袋体シート20aと第二の袋体シート20bとの接合によって形成された袋体20は、その内部に発熱体10を収容するための空間を有している。この空間内に発熱体10が収容されている。発熱体10は、袋体20に対して固定された状態であってもよいし、固定されていない状態であってもよい。

[0060] 第一の袋体シート20aは、その一部又は全部が透気性を有していることが好ましい。

第一の袋体シート20aの透気度（JIS P8117に準拠する。以下同様。）は、50,000秒/100mL以下であることが好ましく、10,000秒/100mL以下であることがより好ましく、5,000秒/100mL以下であることがさらに好ましい。また、第一の袋体シート20aの透気度は、100秒/100mL以上であることが好ましく、1,000秒/100mL以上であることがより好ましく、2,000秒/100mL以上であることがさらに好ましい。

[0061] このような透気度を有する第一の袋体シート20aとしては、例えば透湿性は有するが透水性を有さない合成樹脂製の多孔性シートを用いることが好適である。具体的には、ポリエチレンに炭酸カルシウム等を含有させ延伸したフィルムを用いることができる。かかる多孔性シートを用いる場合には、多孔性シートの外面にニードルパンチ不織布、エアスルー不織布、及び、スパンボンド不織布から選択される1種又は2種以上の不織布を始めとする各種の繊維シートをラミネートして、第一の袋体シート20aの風合いを高めてもよい。第一の袋体シート20aは、その一部又は全部が透気性を有する透気性シートであってもよいし、透気性を有しない非透気性シートであってもよいが、第二の袋体シート20bよりも透気性の高いシート（即ち透気度の低いシート）であることが好ましい。

[0062] また、第一の袋体シート20aの透気度は、100秒/100mL以上50,000秒/100mL以下が好ましく、1,000秒/100mL以上10,000秒/100mL以下がより好ましく、2,000秒/100mL以上5,000秒/100mL以下がさらに好ましい。

[0063] 第二の袋体シート20bは、その一部又は全部が透気性を有する透気性シートであってもよいし、透気性を有しない非透気性シートであってもよいが、第一の袋体シート20aよりも透気性の低いシート（即ち透気度の高いシート）であることが好ましい。

[0064] 第二の袋体シート20bを非透気性シートとする場合、一層又は多層の合成樹脂製のフィルムや、該一層又は多層の合成樹脂製のフィルムの外面にニードルパンチ不織布、エアスルー不織布、及びスパンボンド不織布から選択される1種又は2種以上の不織布を始めとする各種の繊維シートをラミネートして、第二の袋体シート20bの風合いを高めてもよい。具体的には、ポリエチレンフィルムとポリエチレンテレフタレートフィルムからなる2層フィルム、ポリエチレンフィルムと不織布とからなるラミネートフィルム、ポリエチレンフィルムとパルプシートからなるラミネートフィルムなどが用いられるが、ポリエチレンフィルムとパルプシートからなるラミネートフィル

ムが殊更に好ましい。

[0065] 第二の袋体シート20bが透気性シートである場合には、第一の袋体シート20aと同一のものをを用いてもよいし、異なるものをを用いてもよい。異なるものをを用いる場合、第二の袋体シート20bの透気性が、第一の袋体シート20aの透気性よりも低いことを条件として、第二の袋体シート20bの透気度を、5,000秒/100mL以上とすることが好ましく、8,000秒/100mL以上とすることがより好ましい。また、第二の袋体シート20bの透気度は、150,000秒/100mL以下であることが好ましく、100,000秒/100mL以下であることがより好ましい。

[0066] また、第二の袋体シート20bの透気度は、5,000秒/100mL以上150,000秒/100mL以下とすることが好ましく、8,000秒/100mL以上100,000秒/100mL以下とすることがより好ましい。

なかでも、第一の袋体シート20aの透気度を5,000秒/100mL以上20,000秒/100mL以下とし、第二の袋体シート20bの透気度を8,000秒/100mL以上100,000秒/100mL以下とすることが殊更好ましい。このような透気度とすることで、被酸化性金属21の酸化反応が良好となる上、第一の袋体シート20a側から多量の水蒸気を発生することを可能とし得る。

発熱層11が第一の袋体シート20a側、繊維層12が第二の袋体シート20b側となるよう、それぞれ入れて、周縁部を密閉シールすると、被酸化性金属21の酸化反応が良好となる上、第一の袋体シート20a側から多量の水蒸気を発生することを可能とし得るため、好ましい。

[0067] 袋体20に収容されている発熱体10は、1枚でもよく、複数枚を積層させた多層状態で収容してもよい。

[0068] 袋体20は、前述のとおり、その風合いを高めるため各種の繊維シートをラミネートしてもよいが、さらに透気性を有する外装体（図示せず）に収容されることで、その風合いや使用性を高めてもよい。外装体は、好ましくは

、第一の外装シートと第二の外装シートとから構成され、第一の外装シートにより袋体20の一方の面を覆い、第二の外装シートにより袋体20の他方の面を覆って、袋体20の周縁から外方に延出する延出域において、第一の外装シートと第二の外装シートとが接合され、好ましくは密閉接合されることによって形成されていることが好ましい。これにより、外装体の内部には、袋体20を収容するための空間が形成され、この空間内に袋体20で包囲された発熱体10を収容することができる。袋体20は、外装体に対して固定された状態であってもよいし、非固定状態であってもよい。

[0069] 外装体シート、すなわち、第一の外装シート及び第二の外装シートの透気度は、第一の袋体シート20aの透気性よりも高いことを条件として、3,000秒/100mL以下に設定することが好ましく、1秒/100mL以上100秒/100mL以下に設定することがより好ましい。このような透気度とすることで、被酸化性金属21の酸化反応が良好となる上、多量の水蒸気を発生することを可能とし得る。

[0070] 外装体を構成する第一、第二の外装シートは、透気性を有していれば、例えば、不織布を始めとする各種の繊維シート等、種類は特に限定されないが、例えば、ニードルパンチ不織布、エアスルー不織布、スパンボンド不織布から選択される1種又は2種以上を用いることができる。

[0071] 温熱具100は、袋体20が透気性を有し、外装体も透気性を有することにより、被酸化性金属21の酸化反応とともに水蒸気の発生が可能な蒸気温熱具とすることができる。

[0072] 温熱具100は、外装体の外面、例えば、外装体を構成する第1の外装シート又は第2の外装シートの表面に、粘着剤が塗工されて形成された粘着層（図示せず）を有していてもよい。粘着層は、温熱具100を人体の肌や衣類等に取り付けるために用いられる。粘着層を構成する粘着剤としては、ホットメルト粘着剤を始めとする当該技術分野において、これまで用いられてきたものと同じ物を用いることができる。

[0073] 温熱具100は、使用直前まで酸素バリア性を有する包装袋（図示せず）

内に密封収容されることが好ましい。

[0074] 温熱具 100 は、人体に直接適用されるか、又は衣類に装着されて、人体の加温に好適に用いられる。人体における適用部位としては、例えば、肩、首、目、目の周囲、腰、肘、膝、大腿、下腿、腹、下腹部、手、足裏などが挙げられる。また、人体のほかに、各種の物品に適用されてその加温や保温等にも好適に用いられる。

[0075] なお、上記の発熱体 10 は、図 3 に示す以外の他の構成の温熱具や、他の用途に用いることもできる。

[0076] 上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の発熱体、製造方法、或いは用途を開示する。

[0077] < 1 > 被酸化性金属、吸水剤及び水を含む発熱層と、

水の最大保持率が 500 % 以下である繊維層と、

を含有する構造物を備え、

前記発熱層中の水の含有量は、10 質量%以上 60 質量%以下であり、

前記構造物の、以下の条件で測定される硬度が 10 g/mm 以上 200 g/mm 以下である、発熱体。

(条件)

前記構造物を一辺 2 cm の正方形の面を有するように切り出した試験片と、内径 1 cm の円筒管を用意し、前記正方形の面の中心部と、前記円筒管の中央部とが重なるようにして、前記円筒管上に前記試験片を配置する。

続いて、1 mm 径の円柱形状のプランジャーを用い、前記試験片の上部から前記円筒管の内側中心に前記プランジャーの先端を 5 cm/min の速度で下降させ、破断試験を行う。

この破断試験にて、前記試験片が破断するまでの破断応力の最大値を検出し、これを a [g] とする。

この a を前記発熱層の平均厚み b [mm] で除することで、前記硬度を求める。

[0078] < 2 > 前記繊維層は、JIS L1907 (滴下法) に準じて測定される

吸水性試験値が、好ましくは10000秒以上を示すものであり、より好ましくは13000秒以上を示すものであり、さらに好ましくは15000秒以上を示すものである、＜1＞に記載の発熱体。

＜3＞ 前記繊維層は、JIS L1907（滴下法）に準じて測定される吸水性試験値が、好ましくは30000秒以下を示すものであり、より好ましくは28000秒以下を示すものであり、さらに好ましくは25000秒以下を示すものである、＜1＞又は＜2＞に記載の発熱体。

＜4＞ 前記構造物は、前記発熱層と前記繊維層とが互いに接するように積層されてなるものである、＜1＞ないし＜3＞のいずれか一つに記載の発熱体。

＜5＞ 前記構造物において、前記発熱層と前記繊維層との界面に、前記被酸化性金属、前記吸水剤及び前記繊維層を構成する繊維材が複合された複合領域を有する、＜4＞に記載の発熱体。

＜6＞ 前記発熱層の平均厚みが、好ましくは0.1mm以上であり、より好ましくは0.3mm以上であり、さらに好ましくは0.5mm以上である、＜1＞ないし＜5＞のいずれか一つに記載の発熱体。

＜7＞ 前記発熱層の平均厚みが、好ましくは2mm以下であり、より好ましくは1.5mm以下であり、さらに好ましくは1mm以下である、＜1＞ないし＜6＞のいずれか一つに記載の発熱体。

＜8＞ 前記吸水剤が好ましくは炭素材料を含む、＜1＞ないし＜7＞のいずれか一つに記載の発熱体。

＜9＞ 前記被酸化性金属が粉末状であり、平均粒径が、好ましくは10 μ m以上であり、より好ましくは20 μ m以上である＜1＞ないし＜8＞のいずれか一つに記載の発熱体。

＜10＞ 前記被酸化性金属が粉末状であり、平均粒径が、好ましくは200 μ m以下であり、より好ましくは150 μ m以下である＜1＞ないし＜9＞のいずれか一つに記載の発熱体。

＜11＞ 前記繊維層が、好ましくは親水化処理をしていないポリエチレン

テレフタレート (Polyethylene terephthalate ; PET) 繊維、親水化処理をしていないポリエチレン (Polyethylene ; PE) 繊維、親水化処理をしていないポリプロピレン (Polypropylene ; PP) 繊維、親水化処理をしていないポリエステル (Polyester) 繊維、親水化処理をしていないナイロン (Nylon) 繊維、親水化処理をしていないアクリル (Acryl) 繊維からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の繊維を含む、＜1＞ないし＜10＞のいずれか一つに記載の発熱体。

＜12＞ 前記発熱層の質量と、前記繊維層の質量との質量比（発熱層の質量／繊維層の質量）が、好ましくは 0.5 以上であり、より好ましくは 1 以上である、＜1＞ないし＜11＞のいずれか一つに記載の発熱体。

＜13＞ 前記発熱層の質量と、前記繊維層の質量との質量比（発熱層の質量／繊維層の質量）が、好ましくは 100 以下であり、より好ましくは 40 以下であり、さらに好ましくは 30 以下である、＜1＞ないし＜12＞のいずれか一つに記載の発熱体。

＜14＞ 前記発熱層が反応促進剤を含み、前記反応促進剤の含有量が、前記被酸化性金属の含有量 100 質量部に対して、好ましくは 0.5 質量部以上であり、より好ましくは 1 質量部以上である、＜1＞ないし＜13＞のいずれか一つに記載の発熱体。

＜15＞ 前記発熱層が反応促進剤を含み、前記反応促進剤の含有量が、前記被酸化性金属の含有量 100 質量部に対して、好ましくは 10 質量部以下であり、より好ましくは 8 質量部以下であり、さらに好ましくは 7 質量部以下である、＜1＞ないし＜14＞のいずれか一つに記載の発熱体。

＜16＞ 前記発熱層中における前記吸水剤の含有量が、前記被酸化性金属の含有量 100 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上であり、より好ましくは 3 質量部以上であり、さらに好ましくは 5 質量部以上である、＜1＞ないし＜15＞のいずれか一つに記載の発熱体。

＜17＞ 前記発熱層中における前記吸水剤の含有量が、前記被酸化性金属

の含有量100質量部に対して、好ましくは40質量部以下であり、より好ましくは30質量部以下であり、さらに好ましくは25質量部以下である、 $\langle 1 \rangle$ ないし $\langle 16 \rangle$ のいずれか一つに記載の発熱体。

$\langle 18 \rangle$ 前記繊維層が、疎水性繊維を、好ましくは90質量%以上含み、より好ましくは95質量%以上含み、さらに好ましくは98質量%以上含み、殊更に好ましくは100質量%含む、 $\langle 1 \rangle$ ないし $\langle 17 \rangle$ のいずれか一つに記載の発熱体。

$\langle 19 \rangle$ 前記発熱層の中間領域において、単位面積(1cm²)あたりの被酸化性金属の質量に対する、単位面積(1cm²)あたりの繊維材の質量の比率(繊維材の質量/被酸化性金属の質量)が、好ましくは0.018以下であり、より好ましくは0.015以下であり、さらに好ましくは0.01以下であり、さらに好ましくは0.005以下であり、いっそう好ましくは0.002以下であり、殊更好ましくは実質的に0である、 $\langle 1 \rangle$ ないし $\langle 18 \rangle$ のいずれか一つに記載の発熱体。

$\langle 20 \rangle$ 前記構造物の、前記硬度が、好ましくは40g/mm以上であり、より好ましくは50g/mm以上である、 $\langle 1 \rangle$ ないし $\langle 19 \rangle$ のいずれか一つに記載の発熱体。

$\langle 21 \rangle$ 前記構造物の、前記硬度が、好ましくは150g/mm以下であり、より好ましくは120g/mm以下である、 $\langle 1 \rangle$ ないし $\langle 20 \rangle$ のいずれか一つに記載の発熱体。

$\langle 22 \rangle$ 前記発熱層中の水の含有量が、好ましくは15質量%以上であり、より好ましくは20質量%以上である、 $\langle 1 \rangle$ ないし $\langle 21 \rangle$ のいずれか一つに記載の発熱体。

$\langle 23 \rangle$ 前記発熱層中の水の含有量が、好ましくは50質量%以下であり、より好ましくは40質量%以下である、 $\langle 1 \rangle$ ないし $\langle 22 \rangle$ のいずれか一つに記載の発熱体。

$\langle 24 \rangle$ 前記繊維層の水の最大保持率が、好ましくは400%以下であり、より好ましくは300%以下であり、さらに好ましくは150%以下であ

り、殊更に好ましくは50%以下である、＜1＞ないし＜23＞のいずれか一つに記載の発熱体。

＜25＞ 前記繊維層の水の最大保持率が、5%以上であり、好ましくは10%以上である、＜1＞ないし＜24＞のいずれか一つに記載の発熱体。

＜26＞ ＜1＞ないし＜25＞のいずれか一つに記載の発熱体を備える、温熱具。

＜27＞ 被酸化性金属、吸水剤及び水を含む発熱層と、

水の最大保持率が500%以下である繊維層と、

を含有する構造物を備える発熱体の製造方法であって、

前記繊維層を準備する工程と、

被酸化性金属、吸水剤、及び水を含む発熱粉体組成物を準備する工程と、

前記繊維層の上部に、前記発熱粉体組成物を含む層を形成し、前記繊維層と前記発熱粉体組成物との積層体を得る工程と、

前記積層体を圧縮し、前記繊維層の上部に、固定化された前記発熱層を形成する工程と、

を含み、

前記発熱層中の水の含有量は、10質量%以上60質量%以下である、発熱体の製造方法。

＜28＞ 前記構造物の、以下の条件で測定される硬度が、10g/mm以上であり、好ましくは40g/mm以上であり、より好ましくは50g/mm以上であり、また、200g/mm以下であり、好ましくは150g/mm以下であり、より好ましくは120g/mm以下である、＜27＞に記載の発熱体の製造方法。

(条件)

前記構造物を一辺2cmの正方形の面を有するように切り出した試験片と、内径1cmの円筒管を用意し、前記正方形の面の中心部と、前記円筒管の中央部とが重なるようにして、前記円筒管上に前記試験片を配置する。

続いて、1mm径の円柱形状のプランジャーを用い、前記試験片の上部か

ら前記円筒管の内側中心に前記プランジャーの先端を 5 cm/min の速度で下降させ、破断試験を行う。

この破断試験にて、前記試験片が破断するまでの破断応力の最大値を検出し、これを $a\text{ [g]}$ とする。

この a を前記発熱層の平均厚み $b\text{ [mm]}$ で除することで、前記硬度を求める。

<29> 前記発熱層を形成する前記工程は、前記積層体に好ましくは 50 kg/cm^2 以上の圧力で圧縮し、より好ましくは 200 kg/cm^2 以上の圧力で圧縮することにより行われる、<27>または<28>に記載の発熱体の製造方法。

<30> 前記発熱層を形成する前記工程は、前記積層体に好ましくは 600 kg/cm^2 以下の圧力で圧縮し、より好ましくは 400 kg/cm^2 以下の圧力で圧縮することにより行われる、<27>ないし<29>のいずれか一つに記載の発熱体の製造方法。

<31> 前記吸水剤が好ましくは炭素材料を含む、<27>ないし<30>のいずれか一つに記載の発熱体の製造方法。

<32> 前記繊維層は、好ましくは親水化処理をしていないポリエチレンテレフタレート (Polyethylene terephthalate; PET) 繊維、親水化処理をしていないポリエチレン (Polyethylene; PE) 繊維、親水化処理をしていないポリプロピレン (Polypropylene; PP) 繊維、親水化処理をしていないポリエステル (Polyester) 繊維、親水化処理をしていないナイロン (Nylon) 繊維、親水化処理をしていないアクリル (Acryl) 繊維からなる群から選ばれる1種又は2種以上の繊維を含む、<27>ないし<31>のいずれか一つに記載の発熱体の製造方法。

<33> 前記繊維層は、JIS L1907 (滴下法) に準じて測定される吸水性試験値が、好ましくは10000秒以上を示すものであり、より好ましくは13000秒以上を示すものであり、さらに好ましくは15000

秒以上を示すものである、＜27＞ないし＜32＞のいずれか一つに記載の発熱体の製造方法。

＜34＞ 前記繊維層の、JIS L1907（滴下法）に準じて測定される吸水性試験値が、好ましくは3000秒以下を示し、より好ましくは2800秒以下を示し、さらに好ましくは2500秒以下を示す、＜27＞ないし＜33＞のいずれか一つに記載の発熱体の製造方法。

＜35＞ 前記発熱層が反応促進剤を含み、前記反応促進剤の含有量が、前記被酸化性金属の含有量100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上であり、より好ましくは1質量部以上である、＜27＞ないし＜34＞のいずれか一つに記載の発熱体の製造方法。

＜36＞ 前記発熱層が反応促進剤を含み、前記反応促進剤の含有量が、好ましくは10質量部以下であり、より好ましくは8質量部以下であり、さらに好ましくは7質量部以下である、＜27＞ないし＜35＞のいずれか一つに記載の発熱体の製造方法。

＜37＞ 前記繊維層が、疎水性繊維を、好ましくは90質量%以上含み、より好ましくは95質量%以上含み、さらに好ましくは98質量%以上含み、殊更に好ましくは100質量%含む、＜27＞ないし＜36＞のいずれか一つに記載の発熱体の製造方法。

＜38＞ 前記発熱層の中間領域において、単位面積（ 1 cm^2 ）あたりの被酸化性金属の質量に対する、単位面積（ 1 cm^2 ）あたりの繊維材の質量の比率（繊維材の質量／被酸化性金属の質量）が、好ましくは0.018以下であり、より好ましくは0.015以下であり、さらに好ましくは0.01以下であり、さらに好ましくは0.005以下であり、いっそう好ましくは0.002以下であり、殊更好ましくは実質的に0である、＜27＞ないし＜37＞のいずれか一つに記載の発熱体の製造方法。

＜39＞ 前記発熱層中の水の含有量が、好ましくは15質量%以上であり、より好ましくは20質量%以上である、＜27＞ないし＜38＞のいずれか一つに記載の発熱体の製造方法。

<40> 前記発熱層中の水の含有量が、好ましくは50質量%以下であり、より好ましくは40質量%以下である、<27>ないし<39>のいずれか一つに記載の発熱体の製造方法。

<41> 前記繊維層の水の最大保持率が、好ましくは400%以下であり、より好ましくは300%以下であり、さらに好ましくは150%以下であり、殊更に好ましくは50%以下である、<27>ないし<40>のいずれか一つに記載の発熱体の製造方法。

<42> 前記繊維層の水の最大保持率が、5%以上であり、好ましくは10%以上である、<27>ないし<41>のいずれか一つに記載の発熱体の製造方法。

[0079] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することができる。

実施例

[0080] (実施例1～8、比較例1～6)

図1で示される構造の発熱体を以下の手順に従って作製した。

[0081] [発熱粉体組成物の調製]

鉄粉、活性炭、5%食塩水を用意し、表1に示した配合比率にて、窒素雰囲気下、20mLのバイアル瓶の中で混合することで発熱粉体組成物を調製した。

なお、表1には5cm×5cmのシートに展開した際における各組成の質量を記載している。

また、鉄粉、活性炭の種類、製品名及び製造元は以下の通りである。また、5%食塩水は、大塚化学株式会社製局方塩化ナトリウム（塩化ナトリウム）を5質量%となるように水道水で溶解し作製した。

・鉄粉：（鉄粉RKH、DOWA I P C R E A T I O N株式会社製）平均粒径45μm

・活性炭：（カルボラフィン、日本エンバイロケミカルズ株式会社製）平均粒径40μm

[0082] [発熱体及び温熱具の作製]

繊維層として表 1 に示す不織布を用意し、5 cm×5 cmのシートを作製した。これに対し、表 1 に記載された発熱粉体組成物を散布し、また、表 1 に記載された圧力にて圧縮することにより積層された構造物の作製を試みた。なお、比較例 1、2 においては、上記のような圧縮工程は行わなかった。

なお、不織布繊維素材としては、実施例 1～8 及び比較例 1～4 においては PP（ポリプロピレン）含有量 100 質量%の繊維、比較例 5 においてはレーヨン含有量 100 質量%の繊維、比較例 6 においてはセルロース含有量 100 質量%の繊維を用いた。

なお、この不織布繊維素材について、前述の方法に従い測定された水の最大保持率と、吸水性試験の測定値を表 1 に示している。

このようにして得られた繊維層と発熱層とから形成される構造物（発熱体）について、一方の面が透気度 2500 秒/100 mL の透気性シート（第一の袋体シート）、他方の面が非透気性シート（第二の袋体シート）からなり、内部空間が 6 cm×6 cm となるように周囲をシールした袋体の内部に、第一の袋体シートと発熱層とが接するように収容し、温熱具を作製した。

なお、以上の操作は窒素雰囲気下にて行った。

[0083] [評価]

以上のようにして得られた発熱体については、以下に従い、物性の測定と評価を行っている。

[0084] (構造物の硬度)

前記温熱具の作製過程で得られた構造物について、以下に示す方法にて構造物の破断応力の最大値と、発熱層の平均厚みとを測定し、これらから構造物の硬度を算出した。表 1 には、測定された破断応力の最大値、発熱層の平均厚み、また、これらから算出される構造物の硬度を示した。

なお、比較例 1、2 においては、圧縮工程を実施していないことから発熱層としての硬度が測定できるものでなく、比較例 3、4 においては、圧縮工程を行っても粉体の形状を保ったままであったので、上記のような硬度の測

定は行っていない。

[0085] (構造物の破断応力の最大値の測定)

各実施例および比較例 5、6 における温熱具の作製過程で得られた構造物を一辺 2 c m の正方形の面を有するように切り出して試験片を作製した。ついで、株式会社レオテック製 F U D O H レオメーター R T C - 3 0 1 0 D - C W を用い、1 m m 径の円柱形のプランジャーを用い、上記の試験片の上部からプランジャーの先端を 5 c m / m i n の速度で下降させ、破断試験を行った。

この測定に際しては、内径 1 c m の円筒管を用意し、試験片の正方形の面の中心部と、円筒管の中央部とが重なるようにして、円筒管上に試験片を配置し、前記プランジャーを円筒管の内側中心に降下させた。

この破断試験にて、試験片が破断するまでの破断応力の最大値を検出した。

[0086] (発熱層の平均厚み)

発熱層の平均厚みは、J I S 7 5 0 7 のノギスを使用し、2 5 ° C、5 0 ± 5 % R H の環境下にて、発熱体を 1 c m × 1 c m の大きさに切断し、発熱体から繊維層を除去した後、発熱層をジョウにより厚み方向に挟み、圧力 1 . 0 N にて測定した。

[0087] (構造物の硬度)

前述の構造物の破断応力の最大値の測定値を、発熱層の平均厚みで除することで、構造物の硬度を算出した。

[0088] (密着性試験)

発熱層と繊維層との密着性を調べるために、下記に従った評価を行った。表 1 には、各評価でこぼれ落ちた粉体組成物の量を示した。これらは窒素雰囲気下にて行った。

密着性試験 1 : 温熱具を地面に垂直に設置した際に、粉体組成物がこぼれ落ちた量を、袋体を開けて測定した。

密着性試験 2 : 温熱具を地面から 1 0 c m の高さに設置し、垂直に 1 0 回落

下させた後に袋体を開け、粉体組成物がこぼれ落ちた量を測定した。

[0089] (発熱体の発熱温度)

前記「密着性試験 2」を行った後の温熱具について、温度計としてグラム株式会社製、温度計 L T 8 A を用い、空気雰囲気下にて、発熱層の上部の発熱温度と、発熱層の下部の発熱温度を測定した。

具体的には、発熱体を地面に垂直に設置し、発熱層の中心より 1 c m 上部、及び 1 c m 下部に当たる部分の第一の袋体シートの表面温度を測定した。
なお、ここでの「発熱温度」は最高到達温度である。

測定結果は表 1 に示した。

[0090]

[表1]

表 1	発熱体の形態	実施例						比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6
		圧着粉体	圧着粉体	圧着粉体	圧着粉体	圧着粉体	圧着粉体	圧着粉体	圧着粉体	粉体	粉体	圧着粉体	圧着粉体	圧着粉体	圧着粉体
発熱体の構成	鉄粉 (g/セル)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	3.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	活性炭 (g/セル)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.6	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	5%NaCl (g/セル)	0.4	1.0	0.2	0.4	0.4	0.8	1.2	0.4	0.4	0.4	0.7	0.1	0.4	0.4
	発熱粉体組成物小計 (g/セル)	1.6	2.2	1.4	1.6	1.6	3.2	4.8	1.6	1.6	1.6	1.9	1.3	1.6	1.6
	鉄粉の坪量 (g/m ²)	400	400	400	400	400	800	1200	400	400	400	400	400	400	400
発熱体の構成	活性炭の坪量 (g/m ²)	80	80	80	80	80	160	240	80	80	80	80	80	80	80
	NaCl質量部 (対鉄粉100質量部)	2	5	1	2	2	2	2	2	2	3.5	0.5	2	2	2
	発熱粉体組成物中の水分量 (質量%)	23.8	43.2	13.6	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	35.0	7.3	23.8	23.8	23.8
	不織布繊維素材	126.2	126.2	126.2	345.9	17.6	126.2	126.2	126.2	126.2	126.2	126.2	126.2	1481.3	864.7
	繊維層	19800	19800	19800	14400	21600	19800	19800	19800	19800	19800	19800	19800	0	7.5
製造物性	坪量 (g/m ²)	0.12	0.12	0.12	0.02	1.2	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.2	0.12
	発熱層/繊維層 (質量比)	13.3	18.3	11.7	80.0	1.3	26.7	40.0	13.3	13.3	15.8	10.8	13.3	8.0	13.3
	圧縮圧力 (kg/cm ²)	250	250	250	250	250	250	250	50	-	-	250	10	250	250
	構造物の破断応力の最大値 (g)	50	30	50	50	50	120	170	33	-	-	-	-	3	4
	発熱層の厚み (mm)	0.8	0.7	0.6	0.6	0.6	1.0	1.8	0.7	-	-	-	-	0.6	0.6
評価	構造物の硬度 (g/mm)	67	43	83	83	79	118	93	44	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	5	7
	密着性試験 1 (g)	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0.95	0.94	0.95	0.72	0	0
	密着性試験 2 (g)	0	0	0.02	0.10	0	0	0.02	0.01	0.96	0.98	0.97	0.96	0.36	0.51
	上部発熱温度 (℃)	41.0	40.2	43.0	42.5	41.6	43.5	46.3	41.2	29.7	28.0	29.3	29.3	38.6	34.6
	下部発熱温度 (℃)	40.8	39.8	41.8	43.0	42.5	43.7	48.4	40.8	43.5	42.3	45.4	43.3	43.3	45.1

[0091] 表 1 にも示されるように、各実施例においては、構造物として特定の硬度を有する発熱体を備えているため、この発熱層全域にわたり、発熱温度の偏りが生じることが抑制された。

これに対し、比較例 1 ～ 6 においては、発熱層中で発熱粉体に偏りが生じており、発熱温度の偏りが観察された。

[0092] この出願は、2015 年 2 月 6 日に提出された日本出願特願 2015-022720 号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

[請求項1]

被酸化性金属、吸水剤及び水を含む発熱層と、
水の最大保持率が500%以下である繊維層と、
を含有する構造物を備え、
前記発熱層中の水の含有量は、10質量%以上60質量%以下であり、
前記構造物の、以下の条件で測定される硬度が10g/mm以上200g/mm以下である、発熱体。
(条件)

前記構造物を一辺2cmの正方形の面を有するように切り出した試験片と、内径1cmの円筒管を用意し、前記正方形の面の中心部と、前記円筒管の中央部とが重なるようにして、前記円筒管上に前記試験片を配置する。

続いて、1mm径の円柱形状のプランジャーを用い、前記試験片の上部から前記円筒管の内側中心に前記プランジャーの先端を5cm/minの速度で下降させ、破断試験を行う。

この破断試験にて、前記試験片が破断するまでの破断応力の最大値を検出し、これをa[g]とする。

このaを前記発熱層の平均厚みb[mm]で除することで、前記硬度を求める。

[請求項2]

前記繊維層は、JIS L1907(滴下法)に準じて測定される吸水性試験値が10000秒以上を示すものである、請求項1に記載の発熱体。

[請求項3]

前記構造物は、前記発熱層と前記繊維層とが互いに接するように積層されてなるものである、請求項1または2に記載の発熱体。

[請求項4]

前記構造物において、前記発熱層と前記繊維層との界面に、前記被酸化性金属、前記吸水剤及び前記繊維層を構成する繊維材が複合された複合領域を有する、請求項3に記載の発熱体。

[請求項5] 前記発熱層の平均厚みが0.1 mm以上2 mm以下である、請求項1ないし4のいずれか一項に記載の発熱体。

[請求項6] 被酸化性金属、吸水剤及び水を含む発熱層と、
水の最大保持率が500%以下である繊維層と、
を含有する構造物を備える発熱体の製造方法であって、
前記繊維層を準備する工程と、
被酸化性金属、吸水剤、及び水を含む発熱粉体組成物を準備する工程と、

前記繊維層の上部に、前記発熱粉体組成物を含む層を形成し、前記繊維層と前記発熱粉体組成物との積層体を得る工程と、

前記積層体を圧縮し、前記繊維層の上部に、固定化された前記発熱層を形成する工程と、
を含み、

前記発熱層中の水の含有量は、10質量%以上60質量%以下である、発熱体の製造方法。

[請求項7] 前記構造物の、以下の条件で測定される硬度が10 g/mm以上200 g/mm以下である、請求項6に記載の発熱体の製造方法。

(条件)

前記構造物を一辺2 cmの正方形の面を有するように切り出した試験片と、内径1 cmの円筒管を用意し、前記正方形の面の中心部と、前記円筒管の中央部とが重なるようにして、前記円筒管上に前記試験片を配置する。

続いて、1 mm径の円柱形状のプランジャーを用い、前記試験片の上部から前記円筒管の内側中心に前記プランジャーの先端を5 cm/minの速度で下降させ、破断試験を行う。

この破断試験にて、前記試験片が破断するまでの破断応力の最大値を検出し、これをa [g]とする。

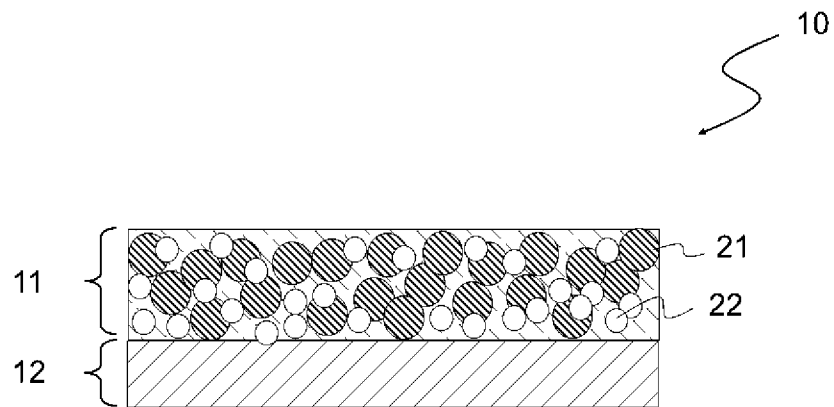
このaを前記発熱層の平均厚みb [mm]で除することで、前記硬

度を求める。

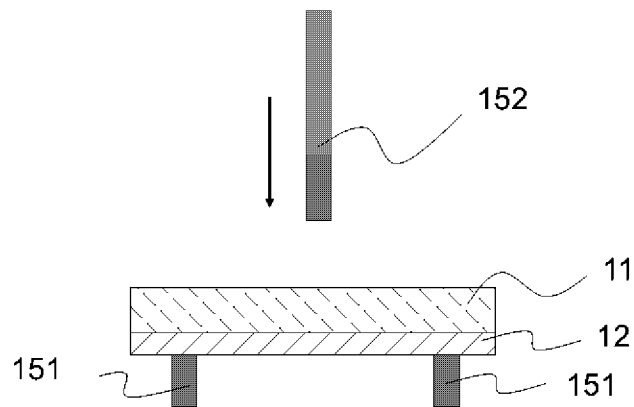
[請求項8] 前記発熱層を形成する前記工程は、前記積層体に 50 kg/cm^2 以上 600 kg/cm^2 以下の圧力で圧縮することにより行われる、請求項 6 または 7 に記載の発熱体の製造方法。

[請求項9] 請求項 1 ないし 5 のいずれか一項に記載の発熱体を備える、温熱具。
。

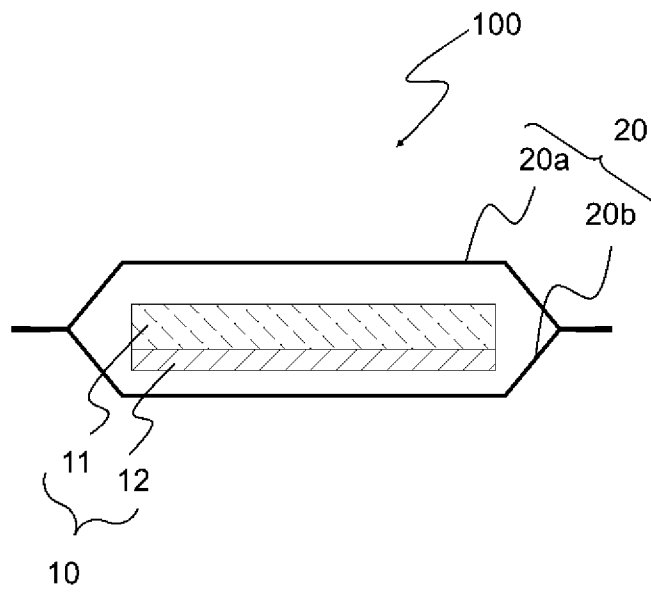
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052964

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61F7/03(2006.01)i, C09K5/18(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)

A61F7/03, B32B5/02, C09K5/18

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 A	JP 2013-146555 A (Kao Corp.), 01 August 2013 (01.08.2013), entire text; all drawings & US 2014/0373828 A1 & WO 2013/094745 A1 & EP 2796118 A1	6 1-5, 7-9
A	JP 8-127532 A (Takeshi ATAI), 21 May 1996 (21.05.1996), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 8-319477 A (Akio USUI), 03 December 1996 (03.12.1996), entire text; all drawings (Family: none)	1-9

☐ 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
18 February 2016 (18.02.16)

Date of mailing of the international search report
15 March 2016 (15.03.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. A61F7/03(2006.01)i, C09K5/18(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（IPC））

Int.Cl. A61F7/03, B32B5/02, C09K5/18

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 A	JP 2013-146555 A（花王株式会社）2013.08.01, 全文、全図 & US 2014/0373828 A1 & WO 2013/094745 A1 & EP 2796118 A1	6 1-5, 7-9
A	JP 8-127532 A（直 武司）1996.05.21, 全文、全図（ファミリーなし）	1-9
A	JP 8-319477 A（臼井 照男）1996.12.03, 全文、全図（ファミリーなし）	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.02.2016

国際調査報告の発送日

15.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

山口 賢一

3E

3511

電話番号 03-3581-1101 内線 3346