

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年1月19日 (19.01.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/006658 A1

- (51) 国際特許分類⁷: A61F 7/08, C09K 5/16
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/013011
- (22) 国際出願日: 2005年7月14日 (14.07.2005)
- (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2004-207839 2004年7月14日 (14.07.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): マイコール・プロダクツ株式会社 (MYCOAL PRODUCTS CORPORATION) [JP/JP]; 〒3280067 栃木県栃木市皆川城内町388番地 Tochigi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 百々 寿浩 (DODO, Toshihiro) [JP/JP]; 〒3280067 栃木県栃木市皆川城内

町388番地 マイコール・プロダクツ株式会社内 Tochigi (JP). 木村 久雄 (KIMURA, Hisao) [JP/JP]; 〒3280067 栃木県栃木市皆川城内町388番地 マイコール・プロダクツ株式会社内 Tochigi (JP). 相田 道雄 (AIDA, Michio) [JP/JP]; 〒3280067 栃木県栃木市皆川城内町388番地 マイコール・プロダクツ株式会社内 Tochigi (JP).

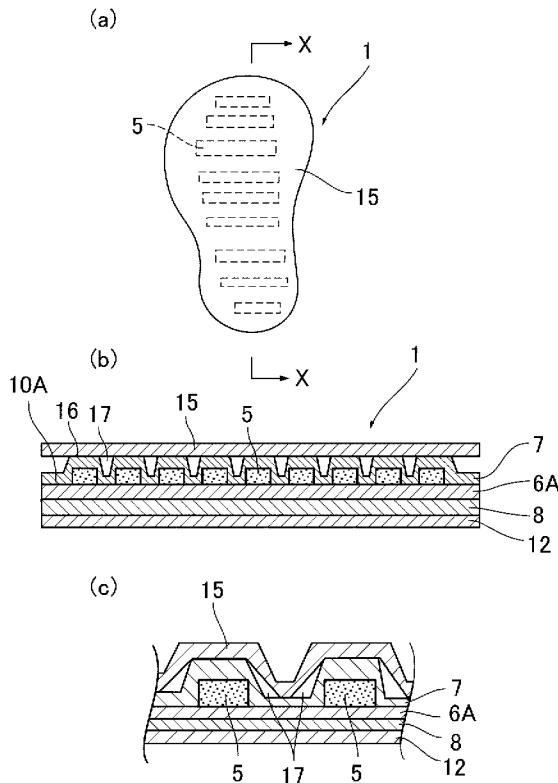
(74) 代理人: 清水 善廣, 外 (SHIMIZU, Yoshihiro et al.); 〒1690075 東京都新宿区高田馬場2丁目14番4号 八城ビル3階 Tokyo (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,

[続葉有]

(54) Title: HEATING ELEMENT FOR FOOT WARMING AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 足温用発熱体及び足温用発熱体の製造方法



(57) Abstract: Using an exothermic composition that excels in shape retention and is capable of heat generation without dehydration or otherwise water removal and water absorption by base material after molding, there is provided a heating element for foot warming that excels in shape retention and is capable of heat generation for a long time. There is provided a process characterized in that an exothermic composition molding consisting of an exothermic composition comprising an exothermic substance, a carbon component, a reaction accelerator and water as indispensable components and exhibiting a mobile water value, indicating the amount of excess water, of 0.01 to 20, wherein the water does not function as a barrier layer and wherein an exothermic reaction is induced by contact with air, is superimposed on a base material; the exothermic composition molding is covered with a covering material; and the periphery of the exothermic composition molding is sealed, so that the exothermic composition molding exhibits a shape retention degree of ≥ 70 and that at least part of the base material or covering material has air permeability.

(57) 要約: 形状維持性に優れ、且つ、成形後に基材による吸水や脱水等の水分除去なしに発熱可能とした発熱組成物を使用し、形状維持性に優れた、長時間発熱することができる足温用発熱体を提供する。発熱物質、炭素成分、反応促進剤及び水を必須成分とし、余剰水量を示す易動水値が0.01~20であり、発熱組成物中の水分がバリア層として機能せず、空気と接触して、発熱反応を起こす発熱

組成物からなる発熱組成物成形体を基材上に積層し、その上に被覆材を被せ、前記発熱組成物成形体の周縁部をシールし、前記発熱組成物成形体が70以上の形状維持度を有し、前記基材又は被覆材の少なくとも一部が通気性を有することを特徴とする。

WO 2006/006658 A1



SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

(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, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

足温用発熱体及び足温用発熱体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、足に熱を供給するための足温用発熱体及び足温用発熱体の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、鉄粉等の金属粉を主成分とする粉体状やペースト状等の発熱体組成物を利用し、空気中の酸素との反応熱を利用した発熱体を靴やスリッパ等の履物に適用して足を暖めるようにすることが提案されている。

例えば、特許文献1には靴の中敷に発熱体の収容部を形成し、この収容部に通気性袋内に収容された発熱体を設けることが提案されている。

更に、特許文献2には足の部分的形状に即応した形状を有する扁平状通気性袋体に発熱剤を収容し、前記通気性袋体の片面に非転着性粘着剤層を設け、前記非転着性粘着剤層により足の表面に接着するようにした靴などの足用発熱体が提案されている。

特許文献3において、発熱組成物を接着剤で固定する方法が提案されている。

特許文献4において、増粘剤を含有させた、粘稠なクリーム状の発熱組成物をスクリーン印刷等の印刷の手法で、フィルム又はシート状の吸水性基材に積層し、被覆材で被覆し、基材と被覆材の周縁部とを全周にわたってホットメルト系粘着剤による圧力シール(粘着シール)によって封着する方法が採用されている。

[0003] 成形性、形状維持性のない粉体状発熱組成物を使用し、充填方式で、ヒートシール封入による足温用発熱体は高速生産が難しく、使用時に発熱組成物の収納袋内での移動が起こり、発熱体自体が変形し、使用感が著しく悪かった。一方、吸水性基材を必要とするペースト状発熱組成物を使用し、印刷方式で、粘着シール封入による足温用発熱体は高速で生産ができ、使用時に発熱組成物が収納袋内で移動せず、発熱体自体が変形しない特徴を有するが、発熱時間が短く、吸水性基材の変形が起こり機械的強度に問題があり、実用品としては、問題があった。高速で生産ができ

、発熱時間が長く、使用時に発熱組成物が収納袋内で移動せず、発熱体自体が変形せず、機械的強度が強く、使用感のよい足温用発熱体は存在しなかった。

即ち、従来の粉体状発熱組成物からなる足温用発熱体においては、足温用発熱体全体が分厚く、触感がゴワゴワして風合いが悪い上、柔軟性が低下して体表面の複雑な凹凸や曲率が小さい曲面になじみ難くなり、また、伸長性又は収縮性が低下して身体の動作に伴って発熱組成物が移動したり、発熱体が変形するため、発熱体の表面への追従性が悪く、使用感が著しく悪くなるなどの問題があった。

[0004] 従来の粉体状発熱組成物からなる足温用発熱体においては、大まかな曲面形状しかできず、靴の種類によっては曲面が合わず、反り返りが部分的に起こり、足を圧迫し、足痛が起こるなど、使用できる靴が制限され、大きな不満が感じられていた。

従来の粉体状発熱組成物からなる足温用発熱体においては、発熱組成物には水分によって湿潤性を与えられているが、水分の配合率が発熱反応に好適な程度と低いので、粉末状で流動性に乏しく、基材上の所定範囲内に均等に分布させることが著しく困難で、足温用発熱体の内部で発熱組成物の厚みが一定せず、使用中、発熱組成物が内袋内で移動したり、発熱体はずれ、折れたりして、偏りが生じ、足温用発熱体の内部で発熱組成物の厚みが一定せず、身体に固定して使用する場合、発熱温度分布が一定しないため同じところに固定して使用すると火傷の原因になったり、皮膚に強い刺激を感じたり、発赤、発疹、かぶれ等の皮膚障害が発生する場合がある等、重大な課題が発生していた。

粉体状発熱組成物を接着剤で固定する方法では、実際の製造において、粉体状発熱組成物を袋材の内側に接着することは不可能に近く、たとえできたとしても接着強度は弱く完全な固定が不可能で使用中に剥離を生じたり、柔軟性に乏しい板状のものになり、使用感が悪くなったり、温度ムラやバラツキの原因となり、実用性に欠ける。

[0005] 一方、増粘剤を使用した粘稠なペースト状或いはクリーム状の発熱組成物の場合は、成形性はよく、厚みの均一性を保つことはできるが、余剰水の排水が不十分であるほか、増粘剤や結合剤の影響で、所望の発熱量や発熱時間が得られず、大型化や長時間の発熱ができず、実用性が限られていた。

また、余剰水を発熱組成物積層体外に排出するため、基材の一部である紙類によりその余剰水を吸水していたが紙類が水を含むと機械的度が極端におち、使用時に剥離を起こし、発熱組成物積層体の一部が漏れだし、靴下等を汚す等問題があった。

また、基材等に吸水させるため、ヒートシールの代わりに粘着剤層を用いて、発熱組成物積層体の周辺部を圧着シールしていたが、これもシール力が弱く、特に基材等に水分が吸収されると密着力が弱まり、使用時に剥離を起こし、発熱組成物積層体の一部が漏れだし、靴下等を汚す等問題があった。

また、基材を間欠的に移動させ、基材の停止中に発熱組成物を投下する方法では、基材の停止、起動を頻繁に繰り返すので、製造速度が遅くなるという問題があった。

基材を一定速度で移動させると共に、発熱組成物を投下する投下口を基材と同速度で移動させながら基材上に発熱組成物を投下する方法では、基材の停止、起動がほとんど繰り返されないので、製造速度を高めることができるが、発熱組成物を投下する投下口を基材と同速度で移動させるために複雑な機構が必要になる上、発熱組成物が粉体と水分とを含んだ流動性に乏しいものであるから、その機構を移動させる速度に大きな限界が生じるという問題があった。

従来の粉体状発熱組成物は、水分によって湿潤性が与えられているが、水分の配合率が発熱反応に適した量しか配合されていないから、流動性が極めて乏しく、これを単に投下することにより基材上の所定範囲内に均等に分布させることが著しく困難であった。

このため、被覆材を被せてシールをする際に、ローラなどによって発熱組成物の分布をある程度、均等化させているが、粉体状発熱組成物の性状から袋材の送り元方向に発熱組成物の分布が偏る傾向があった。

また、半捏状発熱組成物では結合剤を含む成分を適正な配合比ですべて配合した発熱組成物であり、打錠工程を入れなければならず、工程が煩雑になっていた。

また、粘性のないスラリー状の発熱組成物は形状が維持できず、定形形状が成型できず、抄紙等の煩雑な工程を経て成形することになる。

また、発熱組成物中の水分をやや多くし、紙等の吸水材をその構造の一部に持つ基材に水を吸わせて発熱させる方法の場合、水を吸った基材の機械的強度が落ち、使用時、紙が剥がれる等の問題が生じる。

成形性、形状維持性、長期発熱時間が可能な発熱特性を併せ持つ発熱組成物及びそれを用いた発熱体、並びにそれらの簡単な製造方法が待たれていた。

[0006] 特許文献1:実開昭61-8013号公報

特許文献2:特開平2-172460号公報

特許文献3:特開昭62-347号公報

特許文献4:特開平9-276317号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、形状維持性に優れ、且つ、成形後に基材による吸水や脱水等の水分除去なしに発熱可能とした発熱組成物を使用し、形状維持性に優れた、長時間発熱することができる足温用発熱体を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の足温用発熱体は、請求項1に記載の通り、発熱物質、炭素成分、反応促進剤及び水を必須成分とし、余剰水量を示す易動水値が0.01~20であり、発熱組成物中の水分がバリア層として機能せず、空気と接触して、発熱反応を起こす発熱組成物からなる発熱組成物成形体を基材上に積層し、その上に被覆材を被せ、前記発熱組成物成形体の周縁部をシールし、前記発熱組成物成形体が70以上の形状維持度を有し、前記基材又は被覆材の少なくとも一部が通気性を有することを特徴とする。

また、請求項2に記載の足温用発熱体は、請求項1に記載の足温用発熱体において、前記発熱組成物が少なくとも鉄粉、炭素成分、反応促進剤及び水を必須成分とした発熱混合物を、酸化性ガスによる接触処理をした成分を含有することを特徴とする。

また、請求項3に記載の足温用発熱体は、請求項1に記載の足温用発熱体において、前記鉄粉が、少なくとも表面の一部が鉄酸化物皮膜で覆われ、前記鉄酸化物皮

膜の厚さが3nm以上であり、且つ、少なくとも前記鉄粉の中心部領域及び前記鉄酸化皮膜の下の領域から選ばれた少なくとも1領域において酸素を含まない鉄成分の領域を有する活性鉄粉を、20～100%含有することを特徴とする。

また、請求項4に記載の足温用発熱体は、請求項1に記載の足温用発熱体において、前記鉄粉が、少なくとも表面の一部がウスタイト皮膜で覆われ、鉄とのX線ピーク強度比で、ウスタイト量が2～50重量%である活性鉄粉を、20～100重量%含有することを特徴とする。

また、請求項5に記載の足温用発熱体は、請求項1に記載の足温用発熱体において、前記足温用発熱体において、前記発熱組成物成形体が圧縮されていることを特徴とする。

また、請求項6に記載の足温用発熱体は、請求項1に記載の足温用発熱体において、前記基材、前記被覆材又は前記発熱組成物成形体の接着のために、通気性粘着層を設けたことを特徴とする。

また、請求項7に記載の足温用発熱体は、請求項1に記載の足温用発熱体において、前記シールが、ヒートシールであることを特徴とする。

また、請求項8に記載の足温用発熱体は、請求項7に記載の足温用発熱体において、前記ヒートシールは、仮着後にヒートシールすることにより形成され、ヒートシール部には粘着層を構成する粘着剤成分とヒートシール層を構成するヒートシール材の成分とが共存することを特徴とする。

また、請求項9に記載の足温用発熱体は、請求項1に記載の足温用発熱体において、前記発熱組成物が、保水剤、吸水性ポリマー、pH調整剤、水素発生抑制剤、骨材、繊維状物、機能性物質、界面活性剤、有機ケイ素化合物、焦電物質、保湿剤、肥料成分、疎水性高分子化合物、発熱助剤、鉄以外の金属、酸化鉄以外の金属酸化物、酸性物質又はこれらの混合物からなる付加的な成分から選ばれた少なくとも1種を含有することを特徴とする。

また、請求項10に記載の足温用発熱体は、請求項1に記載の足温用発熱体において、前記足温用発熱体の一部に芯材を設けたことを特徴とする。

また、請求項11に記載の足温用発熱体は、請求項1に記載の足温用発熱体にお

いて、前記基材、前記被覆材、前記芯材又は前記発熱組成物成形体が圧縮加工されていることを特徴とする。

また、請求項12に記載の足温用発熱体は、請求項1に記載の足温用発熱体において、前記足温用発熱体が、足の所定部位の形状に対応して形成されていることを特徴とする。

また、請求項13に記載の足温用発熱体は、請求項1に記載の足温用発熱体において、複数の前記発熱組成物成形体を、前記シールが形成された区分け部により区分けし、複数の前記区分発熱部を配置したことを特徴とする。

また、請求項14に記載の足温用発熱体は、請求項1に記載の足温用発熱体において、前記区分発熱部と前記区分け部において高低差があり、前記区分発熱部と前記区分け部を通気調整材で覆い、前記通気調整材の両端部側から空気を取り入れるようにしたことを特徴とする。

また、請求項15に記載の足温用発熱体は、請求項14に記載の足温用発熱体において、前記通気調整材が、非通気性素材であることを特徴とする。

また、請求項16に記載の足温用発熱体は、請求項1に記載の足温用発熱体において、前記基材又は前記被覆材の露出面の少なくとも一部に、固定手段を設けたことを特徴とする。

また、請求項17に記載の足温用発熱体は、請求項1に記載の足温用発熱体において、前記前記固定手段は、粘着剤層であり、前記粘着剤層が保水剤、吸水性ポリマー、pH調整剤、界面活性剤、有機ケイ素化合物、疎水性高分子化合物、焦電物質、酸化防止剤、骨材、繊維状物、保湿剤、機能性物質又はこれらの混合物からなる付加的な成分から選ばれた少なくとも1種を含有することを特徴とする。

本発明の足温用発熱体の製造方法は、請求項18に記載の通り、請求項1に記載の足温用発熱体の製造方法であって、その製造工程が第1工程、第2工程、第3工程、第4工程の工程を順次行うことを基本工程とし、必要に応じて、下記の第1工程、第2工程(第2A工程、第2B工程、第2C工程、第2D工程)、第3工程(第3A工程、第3B工程、第3C工程)、第4工程(第4A工程)、第5工程、第6工程(第6A工程、第6B工程)、第7工程(第7A工程)、第8工程、第9工程、第10工程から選ばれた工程

を重複も含め、基本工程に任意に介在させることを特徴とする足温用発熱体の製造方法。

第1工程:発熱組成物の製造工程

第2工程:成形工程(基材、磁石)第2A工程:型通し成形工程(抜き型、擦り切り板)

第2B工程:鋳込み成形工程(鋳込み型、擦り切り板)第2C工程:押し込み成形工程(抜き型、押し込み板)第2D工程:型内圧縮工程

第3工程:発熱組成物等への積層、散布、塗布工程第3A工程:通気性粘着性ポリマーの設置工程第3B工程:基材等への積層、散布、塗布工程第3C工程:発熱組成物の表面処理工程

第4工程:被覆工程(被覆材)第4A工程:被覆工程(敷材)

第5工程:加圧工程

第6工程:シール工程第6A工程:仮着・ヒートシール工程第6B工程:開着工程

第7工程:滑り止め層設置工程第7A工程:通気調整材設置工程

第8工程:発熱体打ち抜き工程

第9工程:非通気性収納袋への足温用発熱体の収納工程

第10工程:外袋打ち抜き工程

発明の効果

[0009] 以上に説明したように、本発明の足温用発熱体は、以下の効果がある。

- 1) 足温用発熱体が超薄形に形成されることと芯材を使用することにより発熱性成形物の形状維持度が70以上あるので、減圧による形状維持をとる必要がないので、多孔質フィルム、穿孔フィルム等何れのフィルムも使用でき、通気性部の通気孔の選択幅が格段に広がり、発熱特性をよりきめ細かに設計でき、発熱組成物の偏在による異常高温点乃至異常高温部が生じることが確実に防止され、低温火傷の発生を確実に防止でき、使用時の安全性が一層高められ、より快適な足温が可能になる。
- 2) 非吸水性包材を使用しヒートシールにて発熱組成物積層体を封入しているため、包材の機械的強度が劣化せず、使用中・後において発熱組成物の漏れによる汚れが発生しない。
- 3) 足温用発熱体の使用に際して保存用気密性袋を破ることにより直ちに発熱が開

始され、速やかに所要の発熱温度が得られ、長時間にわたって所要の発熱温度を保持できる。

4) 形状が多種できるので、足の湾曲部や屈曲部等、任意の部位の複雑な凹凸形状に対する馴染性の高く、足の任意の部位に対応でき、加温が必要な足の任意の部位を効果的に加温することができる結果、優れた採暖効果が得られる。

5) 基材又は被覆材の少なくとも1種の一部に芯材を設けることにより使用前・中・後にわたり、より形状が安定化され、且つ、使用中の発熱組成物積層体がより安定化されるので使用感が優れる。

6) 基材又は被覆材において、その何れか一方の露出面に粘着剤層又は滑り止め層が形成されており、簡単に足温用発熱体を足の任意の部位に固定したり、履き物の中での足温用発熱体自身の移動するのを防ぐことができ、長時間にわたって所望の場所を適温に保持できる。

7) 積層法による成形できるので、従来の粉末状の発熱組成物に比べて、流動性が著しく高く、例えば、毎分50m以上という高速で送られる基材の上に型通し成形、印刷或いはコーティングによって連続して正確に所定の範囲に、均一に、かつ、非常に薄く積層することができる。

8) 高速製造を行うに当り、基材の供給装置、非粘稠性発熱組成物の型通し成形法等による積層装置、被覆材の積層装置、得られた積層体を足の任意の部位を覆う形状に打ち抜く足温用発熱体の打抜装置などの成形装置、足温用発熱体を気密性袋に封入する包装装置などを同調させるには運転速度を同調させるという調整をすればよく、簡単な装置構成で、高速連続運転による製造ができる。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明の足温用発熱体は、発熱物質、炭素成分、反応促進剤及び水を必須成分とし、余剰水量を示す易動水値が0.01~20であり、発熱組成物中の水分がバリア層として機能せず、空気と接触して、発熱反応を起こす発熱組成物からなる発熱組成物成形体を基材上に積層し、その上に被覆材を被せ、前記発熱組成物成形体の周縁部をシールし、前記発熱組成物成形体が70以上の形状維持度を有し、前記基材又は被覆材の少なくとも一部が通気性を有する足温用発熱体で、足温用発熱体

が超薄形に形成されることと芯材を使用することにより発熱性成形物の形状維持度が70以上あるので、減圧による形状維持をとる必要がないので、多孔質フィルム、穿孔フィルム等何れのフィルムが使用でき、通気性部の通気孔の選択幅が格段に広がり、発熱特性をよりきめ細かに設計でき、発熱組成物の偏在による異常高温点乃至異常高温部が生じることが確実に防止され、低温火傷の発生を確実に防止でき、使用時の安全性が一層高められ、より快適な足温が可能になる。

- [0011] 尚、本発明において、バリア層として機能せず、空気と接触して発熱反応を起こすとは、発熱組成物中の水分が空気遮断層としてのバリア層として機能せず、発熱組成物製造直後に、空気と接触して直ちに発熱反応を起こすことをいう。
- [0012] 本発明の足温用発熱体は、型押し込み成形、型通し成形、圧縮成形や鋳込み成形等の成形方式により、足の任意の形状で、任意の厚さや大きさで、発熱組成物を基材上に成形し、積層し、被覆材で覆い、発熱組成物成形体の周縁部を密封した成形方式の足温用発熱体である。また、成形時に、磁石を使用して発熱組成物成形体の型からの離脱を容易にすることもできる。
- [0013] 本発明の足温用発熱体はその形状が特に限定されるものではない。具体的には、例えば、足全体の平面形状に対応させて形成したり、足の一部の平面形状、例えば、足先部の平面形状に対応させて形成したり、土踏まずの平面形状に対応させて形成したり、土踏まずの延長部の平面形状に対応させて形成したり、踵の平面形状に対応させて形成する等、任意の形状に形成してもよい。
- また、本発明の足温用発熱体の大きさも特に限定されるものでなく、足温用として使用できるよう適宜決めればよい。
- [0014] 本発明の発熱組成物成形体の形状は、足の任意の部位を覆う形状に形成されておればよく、例えば、足の裏側の一部分を覆う形状、足の裏側の全部を覆う形状、足の甲側の一部分を覆う形状、足の甲側の全部を覆う形状の他、足の裏側又は甲側の一部又は全部と、足の横側の一部又は全部とを覆う形状、或いは足の裏側の一部又は全部と、足の横側の一部又は全部と、足の甲側の一部又は全部とを覆う形状などをその例として挙げることができる。また、発熱組成物成形体の中央部等に凹部等があってもよい。本発明では圧縮された発熱組成物成形体である発熱組成物圧縮体も

発熱組成物成形体に含める。

また、発熱部が複数の区分発熱部と、ヒートシール部からなる区分け部とから構成される場合には、区分発熱部に収納される場合には、発熱部全体を足形状等にすればよい。また、発熱組成物成形体を足形状等に形成して区分発熱部の形状を足形状等としてもよい。

- [0015] 足の裏側の一部としては、指、指の付け根、肉球部、土踏まず、踵などが代表的であり、指の裏側を覆う足温用発熱体の形状としては、半円形や半楕円形をその例として挙げることができる。また、指の付け根、肉球部、土踏まず、踵等を覆う基材及び被覆材の形状としては、長方形、正方形、台形、小判形、楕円形、円形、半楕円形、半円形、馬蹄形などをその例として挙げることができる。
- [0016] 足の裏側全部を覆う形状としては、靴の中敷と同様の形状の中敷形を挙げることができるし、更に、この中敷形の土踏まずに対応してくびれさせた部分に、土踏まずに対応する膨出部を延設させた形状を挙げることができる。
- [0017] 尚、この場合には、例えば、土踏まずには横側から見て一定の高さがあると解釈することができるので、次に説明する足の裏側、特に足の裏側における土踏まず箇所全部と足の横側の一部を覆う形状と解釈することもできる。
- [0018] 足の裏側の一部又は全部と足の構側の一部を被う形状としては、足の裏全部と、足の裏から踵側を回って足首にわたる部分のくるぶしから後側の部分を覆う形状がその例として挙げられる。この場合、足の裏全部を中敷形に踵側を回って足首にわたる部分の踵から後側の部分を覆う膨出部が連続させた形状に形成すればよい。基材及び被覆材は踵の膨らみに対応して容易に踵の膨らみに馴染むように変形する。
- [0019] ここで、基材及び被覆材に伸長性乃至伸縮性が有る場合には、基材及び被覆材が例えば踵の膨らみに対応して部分的に伸長して踵の膨らみによく馴染むように変形するなど、基材及び被覆材を足の複雑な凹凸形状によく馴染むように変形し、馴染み性を一層高めることができる。
- [0020] 足の裏側的一部分又は全部と、足の横側的一部分又は全部と、甲側的一部分を覆う形状としては、足の裏全体又は足の指の裏側から爪先をまわって足の指の甲側にわたる部分を覆う形状、足袋形状乃至靴下形状などが挙げられる。

- [0021] ここで、足の裏全体又は足の指の裏側から爪先をまわって足の指の甲側にわたる部分を覆う形状の例としては、足の裏全体を覆う中敷形に爪先及び指の甲側を覆う膨出部を連設させた形状が挙げられる。この場合、指の凹凸には大小があるが、膨出部が指の凹凸に対応して伸長し指及び爪先を覆う複雑な凹凸を有するようになって指先に馴染む。
- [0022] また、足袋形状乃至靴下形状としては、靴下を底の中央で連続させ、左右に対称的に分割した形状に形成し、積層後、これを底の中央で折り畳み、爪先から甲を通過して足首に至る端縁と踵から足首に至る端縁とを接合した形状、靴下のくるぶしから爪先側の部分を左右に分割し、底の中心で連続させると共にその後端部の中央に踵から後側の足首までを覆う膨出部を連続させた形状に形成され、積層後、膨出部の両側縁とくるぶしから爪先側の部分の後端縁とを接合する共に、くるぶしから爪先側の部分の両側縁を接合した形状などをその例として挙げることができる。
- [0023] この上踏まずに対応する膨出部を連続させた本発明の足温用発熱体によれば、柔軟性を有する基材及び被覆材の間に薄膜状に発熱組成物を積層したものであるから、全体として薄肉になり、膨出部を上踏まずの凹みに対応して容易に変形させることができる結果、上踏まずの凹みに馴染ませて足の裏全体を効率よく暖めることができる。
- [0024] 足温用発熱体の適用としては、足に直接適用される足温用発熱体や履物に直接適用される足温用発熱体や靴下の外側から張り付けて足に熱を供給するためのものである足温用発熱体が一例として挙げられ、履物が閉鎖性履物である場合は革靴、ゴム靴、布靴、ブック靴、ケミカル・シューズ又はサボ向けの足温用発熱体である。
- [0025] 上述のように、本発明の足温用発熱体は前記発熱組成物を型通し成形或いは鑄込み成形等により基材上面に成形し、積層するので、前記発熱組成物を薄膜状に、しかも、均一に積層することができるが、前記発熱組成物の層厚を部分的に厚くし、温熱効果に加えて、更に、指圧的な効果が得られるように形成することが可能である。
- [0026] 即ち、基材上面に積層された前記発熱組成物の上面の一部に更に前記発熱組成物を少なくとも1回積層して部分的に重厚な部位を形成することができる。

- [0027] このようにして、発熱組成物の一部を重厚にすれば、発熱量分布を制御したりすることができ、爪先などの冷えやすい部位で発熱組成物を重厚にして採暖効果を高めたりできる。
- [0028] この場合、基材上面に積層された発熱組成物成形体の厚みが、足の経穴及び／又はその近傍部に対応する局所で厚く形成して温灸的・指圧的效果を高めたりすることができる。
- [0029] もちろん、発熱組成物を重厚にする部位の数は1部位に限定されるものではなく、2部位以上の複数部位で発熱組成物を重厚にしてもよい。
- [0030] ところで、一般に、足温用発熱体は使用状態や適用部位との関連下、空気の供給が悪くなる。従って、足温用発熱体の設計にあたり、足温用発熱体組成物が漏れないのであれば平均孔径を比較的大きくし、空気の供給をよくしたものが望ましい。
- [0031] 前記基材、敷材、被覆材及び発熱組成物のうち少なくとも一種の一部に凹凸部を設けてもよいし、前記基材及び被覆材のうち少なくとも一種に設けられた凹部に発熱組成物を設けてもよい。
- [0032] 発熱組成物の有無により凹凸部を有する足温用発熱体も有用である。
- [0033] 前記発熱組成物成形体が少なくとも成分比を異にする2層以上の構造を持つようにしてもよい。
- [0034] また、少なくとも前記発熱組成物成形体の表面の一部を網状ポリマー等の通気性粘着剤層により覆ったり、また、前記通気性粘着剤層と被覆材の間に不織布等の敷材を設けてもよい。また更に、加圧処理等をしたり、また、発熱組成物成形体、基材、被覆材及び敷材の少なくとも1種の全面又はその一部に凹凸を形成してもよい。これらにより、基材と被覆材間での積層体の移動を防止してもよい。加圧処理としては、制限はないが、発熱組成物を型穴に充填した後、ゴムロールや型穴に入る凸状押し型を有する型ロール等の圧縮機で型穴の発熱組成物を圧縮したり、基材と被覆材に挟まれた発熱組成物成形体を前記圧縮機で圧縮したり、発熱組成物成形体の周縁部をヒートシールした後に前記圧縮機で圧縮する等の方法が一例として挙げられる。
- [0035] 前記基材、被覆材を構成する素材としては、発熱組成物の収納袋として機能すれば制限はない。通常化学カイロや発熱体に使用されている素材が使用できる。例え

ば素材として非通気性素材、通気性素材、吸水性素材、非吸水性素材、非伸長性素材、伸長性素材、伸縮性素材、非伸縮性素材、発泡素材、非発泡素材、非ヒートシール性素材、ヒートシール性素材等が一例として挙げられ、フィルム、シート、不織布、織布等及びそれらの複合体の所望の形態で、所望の用途により適宜使用できる。

通常、基材は非通気性フィルム又はシートからなり、被覆材は通気性フィルム又はシート又は不織布からなるが、逆でもかまわないし、双方が通気性を有していてもよい。また、敷材は通気性や非通気性は適宜使い分ければよい。

前記収納袋の包材は単層構造でもよく、多層構造でもよく、その構造には制限はない。また、包材は少なくとも基材及び被覆材からなるが、発熱組成物成形体を積層する包材が基材であり、発熱組成物成形体に被せる包材が被覆材であり、通気性のありなしは関係ない。一例として、非通気性の包材を基材、通気性包材を被覆材として、多層構造の例を説明すれば、基材がA層/B層又はA層/B層/C層又はA層/B層/C層/D層からなるものや、被覆材がF層/G層又はE層/F層/G層又はF層/H層/G層からなるものが一例として挙げられる。A層は、ポリエチレン等熱可塑性樹脂フィルム、ポリエチレンやEVA等のヒートシール層や、吸水性紙類等、B層はナイロン等の熱可塑性樹脂の不織布、非吸水性紙類、吸水性紙類、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリアミド(ナイロン等)フィルム等熱可塑性樹脂フィルム、非吸水性紙類や吸水性紙類等の芯材等、C層は粘着剤層、非吸水性紙類、吸水性紙類、ポリエチレン等熱可塑性樹脂フィルム、滑り止め層、ポリエステルやナイロン等の熱可塑性樹脂の不織布等、D層はセパレータ、ポリエチレン等熱可塑性樹脂フィルム、不織布等、E層はヒートシール層等、F層はポリエチレン等熱可塑性樹脂製多孔質フィルムや穿孔フィルム等、ポリエチレン等熱可塑性樹脂製フィルム、非吸水性紙類、吸水性紙類等、G層はポリエステルやナイロン等の熱可塑性樹脂の不織布等、H層は非吸水性紙類、吸水性紙類等である。例えば、基材又は被覆材の例としては、メタロセン触媒使用のポリエチレン製ヒートシール層/ポリプロピレンフィルム、ポリエチレン製ヒートシール層/ポリプロピレンフィルム、EVA製ヒートシール層/ポリプロピレンフィルム、EVA製ヒートシール層/ポリプロピレンフィルム、EVA製ヒートシール層/ポリプロピレンフィルム等が挙げられる。

ンフィルム／粘着剤層／セパレータ、EVA製ヒートシール層／ポリエチレンフィルム／ナイロン不織布、不織布／多孔質フィルム、メタロセン触媒使用のポリエチレン製ヒートシール層／ポリエチレンフィルム／ナイロン不織布、メタロセン触媒使用のポリエチレン製ヒートシール層／ポリプロピレンフィルム／ポリプロピレン不織布、不織布／（紙及び／又は穿孔（針、レーザー）フィルム）／多孔質フィルム、不織布／（紙及び／又は多孔質フィルム）／穿孔（針、レーザー）フィルム、不織布／（紙及び／又は多孔質フィルム）／不織布等が一例として挙げられる。各層の積層方法については制限はなく、各層の直接積層でもよく、各層は通気性粘着剤層やラミネート剤層を介して積層してもよく、熱溶融押出し等でラミネートをしてよい。また、本発明ではメタロセン触媒を使用して製造したポリエチレンもポリエチレンを含む。

例えば、不織布、多孔質フィルム等の前記素材を通気性接着層を介して積層する場合、前記通気性接着層の形成は、接着性物質を加熱溶融下に熱風を介し吹付け展開するカーテンスプレー方式やメルトブロー方式やスロットスプレー方式などの適宜な方式で接着性物質を繊維化して多孔質フィルムや通気性基材やセパレータ等からなる適宜な支持基材上に展開堆積させ多孔状態の接着層とする方法などが一例として挙げられる。

前記基材、被覆材、敷材及びそれらを構成する素材の厚さとしては、用途によって大きく異なるが、制限はない。通常は5～5000 μm 、好ましくは10～500 μm 、より好ましくは20～250 μm である。

前記非通気性素材としては、非通気性があれば制限はない。ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、アクリル、ポリエステル、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体等ポリマーからなるフィルム、シート、塗布物及びそれらに酸化ケイ素等の金属（半導体も含む）化合物を積層したものやそれらを使った複合素材が一例として挙げられる。

例えば、前記非通気性素材の中で、非通気性の高いフィルムとしては、非通気性素材フィルム上に半導体を含む金属やその化合物の薄膜を単層又は多層に設けたものが一例として挙げられる。例えば、半導体を含む金属としては、ケイ素、アルミニウム等及びこれら金属を含む合金や混合物等が一例として挙げられる。半導体を含

む金属化合物としては、上記金属又は合金や混合物の酸化物、窒化物及び酸窒化物が一例として挙げられる。例えば、酸化ケイ素層、酸化アルミニウム層、酸窒化ケイ素層やそれらの任意層をポリエステル製フィルムに積層したものや、更に、それに延伸ポリオレフィンフィルム(例えば2軸延伸ポリプロピレンフィルム)を積層したものが一例として挙げられる。

前記通気性素材としては、通気性があれば制限はない。例えば、多孔質フィルム及び穿孔フィルム等の通気性フィルムや紙類、不織布等の単独で通気性を有するもの、紙類及びそれに通気性フィルムや不織布等を少なくとも1種以上積層し通気性を持たせたもの、不織布にポリエチレンフィルムがラミネートされた非通気性の包材に針などを用いて微細な孔を設けて通気性を持たせたもの、繊維が積層され熱圧着されて通気性を制御された不織布、多孔質フィルム、或いは、多孔質フィルムに不織布を貼り合わせたもの等が一例として挙げられる。ここで、穿孔フィルムとはポリエチレンフィルムなどの非通気性フィルムに針で微細な孔を設けて通気性を持たせたものである。

通気性としては、発熱が維持できれば制限はない。通常の出発熱に使用される場合、通気性はリッシー法(Lyssy法)による透湿度が、通常は $50\sim 10,000\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$ であり、好ましくは $70\sim 5,000\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$ であり、より好ましくは $100\sim 2,000\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$ 、更に好ましくは $100\sim 700\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$ である。

この透湿度が、50未満であると発熱量が少なくなり、十分な温熱効果が得られないので好ましくなく、一方、 $10,000\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$ を越えると発熱温度が高くなって安全性に問題が生じる虞れが生じるので好ましくない。ただし、用途によっては $10,000\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$ を越えたり、場合によっては開放系に近い透湿度で使用することも制限されない。

前記伸縮性包材としては、伸縮性があれば、特に限定されるものではない。即ち、全体として、伸縮性があればよく、単品でも、伸縮性基材同士又は伸縮性基材と非伸縮性基材との組み合わせによる複合品でもよい。

例えば、天然ゴム、再生ゴム、合成ゴム、エラストマー、伸縮性形状記憶ポリマー等の単品やこれらの混合物やこれらと非伸縮性素材との混合品、混抄品やこれらの組

み合わせ品から構成される織物、フィルム、糸、ストランド、リボン、テープ、スクリーン構造弾性状フィルム等が一例として挙げられる。

前記多孔質フィルムとしては、制限はないが、ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂等と充填材からなるフィルムを延伸した多孔質フィルムで、適宜選択することができる。

前記不織布としては、制限はないが、レーヨン、ナイロン(ポリアミド)、ポリエステル、アクリル、ポリプロピレン、ビニロン、ポリエチレン、ポリウレタン、キュプラ、綿、セルロース、パルプ等の材質からなる単繊維又は複合繊維の単一不織布又はそれら繊維の混抄又は累積繊維層の積層が用いられる。また、製法的には乾式不織布、湿式不織布、スパンボンド、スパンレース等を使用することができる。芯鞘構造の複合繊維からなる不織布でもよい。肌と接する面の不織布は起毛の(毛羽立てた)不織布が好ましい。また、伸縮性不織布や非伸縮性不織布も使用できる。

前記吸水性素材としては、吸水性を有するフィルム状ないしシート状のものであれば特に限定されるものではない。

この吸水性素材としては、その素材自体が吸水性を有するか否かを問わず、結果として吸水性を有するものであれば特に限定されるものではない。

具体的には、例えば、吸水性を有する発泡フィルム・シート(吸水性発泡ポリウレタン等の発泡体)や紙類、吸水性を有する繊維で形成された不織布や織布、或いは、吸水性を有する繊維を含む不織布や織布、又は吸水性の多孔質フィルム・シートなどの吸水材の他、吸水性の有無を問わず、発泡フィルム・シート、不織布、織布又は多孔質フィルム・シートに、吸水剤を含有、含浸、練り込み、転写又は担持させて吸水性を付与ないし増大させたり、吸水性の有無を問わず、発泡フィルム・シート、紙類、不織布、織布又は多孔質フィルム・シートに、本発明物の平面形状に切断した吸水性の発泡フィルム・シート、紙類、不織布、織布又は多孔質フィルム・シート等の吸水性素材を本発明物の片面又は両面に当てがって吸水性が付与されたものが挙げられる。

特に、本発明の発熱体において、皮膚と接触する面は、汗などに対する吸水性な

ど快適な面とするために、発汗した場合には汗が吸収されるように、皮膚と接触する面の包材を、保水率20%以上の吸水性の繊維を主成分とする不織布又は織布を用いた包装材で構成されることが好ましい。保水率20%以上の吸水性の繊維としては、綿、絹、麻、ウール、ポリアクリロニトリル系合成繊維、ポリアミド系合成繊維、ポリビニルアルコール系合成繊維、アセテート繊維、トリアセテート繊維、再生繊維等を例示することができる。更に、吸水性が優れた不織布として、高吸水性ポリマーを不織布に保持させた不織布等を用いることもできる。尚、これらの繊維を主成分とする不織布又は織布は、皮膚に対して感触が比較的良好なものでもある。

更に、前記包材に、汗の吸収性の高い高吸水性の包装材を用いることもできる。例えば、表面が高吸水性樹脂で被覆された繊維を含む不織布、中空状で表面に多数の微細孔を有する繊維を含む不織布、断面形状が多数の囊もしくは複層状等を形成することによって毛細管作用を持たせた繊維を含む不織布などが用いられる。

このほか、非粘着面の包装材に、吸水性無機化合物を保持させた不織布、或いは、フィルムを用いることもできる。例えば、不織布に珪藻土、ゼオライト、シリカゲルなどの粉末を保持させた不織布、シリカ、アルミナ等の粉末をポリエチレンなどの合成樹脂に比較的多量に保持させたフィルム等も用いることができる。

また、前記ポリエチレン(含メタロセン触媒を使用して製造したポリエチレン)、ポリ塩化ビニール、ポリ塩化ビニリデン等のポリマーからなるフィルムやシートや塗布物及びそのエンボス等の加工処理をしたフィルムやシートを滑り止め層として足温用発熱体の露出部の少なくとも一部に設けてもよい。

[0036] 前記芯材としては、芯材として機能すれば制限はないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、アクリル、ポリエステル、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のポリマーからなるフィルムやシート及びクレープ紙、クラフト等の薄紙、段ボールライナー紙、段ボール中芯、コートボール等の厚紙等の紙類、或いは、これらの1種又は2種以上の積層体並びにこれらを使った複合素材が一例としてあげられる。

[0037] 仮着を圧着シールで行う場合、基材又は被覆材の少なくとも一方に粘着剤から構

成される接着層を設け、基材と被覆材を合わせ、加圧することにより、基材と被覆材は接着層を介して仮着され、仮着部を形成する。また、仮着部より幅の狭いヒートシール部を形成後、収納した発熱組成物成形体の少なくとも一部をヒートシールされていない仮着部に移動させることにより、前記仮着部を開着し、ヒートシールされた領域のみでヒートシール部を構成してもよい。

[0038] また、前記発熱組成物積層体からの被覆材及び／又は被加温体への水溶液の浸み出しを防止するために、穿孔のフィルム又はシートからなる敷材や網状ポリマー等の通気性粘着剤層やポリエチレン等からなる不織布等を発熱組成物積層体と通気性被覆材との間に設けてもよい。

[0039] ところで、前記足温用発熱体は前記発熱組成物を使用し、収納袋を構成する包材間に、型通し成形や鋳込み成形等の成形により発熱組成物積層体を設け、発熱組成物積層体からなる発熱部が、1個からなる足温用発熱体又は2個以上複数個離れて配置、固定され、前記区分発熱部の集合から集合発熱部が形成された足温用発熱体である。

[0040] 本発明の足温用発熱体は発熱組成物を基材上に積層成形し、被覆材で覆い、発熱組成物積層体の周辺部を密封した積層方式の足温用発熱体である。

[0041] 本発明の区分発熱部又は発熱組成物成形体は、最大幅は、通常、0.5～60mmであり、好ましくは0.5～50mmであり、更に好ましくは1～50mmであり、更に好ましくは3～50mmであり、更に好ましくは3～30mmであり、更に好ましくは5～20mmであり、更に好ましくは5～15mmであり、更に好ましくは5～10mmである。また、最高高さは、通常0.1～30mmであり、好ましくは0.1～10mmであり、更に好ましくは0.3～10mmであり、更に好ましくは1～10mmであり、更に好ましくは2～10mmである。また、最長長さは、通常5～300mmであり、好ましくは5～200mmであり、より好ましくは5～100mmであり、更に好ましくは20～150mmであり、更に好ましくは30～100mmである。

前記区分発熱部の容積又は発熱組成物成形体の体積は、通常、0.015～500cm³であり、好ましくは0.04～30cm³であり、より好ましくは0.1～30cm³であり、更に好ましくは1～30cm³であり、更に好ましくは3～20cm³である。

前記区分発熱部において、発熱組成物収納領域である区分発熱部が発熱組成物成形体で満たされた時に、発熱組成物成形体占有領域である発熱組成物成形体の体積と発熱組成物収納領域である区分発熱部の容積との容積比は通常0.6～1であり、好ましくは0.7～1であり、より好ましくは0.8～1であり、更に好ましくは0.9～1.0である。

また、前記発熱組成物成形体又は、区分発熱部の間隔である区分け部の幅は区分けができれば制限はないが、通常0.1～50mmであり、好ましくは0.3～50mmであり、より好ましくは0.3～50mmであり、更に好ましくは0.3～40mmであり、更に好ましくは0.5～30mmであり、更に好ましくは1.0～20mmであり、更に好ましくは3～10mmである。

尚、前記発熱組成物成形体又は区分発熱部の形状は如何なるものでもよいが、平面形状で、円、楕円、多角形状、星形状、花形状等が一例として挙げられる。立体形状では、多角錐形状、円錐形状、錐台形状、球形状、平行六面体形状、円筒体形状、半円柱体形状、半楕円柱体形状、蒲錐形状体、円柱体形状、楕円柱体形状等が一例として挙げられる。また、これらの形状は角部にアールを設け、角部を曲線状や曲面状にしてもよいし、中央部等に凹部があってもよい。

また、本発明の発熱組成物成形体の体積とは、発熱組成物成形体又は圧縮された発熱組成物成形体の体積を意味する。

また、区分発熱部の容積とは、発熱組成物成形体を収納した区分発熱部の内部容積を意味する。

[0042] 前記区分け部に必要に応じミシン目などの切断線を設けることができる。このミシン目は屈曲性を向上させる程度であってもよく、人体の適用箇所等に応じたサイズの足温用発熱体に成形する程度の、手切れ可能な程度であってもよい。その程度には制限はなく、所望により決める。

[0043] 本発明のミシン目とは、区分け部の曲げ性を上げるために断続的に切断されたものや手切れが可能なほどに断続的に切断されたものである。その程度、長さ、口径には制限はなく、所望により決める。このミシン目はすべての区分け部に設けてもよいし、部分的に設けてもよい。形状は制限はなく、円形、楕円形、矩形、正方形、切れ目（

線状)等が一例として挙げられる。例えば、手切れ可能なほどに断続的に切断されたミシン目は口径 ϕ 10~1200 μ mの円形の穴が一例として挙げられる。穴の口径は、より好ましくは ϕ 20~500 μ mである。

上記穴は縦横それぞれ整列した位置にあることが好ましい。また、縦横それぞれ隣り合う穴の外周の最短間の間隔は、曲げ性や手切れ可能性を満足するものであれば制限はないが、好ましくは10~2000 μ mであり、より好ましくは10~1500 μ mであり、更に好ましくは20~1000 μ mであり、更に好ましくは20~500 μ mであり、更に好ましくは20~200 μ mである。孔の口径と縦横それぞれ隣り合う穴の外周の最短間の間隔のバランスにより、手切れ性が著しく向上されるものである。

前記穴が切れ目でもよく、その長さは孔の口径に相当する長さでもよく、それよりも大きいものでもよい。縦横それぞれ隣り合う切れ目の端部の最短間の間隔は縦横それぞれ隣り合う穴の外周の最短間の間隔に相当する。

例えば、口径 ϕ 10~2000 μ mの穴は10~2000 μ mの長さであり、縦横それぞれ隣り合う穴の外周の最短間の間隔10~2000 μ mは、縦横それぞれ隣り合う切れ目の端部の最短間の間隔10~2000 μ mに相当する。

切れ目の場合、一方向に長くなるので、その長さは長くでき、10~50,000 μ mでもよく、縦横それぞれ隣り合う切れ目の最短間の間隔は、1~5,000 μ mでもよい。

[0044] 前記発熱部において、少なくとも、発熱部の一部又は一つの区分発熱部に磁気物質を含有させてもよい。

[0045] 前記足温用発熱体の露出面の少なくとも一部に滑り止め層や粘着剤層を設けてもよい。更に、使用されるまでの間の保護として、滑り止め層にセパレータを重ね合わせることもできる。前記セパレータには背割り等の切り込みなどを設けてその剥離が容易となるようにしてもよい。

[0046] 前記滑り止め層の厚さとしては、限定されるものではないが、好ましくは5~1000 μ m、より好ましくは10~500 μ m、更に好ましくは15~250 μ mである。

[0047] 前記滑り止め層としては、滑り止め効果のあるものであれば制限はない。滑り止め層を構成するものとして粘着剤や弱粘着性物質等の滑り止め剤やマジックテープやベルクロと称される面ファスナー、フィルム、シートや発泡シート等の滑り止め材を塗

布、貼り付けや積層等の手段を使い、足温用発熱体に設けることが一例として挙げられる。形状、数、設置領域、設置場所は制限はなく、足温用発熱体片面全部に設けてもよいし、部分的に設けてもよい。円状、矩形状、網状、ストライプ状、ドット状等の各種形状で、単数や複数設けてもよい。また、足温用発熱体に即した形状で片面全部に設けてもよい。例えば、前記滑り止め層を前記複数の区分発熱部間を前記上縁から前記下縁へと連続して延びている平行な細片の形で配置してもよい。

[0048] たとえば、滑り止め剤を足温用発熱体の非通気性部の上に全面設けてもよいし、滑り止め剤を繊維化して形成した多孔質性樹脂を足温用発熱体の上に設けてもよいし、セパレータ上の多孔性弱粘着層を足温用発熱体の表面に移着してもよいし、直接、足温用発熱体の表面上にメルトブロー法等で蜘蛛の巣状や線状や円状等に設けてもよい。また、発泡ウレタン、メタロセン触媒により重合されたポリオレフィン系樹脂のフィルムを積層したり、ポリオレフィン系樹脂を無地又は模様状に積層するか、印刷したり、粒状の弱粘着性物質又は軟質塩化ビニル樹脂を均一に分散し、熱を加えて、定着せしめて、多数の突起からなるものとしてもよい。また、エラストマーの溶液又は分散液或いはプラスチックをストライプ状や水玉模様散布したものも使用できる。滑り止め層は足温用発熱体上に足温用発熱体としての機能を損なわない範囲で、全面的に設けても或いは部分的に設けてもよい。更にロール等で、熱及び又は圧力をかけて、滑り止め剤と基材との密着性を向上させてよい。また、滑り止め剤はホットメルト系、溶剤系、エマルジョン等いずれでも使用できる。また、それら、又はそれらを含むフィルム、シート、発泡シートを貼り付けたものでもよい。

[0049] 弱粘着性物質の例としては、SIS、SBS、SEBS、SIPSの如きスチレン系エラストマー、アクリル酸系やメタクリル酸系のアルキルエステルを成分とするアクリル系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマーなどが一例として挙げられる。またその他の滑り止め剤として、軟質塩化ビニル系樹脂、天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ウレタンゴム、また、エチレン-酢酸ビニル共重合体等の樹脂のコアに発泡剤(イソブタンなどの揮発性溶剤)を含有させたカプセルをバインダ樹脂と混合したものが一例として挙げられる。更に、石油樹脂等の粘着付与剤等を混合し、粘着性を調節してもよい。

[0050] 前記粘着剤層を構成する粘着剤はアクリル系粘着剤、酢酸ビニル系粘着剤(酢酸ビニル樹脂系エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル樹脂系ホットメルト粘着剤)、ポリビニルアルコール系粘着剤、ポリビニルアセタール系粘着剤、塩化ビニル系粘着剤、ポリアミド系粘着剤、ポリエチレン系粘着剤、セルロース系粘着剤、クロロプレン(ネオプレン)系粘着剤、ニトリルゴム系粘着剤、ポリサルファイド系粘着剤、ブチルゴム系粘着剤、シリコンゴム系粘着剤、スチレン系粘着剤(例えば、スチレン系ホットメルト粘着剤)、ゴム系粘着剤、シリコン系粘着剤等が一例として挙げられる。これらのうち、粘着力が高く、安価で、長期安定性が良く、しかも温熱を与えても粘着力の低下が少ない等の理由より、ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤又はホットメルト系高分子物質を含有する粘着剤が望ましい。

前記ホットメルト系の粘着剤としては、粘着性を付与した公知のホットメルト系粘着剤が挙げられ、具体的には、例えば、SIS、SBS、SEBS又はSIPS等のA-B-A型ブロック共重合体をベースポリマーとするスチレン系粘着剤、塩化ビニル樹脂をベースポリマーとする塩化ビニル系粘着剤、ポリエステルをベースポリマーとするポリエステル系粘着剤、ポリアミドをベースポリマーとするポリアミド系粘着剤、アクリル樹脂をベースポリマーとするアクリル系粘着剤、ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- α オレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィン系をベースポリマーとするポリオレフィン系粘着剤、1,2-ポリブタジエンをベースポリマーとする1,2-ポリブタジエン系粘着剤又はポリウレタンをベースポリマーとするポリウレタン系粘着剤、或いは、接着性の改善や安定性等を変えたこれらの変性体からなる粘着剤、若しくはこれらの粘着剤の2種以上の混合物が挙げられる。また、発泡させた粘着剤から構成される粘着剤層や粘着剤が架橋されたものから構成される粘着剤層も使用できる。

前記非芳香族系ホットメルト系粘着剤とは、ベースポリマーが芳香族環を含有しないホットメルト系粘着剤であれば、制限はない。オレフィン系ホットメルト系粘着剤やアクリル系ホットメルト系粘着剤等が一例として挙げられる。芳香族環を含有しないベースポリマーである非芳香族系ポリマーとは、オレフィンやジエン等のポリマーやコポリマーが挙げられる。一例としてオレフィン系ポリマーが挙げられる。オレフィン系ポリマ

一は、エチレン、 α オレフィンの重合体又は共重合体である。また、他のモノマーとしてブタジエン、イソプレン等のジエンも加えたものもよい。

α オレフィンとしては、二重結合が末端にあるモノマーであれば制限はなく、プロピレン、ブテン、ヘプテン、ヘキセン、オクテン等が一例として挙げられる。

芳香族系ホットメルト系粘着剤とは、ベースポリマーが芳香族環を含有するホットメルト系粘着剤で、A-B-A型ブロック共重合体に代表されるスチレン系のホットメルト系粘着剤等が一例として挙げられる。

前記A-B-A型ブロック共重合体において、Aブロックはスチレン、メチルスチレン等のモノビニル置換芳香族化合物Aで、非弾性重合体ブロックであり、Bブロックはブタジエン、イソプレン等の共役ジエンの弾性重合体ブロックであり、具体的には、例えば、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、又はこれらの水添タイプ(SEBS、SIPS)等が挙げられ、また、これらを混合して用いてもよい。

通気調整材を固定する接着層は通常使用されている接着剤や粘着剤から構成される。特に粘着剤は有用であり、前記粘着剤層を構成する粘着剤が使用できる。

また、接着層の設ける方法については通気調整材が固定できれば制限はなく、全面に設けても、部分的や間欠的に設けてもよい。網状、ストライプ状、ドット状、帯状等、各種形状が一例として挙げられる。

[0051] 足温足温用発熱体の発熱部を区分発熱部と区分け部で厚生する場合、前記発熱部を覆うように通気調整材を設けてもよい。

[0052] 通気調整材とは、高低差を有して交互に設けられた区分発熱部と区分け部の高低部を覆うことにより、区分発熱部の周辺部に外部と通じる空間部を設けるための包材である。前記空間部は通気調整材の関係する通気孔を通じて外部と通じる。通気調整材と区分発熱部や区分け部との接合は接着層を介して行う。また、通気調整材の通気性は発熱部の通気面の通気性より低く、非通気性でもよい。

[0053] 通気調整材の素材としては、通気性が発熱部の通気面の通気性より低くければ制限はないが、不織布、熱可塑性合成樹脂フィルム、金属薄膜を有する熱可塑性合成樹脂フィルム、不織布と前記熱可塑性合成樹脂フィルムとをラミネートした非通気性

を有する複層構造物、合成樹脂発泡体、及びこれらを含む複層構造物等が一例として挙げられる。

[0054] 前記通気調整材を発熱組成物と直接接触している領域の素材に固定する接着層は固定できれば制限はない。接着層を構成するものとして粘着剤、ヒートシール材、接着剤等が一例として挙げられる。

[0055] 前記通気調整材と発熱部との固定領域は双方が固定でき、少なくとも区分発熱部の周縁部から空気が出入りできれば制限はないが、

- 1) 発熱部又は足温用発熱体の両端部に固定する、
- 2) 発熱部のほぼ中央部全域に空間部を設け、他の発熱部領域を固定領域とする、
- 3) 各区分発熱部のほぼ頂部と各区分け部のほぼ中央部を固定領域とする、等が一例として挙げられる。

[0056] ここで、通気調整材としては、通気度が通気性素材の通気度以下であれば如何なるものでもよいが、プラスチックフィルムを利用した、接着層を有する通気調整材としては、PE/粘着剤、PP/粘着剤、ポリエステル/粘着剤、PE/不織布/通気性粘着剤、PE/不織布/PE/粘着剤、PE/PET/M/PE/不織布/通気性粘着剤、PE/ヒートシール材、PE/不織布/ヒートシール材、PE/不織布/PE/ヒートシール材、PE/ポリエステル/M/PE/不織布/ヒートシール材等が一例として挙げられる。ここで、Mはアルミニウム、銀等の金属や酸化ケイ素、酸窒化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム等の半導体や金属の酸化物、酸窒化物、窒化物を示す。また、粘着剤層、ヒートシール剤層等の固定手段の設置部分は制限はなく、一部分又は全面に設けるかは、適宜使い分ければよい。

[0057] 前記接着層を構成する接着性物質としては、通気調整材が足温用発熱体に固定できれば制限はなく、粘着剤が一例として挙げられる。

[0058] 前記収納袋を構成する素材及びヒートシール材、粘着剤が通気調整材や接着層を構成する素材やヒートシール材や粘着剤に使用できる。

[0059] 前記通気調整材としては、通気調整材が覆っている領域内で、通気性が発熱組成物と直接接触している領域の素材の通気性より低い素材であれば制限はないが、前記通気性は、通常、リッシー法による透湿度が、前記通気性素材の透湿度が、好まし

くは $50\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$ 以下であり、より好ましくは $10\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$ 以下であり、更に好ましくは $2\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$ 以下であり、より更に好ましくは $1\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$ 以下であり、通常非通気性素材と言われるものも使用できる。フィルム、シート、発泡体、不織布、織布及びそれらの任意の組み合わせによる積層体が一例として挙げられる。また、熱可塑性合成樹脂フィルム、金属薄膜を有する熱可塑性合成樹脂フィルム、金属化合物薄膜を有する熱可塑性合成樹脂フィルム、不織布と前記熱可塑性合成樹脂フィルムとをラミネートした非通気性を有する複層構造物、合成樹脂発泡体、気体緩衝体及びこれらを含む複層構造物が一例として挙げられる。通気調整材により構成される通気層の保温を効果的に行うためには金属薄膜を有する熱可塑性合成樹脂フィルム、気体緩衝体及びこれらを含む複層構造物が好ましい。前記基材及び被覆材に使用した素材が使用できる。

- [0060] 通気調整材を除いた足温用発熱体は発熱組成物を収納する区分発熱部とシール部である区分け区分からなり高低差がある足温用発熱体であれば発熱組成物、収納袋及びそれを構成する素材について制限はないが、余剰水を連結物質とした成形性発熱組成物から成形方式により製造された発熱組成物成形体を通気性を有する収納袋に収納した足温用発熱体が好ましい。
- [0061] この粘着剤層としては、直接に体表面や着衣更に靴等の被着体に粘着可能な層であれば特に限定されるものではなく、種々の粘着剤で形成された層が挙げられる。
- [0062] 前記足温用発熱体を構成する前記基材、被覆材、通気調整材、滑り止め層、粘着剤層、セパレータにおいて、少なくとも一部に文字、図柄、記号、数字、模様、写真、絵、着色部の何れか一種以上を設けてもよい。
- [0063] 前記足温用発熱体を構成する前記基材、被覆材、通気調整材、粘着剤層、滑り止め層、セパレータにおいて、それぞれは透明、不透明、着色、無着色等如何なるものでもよい。また、各材及び層のそれぞれを構成する層のうち少なくとも1層を構成する層が他の層と異なる色に着色されていてもよい。
- [0064] 保存や輸送等のために、前記足温用発熱体を非通気性収納袋である外袋に密封収納してもよい。
- [0065] 前記外袋は非通気性のものであればそのほかの制限はなく、ラミネートされている

ものでもよいたとえばOPP、CPP、ポリ塩化ビニリデン、酸化アルミニウムや酸化ケイ素等の酸化金属などにより防湿処理されたナイロン、ポリエステル、ポリプロピレンフィルム、更にはアルミ箔又はアルミ蒸着されたプラスチックフィルムなどがあげられる。その例としては、製造された足温用発熱体を2枚の非通気性フィルム又はシートの間介在させ、この介在と同時に、又は、この介在後に、2枚のフィルム又はシートを足温用発熱体以上の大きさに打ち抜き、この打ち抜きと同時に、若しくは打ち抜き後に、前記足温用発熱体の周縁部において、前記2枚のフィルム又はシートを封着した足温用発熱体が一例として挙げられる。

[0066] 前記発熱組成物としては、鉄粉、炭素成分、反応促進剤及び水を必須成分として含有し、易動水値を0.01～20とする余剰水を有し、前記余剰水による成形性を持ち、且つ発熱組成物中の水分がバリア層として機能せず、空気と接触して発熱反応を起こす発熱組成物であれば制限はない。

[0067] 更に所望により、前記発熱組成物は、保水剤、吸水性ポリマー、pH調整剤、水素発生抑制剤、骨材、繊維状物、機能性物質、界面活性剤、有機ケイ素化合物、焦電物質、保湿剤、肥料成分、疎水性高分子化合物、発熱助剤、鉄以外の金属、酸化鉄以外の金属酸化物、酸性物質又はこれらの混合物からなる付加的な成分から選ばれた少なくとも1種を加えてもよい。

[0068] また、本発明の発熱組成物等は、その配合割合は特に限定されるものではないが、鉄粉100重量部に対して、反応促進剤1.0～50重量部であり、水は1.0～60重量部で、炭素成分1.0～50重量部、保水剤0.01～10重量部、吸水性ポリマー0.01～20重量部、pH調整剤0.01～5重量部、水素発生抑制剤0.01～12重量部、発熱組成物として易動水値が0.01～20になるように配合割合を選択するのが好ましい。

更に、前記発熱組成物に下記のを鉄粉に対して、下記の配合割合で加えてもよい。即ち、鉄以外の金属1.0～50重量部、酸化鉄以外の金属酸化物1.0～50重量部、界面活性剤0.01～5重量部、疎水性高分子化合物、骨材、繊維状物、機能性物質、有機ケイ素化合物、焦電物質はそれぞれ0.01～10重量部、保湿剤、肥料成分、発熱助剤はそれぞれ0.01～10重量部、酸性物質0.01～1重量部である。

尚、磁性体を更に配合するようによい、配合割合は所望により適宜決めればよい。

尚、この配合割合は、反応混合物、発熱混合物にも適用することができる。また、反応混合物の易動水値は通常0.01未満である。

[0069] 前記水としては、適当なソースからのものでよい。その純度及び種類等には制限はない。

水の含有量は、発熱組成物の場合、発熱組成物の1~70重量%、より好ましくは1~60重量%、更に好ましくは7~60重量%、更に好ましくは10~50重量%、更に好ましくは20~50重量%を含有する。

また、酸化性ガスによる接触処理をする前の反応混合物及び発熱混合物の場合、反応混合物又は発熱混合物の0.5~20重量%、より好ましくは1~20重量%、更に好ましくは3~20重量%、更に好ましくは4~15重量%を含有する。

[0070] 前記炭素成分としては、炭素を成分としたものであれば制限はない。カーボンブラック、黒鉛、活性炭、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、フラーレンなどが一例として挙げられる。ドーピング等により導電性を有するものであってもよい。ココナツの殻、木材、木炭、石炭、骨炭などから調製された活性炭や、動物産物、天然ガス、脂肪、油及び樹脂のような他の原料から調製されたものも一例として挙げられる。特に、吸着保持能を有する活性炭が好ましい。

また、炭素成分としては、必ずしも単独で存在する必要はなく、炭素成分を含有及び/又は炭素成分で被覆された鉄粉を発熱組成物に使用した場合、炭素成分が単独に存在しなくても、前記発熱組成物は炭素成分を含むものとする。

[0071] 前記反応促進剤としては、発熱物質の反応促進ができるものであれば制限はない。金属ハロゲン化物、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、金属硫酸塩類等が一例として挙げられる。金属ハロゲン化物としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化第一鉄、塩化第二鉄、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化第一鉄、臭化第二鉄、沃化ナトリウム、沃化カリウム等が一例として挙げられる。硝酸塩としては硝酸ナトリウム、硝酸カリウム等が一例として挙げられる。酢酸塩としては、酢酸ナトリウム等が一例として挙げられる。炭酸塩としては、炭酸第一鉄等が一例として挙

げられる。金属硫酸塩類としては、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄等が一例として挙げられる。

[0072] 前記保水剤としては、保水できれば制限はない。木粉、パルプ粉、活性炭、おがくず、多くの綿毛を有する綿布、綿の短繊維、紙屑、植物質材料及び他の大きい毛細管機能と親水性とを有する植物性多孔質材料、活性白土、ゼオライト等の含水ケイ酸マグネシウム質粘土鉱物、パーライト、バーミキュライト、シリカ系多孔質物質、珊瑚化石、火山灰系物質(テラバルーン、シラスバルーン、タイセツバルーン等)等が一例として挙げられる。尚、これら保水剤の保水力の増加、形状維持力の強化等のため、焼成及び／又は粉碎等の加工処理をしたものもよい。

前記吸水性ポリマーは、架橋構造を有し、かつ自重に対するイオン交換水の吸水倍率が3倍以上の樹脂であれば特に限定されるものではない。また、表面を架橋したものでもよい。従来公知の吸水性ポリマーや市販のものも用いることもできる。

吸水性ポリマーとしては、ポリ(メタ)アクリル酸架橋体、ポリ(メタ)アクリル酸塩架橋体、スルホン酸基を有するポリ(メタ)アクリル酸エステル架橋体、ポリオキシアルキレン基を有するポリ(メタ)アクリル酸エステル架橋体、ポリ(メタ)アクリルアミド架橋体、(メタ)アクリル酸塩と(メタ)アクリルアミドとの共重合架橋体、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルと(メタ)アクリル酸塩との共重合架橋体、ポリジオキソラン架橋体、架橋ポリエチレンオキシド、架橋ポリビニルピロリドン、スルホン化ポリスチレン架橋体、架橋ポリビニルピリジン、デンプン-ポリ(メタ)アクリロニトリルグラフト共重合体のケン化物、デンプン-ポリ(メタ)アクリル酸(塩)グラフト架橋共重合体、ポリビニルアルコールと無水マレイン酸(塩)との反応生成物、架橋ポリビニルアルコールスルホン酸塩、ポリビニルアルコール-アクリル酸グラフト共重合体、ポリイソブチレンマレイン酸(塩)架橋重合体等が一例として挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

前記吸水性ポリマー中の生分解性を有する吸水性ポリマーとしては、生分解性を有する吸水性ポリマーであれば制限はない。ポリエチレンオキシド架橋体、ポリビニルアルコール架橋体、カルボキシメチルセルロース架橋体、アルギン酸架橋体、澱粉架橋体、ポリアミノ酸架橋体、ポリ乳酸架橋体などが一例として挙げられる。

前記pH調整剤としては、pHが調整できれば制限はない。アルカリ金属の弱酸塩、水酸化物など、或いは、アルカリ土類金属の弱酸塩、水酸化物などがあり、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 NaOH 、 KOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ などが一例として挙げられる。

前記水素発生抑制剤としては、水素の発生を抑制するものであれば制限はない。イオウ化合物、酸化剤、アルカリ性物質、イオウ、アンチモン、セレン、リン及びテルルからなる群より選ばれた少なくとも1種又は2種以上からなるものが一例として挙げられる。尚、イオウ化合物としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属との化合物で、硫化カルシウム等の金属硫化物、亜硫酸ナトリウム等の金属亜硫酸塩やチオ硫酸ナトリウム等金属チオ硫酸塩等が一例として挙げられる。

前記酸化剤としては、硝酸塩、酸化物、過酸化物、ハロゲン化酸素酸塩、過マンガン酸塩、クロム酸塩等が一例として挙げられる。

前記骨材としては、充填剤として有用であり、及び／又は、発熱組成物の多孔質化に有用であれば制限はない。化石サンゴ(サンゴ化石、風化造礁サンゴ等)、竹炭、備長炭、シリカーアルミナ粉、シリカーマグネシア粉、カオリン、結晶セルロース、コロイダルシリカ、軽石、シリカゲル、シリカ粉、マイカ粉、クレー、タルク、合成樹脂の粉末やペレット、発泡ポリエステル及びポリウレタンのような発泡合成樹脂、藻土、アルミナ、繊維素粉末等が一例として挙げられる。尚、カオリン及び結晶セルロースは、本発明の発熱組成物には含まないものとする。

前記繊維状物としては、無機系の繊維状物及び／又は有機系の繊維状物である、ロックウール、ガラス繊維、カーボン繊維、金属繊維、パルプ、紙、不織布、織物、綿や麻等の天然繊維、レーヨン等再生繊維、アセテート等の半合成繊維、合成繊維及びそれらの粉碎品が一例として挙げられる。

前記機能性物質としては、機能を有する物質であれば制限はないが、マイナスイオン発生物質や遠赤外線放射物質等から選ばれた少なくとも1種が一例として挙げられる。前記マイナスイオン発生物質としては、直接、間接を問わず、結果としてマイナスイオンは発生すれば制限はない。トルマリン、化石サンゴ、花崗岩、プロピオン酸カルシウムストロンチウムなどの共誘電体、ラジウム、ラドン等の放射性物質を含む鉱石

等が一例として挙げられる。前記遠赤外線放射物質としては、遠赤外線を放射するものであれば制限はない。セラミック、アルミナ、ゼオライト、ジルコニウム、シリカ等が一例として挙げられる。

前記界面活性剤としては、アニオン、カチオン、ノニオン、両性イオンを含む界面活性剤を包含する。特に、ノニオン界面活性剤が好ましく、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、アルキルフェノール・エチレンオキサイド付加物、高級アルコール燐酸エステル等が一例として挙げられる。

前記有機ケイ素化合物としては、少なくともSi-O-R及び又はSi-N-R及び又はSi-Rの結合を持つ化合物であれば制限はない。モノマー、低縮合物、ポリマー等の形態で、メチルトリエトキシシラン等の有機シラン化合物、ジメチルシリコーンオイル、ポリオルガノシロキサン又はそれらを含むシリコーン樹脂組成物等が一例として挙げられる。

前記焦電物質としては、焦電性(パイロ電気又はピロ電気)を有する物であれば制限はない。電気石、イキョク鉱物焦電性鉱物が一例として挙げられる。特に電気石の一種であるトルマリンが好ましい。トルマリンとしては、ドラバイト(苦土電気石)、ショーラ(鉄電気石)、エルバイト(リチア電気石)等が挙げられる。

前記保湿剤としては、保湿ができれば制限はない。ヒアルロン酸、コラーゲン、グリセリン、尿素等が一例として挙げられる。

前記肥料成分としては、窒素、燐酸、カリウムの3要素のうち少なくとも1種を含む成分であれば制限はない。骨粉、尿素、硫酸、過燐酸石灰、塩化カリウム、硫酸カルシウム等が一例として挙げられる。

前記疎水性高分子化合物としては、組成物中の水抜けをよくするため、水との接触角が 40° 以上、より好ましくは 50° 以上、更に好ましくは 60° 以上の高分子化合物であれば制限はない。形状も制限はなく、粉体、顆粒、粒、錠等が一例として挙げられる。ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド等が一例として挙げられる。

前記発熱助成剤としては、金属粉、金属塩、金属酸化物などがあり、Cu、Mn、CuCl₂、FeCl₂、二酸化マンガン、酸化第二銅、四三酸化鉄等やそれらの混合物等が一

例として挙げられる。

前記酸化鉄以外の金属酸化物としては、酸化性ガスによる鉄の酸化を阻害しなければ如何なるものでもよいが二酸化マンガン、酸化第2銅等が一例として挙げられる。

前記酸性物質としては、無機酸、有機酸、及び酸性塩の何れでもよく、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、マレイン酸、クロル酢酸、塩化鉄、硫酸鉄、シュウ酸鉄、クエン酸鉄、塩化アルミニウム、塩化アンモニウム、次亜塩素酸等が一例として挙げられる。

[0073] 前記鉄粉とは、通常の鉄粉、鉄合金粉、鉄粉の表面の少なくとも一部に酸素含有皮膜を有する鉄粉又は鉄合金粉からなる活性鉄粉が好ましい。尚、鉄酸化物皮膜とは、鉄の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物等の酸素を含む鉄からなる皮膜である。また、活性鉄粉とは、鉄粉表面に鉄酸化物皮膜を少なくとも局部的に形成したもので、地鉄と鉄酸化物皮膜間に形成される局部電池や鉄酸化物皮膜内外のピットによる酸化反応促進効果が得られるものである。

前記鉄粉は、限定はされないが、鑄鉄鉄粉、アトマイズ鉄粉、電解鉄粉、還元鉄粉、スポンジ鉄粉及びそれらの鉄合金粉等が一例として使用できる。更に、これら鉄粉が炭素や酸素を含有していてもよく、また、鉄を50%以上含む鉄で、他の金属を含んでいてもよい。合金等として含まれる金属の種類は鉄成分が発熱組成物の成分として働けば特に制限はないが、アルミニウム、マンガン、銅、ニッケル、ケイ素、コバルト、パラジウム及びモリブデン等の金属、半導体が一例として挙げられる。本発明の金属には半導体も含める。これらの金属及び合金は表面のみ又は内部のみに有していても表面と内部との両方に有していてもよい。

本発明の鉄粉において、前記鉄以外の金属の含有量は、鉄粉全体に対して通常0.01~50重量%であり、好ましくは0.1~10重量%である。

[0074] 前記鉄の表面の少なくとも一部に酸素含有皮膜を有する鉄粉としては、
A. 発熱組成物の必須成分又はそれに酸性物質やその他必要成分を加えたものを酸化性ガスとの接触処理し、鉄成分を部分酸化し、鉄成分の表面を少なくとも部分酸化した活性鉄粉

- B. ウスタイトの含有量が、鉄とのX線ピーク強度比で、2～50重量%の活性鉄粉
- C. 厚さ3nm以上の鉄酸化物皮膜を表面に有する鉄粉
- D. 活性鉄粉と活性鉄粉以外の鉄粉の混合物等が一例として挙げられる。

[0075] 上記Aについて

機構としては、詳しくはわからないが、酸化性ガスと成分の接触により、成分の酸化、特に鉄粉の酸化により、鉄粉の表面に鉄酸化物皮膜、即ち、酸素含有皮膜が形成されるとともに、活性炭の表面も酸化され、及び／又は酸化された鉄成分が付着し、ともに親水性が付与され、又、向上し、水の仲立ちによる成分間の結合や構造化が起きていると推定される。

即ち、鉄粉の表面に鉄酸化物皮膜が形成されたり、鉄粉粒子が不規則形状になったり、酸化により歪みが発生したり、含水ピットが形成されたり、何らかの機能変化が起これ、鉄粉が活性化され、発熱立ち上がり性が向上すると推定される。

また、鉄酸化物皮膜中にマグネタイト(Fe_3O_4)が存在する場合、導電性に優れるので好ましく、また、ヘマタイト(Fe_2O_3)が存在する場合もポーラスとなるので好ましい。また、炭素成分も表面が酸化され、表面酸化物の多い炭素成分になり、親水性も増加し、活性も増加すると推定される。

前記鉄粉の表面を覆う酸素含有皮膜である鉄酸化物皮膜の厚さは、オージェ電子分光法を用いて、通常3nm以上であり、好ましくは3nm～100 μm であり、より好ましくは30nm～100 μm であり、更に好ましくは30nm～50 μm であり、更に好ましくは30nm～1 μm であり、更に好ましくは30nm～500nmであり、更に好ましくは50nm～300nmである。鉄の酸素含有皮膜の厚さを3nm以上とすることにより、鉄の酸素含有皮膜の厚さが酸化反応の促進効果を発揮でき、空気等の酸化性ガスと接触して、酸化反応をすぐに開始させることができる。鉄の酸素含有皮膜の厚さが100 μm 以上であると、発熱時間が短くなるおそれがあるが、用途によっては使用できる。

[0076] また、上記活性鉄粉によれば、鉄粉と反応促進剤と水を必須成分とし、含水量が0.5～20重量%で、余剰水量を示す易動水値が0.01未満の反応混合物を用いることにより、酸化性ガスと接触処理時の反応速度を上げ、反応混合物の温度上昇分を1 $^{\circ}\text{C}$ 以上にする時間を10分以内で達成できる。所定温度以上に達する時間を短くす

ることにより、適正な活性化をすることができ、鉄粉上の不必要な酸化を防止できる。

また、反応混合物を酸化性ガス接触処理することにより製造された発熱混合物に炭素成分等の添加や水分調整を行い、易動水値を0.01～50にした発熱組成物は適度にべたつき、優れた成形性を有し、型通し成形法や鋳込み成形法の成形法が適用でき各種形状の足温用発熱体が生産できる。特に易動水値が0.01～20の発熱組成物は空気と接触してすぐに発熱反応を始め、優れた発熱立ち上がり性を有し、且つ、優れた成形性を有する優れたものである。

反応混合物の酸化性ガスの接触処理方法は、鉄粉と反応促進剤と水を必須成分とし、含水量が0.5～20重量%で、易動水値が0.01未満の反応混合物を、酸化性ガスと接触処理し、反応混合物の温度上昇分を1℃以上にさせるものであれば特に制限はないが、

具体例として更に一例を挙げれば、

1. 鉄粉、反応促進剤及び水の反応混合物を酸化性ガス雰囲気中、自己発熱反応させ、鉄粉を部分酸化し、表面に鉄酸化物皮膜を有する鉄粉を含有する発熱混合物の製造方法、
2. 鉄粉、反応促進剤、酸性物質及び水の反応混合物を酸化性ガス雰囲気中、自己発熱反応させる発熱混合物の製造方法、
3. 鉄粉、反応促進剤、炭素成分及び水の反応混合物を酸化性ガス雰囲気中、自己発熱反応させる発熱混合物の製造方法、
4. 鉄粉、反応促進剤、酸性物質、炭素成分及び水の反応混合物を酸化性ガス雰囲気中、自己発熱反応させる発熱混合物の製造方法、
5. 1乃至4の何れかに記載の反応混合物又は発熱混合物が上記成分以外の成分を含有し、1乃至4の何れかに記載の方法を行う部分酸化鉄粉を含有する発熱混合物の製造方法、
6. 1乃至5の何れかに記載の方法を、環境温度より10℃以上に加温した環境で行う発熱混合物の製造方法、
7. 1乃至6の何れかに記載の方法を酸化性ガスを吹き込んで行う発熱混合物の製造方法、

8. 7に記載の方法で、環境温度より10℃以上に加温した酸化性ガスを吹き込んで行う発熱混合物の製造方法、

9. 1乃至8の何れかに記載の方法で、発熱反応による温度上昇の最高点である最高温度を超えるまで、酸化性ガス接触処理を行う発熱組成物の製造方法、

10. 1乃至8の何れかに記載の方法で、発熱反応による最高温度を超え、更に、前記最高温度から少なくとも10～20℃下がるまで、酸化性ガス接触処理を行う発熱混合物の製造方法、

11. 1乃至8の何れかに記載の方法で、発熱反応による温度上昇の最高点である最高温度を超えるまで、酸化性ガス接触処理を行い、その後酸化性ガスを遮断し、少なくとも反応混合物の温度が前記最高温度から少なくとも10～20℃下がるまで、保持する発熱組成物の製造方法、

12. 1乃至5の何れかに記載された反応混合物又は発熱混合物を酸化性ガス環境下で、温度上昇分を1℃以上にする発熱混合物の製造方法、等が一例として挙げられる

更に、発熱混合物に他の成分を加え、更に、酸化性ガス処理を行い、発熱混合物としてもよい。

尚、酸化性ガス接触処理時の反応混合物の環境は0℃以上の環境下で、酸化性ガスと接触させ、10分以内に、反応混合物の温度上昇分を1℃にさせれば制限はなく、開放系で行う場合、フタのない容器の中に存在する状態でも、不織布等の通気性シート状物を通じて空気等の酸化性ガスが入る状態でもよい。

また、酸化性ガス接触処理は攪拌下、非攪拌下、流動下又は非流動下の何れでもよく、バッチ式でも連続式でもよい。

最終的な発熱組成物としては、

1) 上記1乃至12の何れかに記載の方法で製造された発熱混合物を発熱組成物原料とする発熱組成物、

2) 1)の発熱組成物に他の成分を加えた発熱組成物、

3) 1)又は2)の何れかに記載の発熱組成物を水分調整した発熱組成物、の何れかが挙げられる。また、前記必須成分以外の成分を添加する時期と水分調整の時期の

順序の制限はない

ここで、反応混合物、更に酸化性ガス処理を行う前の発熱混合物中の含水量は通常0.5～20重量%であり、好ましくは1～15重量%であり、より好ましくは2～10重量%であり、更に好ましくは3～10重量%であり、更に好ましくは6～10重量%である。

前記酸化性ガスとの接触後の反応混合物の温度は温度上昇分が1℃以上であれば制限はないが、好ましくは1～80℃であり、より好ましくは1～70℃であり、更に好ましくは1～60℃であり、更に好ましくは1～40℃である。

反応混合物と酸化性ガスとの接触時の環境温度は反応混合物の温度が所定以上に上がれば、制限はないが、好ましくは0℃以上であり、より好ましくは0～250℃であり、更に好ましくは10～200℃であり、更に好ましくは20～150℃であり、更に好ましくは25～100℃であり、更に好ましくは25～50℃である。

反応混合物と酸化性ガスとの接触時の反応混合物の温度上昇分が1℃以上になる時間が10分以内であれば制限はないが、好ましくは1秒～10分であり、より好ましくは1秒～7分であり、更に好ましくは1秒～5分であり、更に好ましくは2秒～5分であり、更に好ましくは2秒～3分であり、更に好ましくは2秒～1分である。

酸化性ガスの温度は前記環境温度が保たれれば、制限はない。

酸化性ガスとは、気体で酸化性があれば如何なるものでもよいが、酸素ガス、空気、又は窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガスなどの不活性ガスと酸素ガスとの混合気体が一例として挙げられる。前記混合気体としては、酸素が含まれていれば制限はないが、10%以上の酸素ガスを含むことが好ましく、これらの中で、特に、空気が好ましい。所望ならば、白金、パラジウム、イリジウム及びそれらの化合物などの触媒を用いることもできる。

酸化反応は、攪拌下に酸化性ガス雰囲気中で、所望により加圧下で、更に／若しくは、超音波照射下で行うことができる。

酸化反応の最適条件は実験的に適宜決めればよい。

酸化性ガスの使用量は、制限はなく、酸化性ガスの種類、鉄粉の種類や粒度、水分量、処理温度、処理方法などによって調整をすればよい。

開放系の場合は、必要酸素量が取り込めれば制限はない。反応混合物の飛散やゴミ等の混入を防ぐため、不織布や織布等の通気性素材で回りを囲んでもよく、通気性がある状態であれば開放系とする。

酸化性ガスを吹き込む方式で、空気を使用した場合、一例として、鉄粉200gに対して、1気圧下、空気の量は、好ましくは0.01~1000リットル/分、より好ましくは0.01~100リットル/分、更に好ましくは0.1~50リットル/分である。他の酸化性ガスの場合、空気の場合を基準として、酸素の濃度により換算すればよい。

所望により、過酸化物を添加してもよい。過酸化水素、オゾンが一例として挙げられる。

ここで、酸化性ガスとの接触処理時の反応混合物又は発熱混合物の状態は鉄粉が部分酸化されれば、静置状態でも、移動状態でも、攪拌等による流動状態でも何れでもよく、適宜選択すればよい。また、反応混合物、発熱混合物及び発熱組成物の各成分の混合時並びに水分調整時の混合酸化性ガスとの接触処理時の環境に制限はなく、酸化性ガス雰囲気中や酸化性ガスの吹き込み等が一例として挙げられる。

[0077] 上記発熱組成物の温度上昇を測定する方法は次の通りである。

- 1) 周囲温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の条件下、発熱組成物を非通気性の外袋封入状態で1時間放置する。
- 2) 脚付き支持台の塩化ビニル製支持板(厚さ3mm×長さ縦600mm×幅横600mm)の裏面の中央部付近に成形型の抜き穴形状を覆うように磁石を設ける。
- 3) 温度センサーを支持板中央部上に置く。
- 4) 厚さ約 $80 \mu\text{m}$ の粘着剤層付き厚さ $25 \mu\text{m}$ ×長さ250mm×幅200mmのポリエチレンフィルムの中央がセンサーのところにくるようにして、粘着層を介して支持板に貼り付ける。
- 5) 外袋から発熱組成物を取り出す。
- 6) 前記ポリエチレンフィルムの中央部上に、長さ80mm×幅50mm×高さ3mmの抜き穴を持つ長さ250mm×幅200mmの型板を置き、その抜き穴付近に試料を置き、押し込み板を型板上に沿って動かし、試料を押し込みながら抜き穴へ入れ、型板面に沿って、試料を押し込みながら擦り切り(型押し込み成形)、型内に試料を充填

する。次に、支持板下の磁石を除き、温度測定を開始する。

発熱温度の測定はデータコレクタを用い、測定タイミング2秒で、10分間温度測定をし、3分後の温度をもって、発熱立ち上がり性を判定する。

足温用発熱体の発熱試験については、JIS温度特性試験に従うものとする。

[0078] 前記酸化性ガス処理をした発熱組成物中の鉄粉又は活性鉄粉は、表面の少なくとも一部が鉄の酸素含有皮膜で被覆されている。鉄の酸素含有皮膜の表面の被覆程度は表面の少なくとも一部が被覆されていれば、制限はなく、全面でもよい。本発明の発熱組成物の場合、塩素イオン等の反応促進剤のイオンが発熱組成物に含まれるので、塩素イオン等の反応促進剤のイオンによる腐食効果により、酸化皮膜の防食効果がないので、一種の腐食である酸化反応が阻害されることはない。特に鉄の酸素含有皮膜が塩素イオン等の反応促進剤のイオンと共存して作成される場合は、その効果は大である。上記鉄以外の金属が表面にある場合はそれら鉄以外の金属以外の部分の少なくとも一部が鉄の酸素含有皮膜で被覆されていればよい。

本発明の鉄粉には、

1. 全面(均一)腐食、
 2. 孔食、すきま腐食、
 3. 応力腐食割れ等がおこり、等する領域が生じるとともに、凹凸やすき間も生ずる。
- このため、親水性及び酸化触媒性(FeO等)を自らの部分に持つことになると推定される。混合でなく、自らの部分に酸素含有皮膜を持つことが発熱組成物を製造する上に重要である。特に鉄成分を反応促進剤、水を必須成分として酸化性ガスとの接触処理をした鉄成分には、酸化物、水酸化物、塩素イオン、水素イオン等を主体とする反応活性部が生じ、発熱反応性、親水性が向上し、発熱立ち上がり性、成形性が著しく向上すると思われる。

[0079] 上記Bについて

前記所定量のウスタイトを含む鉄成分に含まれるFeO(ウスタイト)量は、鉄とのX線ピーク強度比で、通常は2~50重量%であり、好ましくは2~40重量%、より好ましくは2~30重量%であり、更に好ましくは5~30重量%であり、更に好ましくは6~30重量%である。50重量%を超えても発熱立ち上がり性はよいが、発熱持続時間が短

くなる。2重量%未満であると発熱立ち上がり性が鈍くなる。

前記所定量の酸素含有皮膜やウスタイトを有する鉄粉の酸素含有皮膜の厚さやウスタイト量は積層時の発熱組成物又は発熱組成物成形体に適用する。

[0080] 前記鉄粉が炭素成分を含有及び／又は炭素成分で被覆された鉄粉も好ましく、前記炭素成分に対して、鉄成分が50重量%以上であれば前記炭素成分の割合は制限はないが、鉄粉表面が0.3～3.0重量%の導電性炭素質物質で部分的に被覆された鉄粉は有用である。導電性炭素質物質は、カーボンブラック、活性炭、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、フラーレン等が一例として挙げられ、ドーピングによって導電性を有するものであってもよく、鉄粉は、還元鉄粉、アトマイズ鉄粉、スポンジ鉄粉が一例として挙げられ、特に、導電性炭素質物質が活性炭で、鉄粉が還元鉄粉である場合が足温用発熱体には有用である。

また、導電性炭素質物質被覆を効率よく行うために鉄粉の流動性を害さない程度に0.01～0.05重量%の油分、例えばスピンドル油等を添加してもよい。

[0081] 足温用発熱体中の発熱組成物の易動水値及び混合物や足温用発熱体中の発熱組成物中の鉄粉の鉄酸化物皮膜の厚さ、ウスタイト量を測定する場合は、発熱組成物や混合物を各項目に従って測定すればよい。即ち、

1) 易動水値

足温用発熱体から発熱組成物を取り出し、前記易動水値の測定法に従って測定する。

2) 鉄粉の鉄酸化物皮膜の厚さ、ウスタイト量

窒素雰囲気下、窒素置換されたイオン交換水に発熱組成物、発熱組成物成形体、発熱組成物圧縮体又は混合物を分散させ、磁石で鉄粉を分離し、窒素雰囲気下で乾燥させたものを測定用試料とする。

[0082] 本発明の発熱組成物は、鉄粉、炭素成分、反応促進剤、水を必須成分とし、その製造方法は、工業的に実用化が可能で、鉄粉と反応促進剤と水を必須成分とし、含水量が1～20重量%で、余剰水量を示す易動水値が0.01未満の反応混合物を、0℃以上の環境下、酸化性ガスと接触させ、10分以内に反応混合物の温度上昇分を1℃以上にし、発熱混合物を製造し、該発熱混合物を原料とし、発熱組成物とするか

、又は、その後、更に水分調整をし発熱組成物とするか、炭素成分等の添加や水分調整をし、発熱組成物としてもよい。

本発明は反応混合物の含水量を一定量以下、特に余剰水量を一定量以下にし、酸化性接触処理をすることで、短時間に酸化性ガス接触処理が行えるようにした。余剰水量の特定化と短時間処理により、発熱組成物の初期の発熱立ち上がりがよくなかったり、発熱保持時間が短くなったりする等の酸化性ガス接触処理に起因する悪影響が回避でき、工業的大量生産方法が確立できた。また、酸化性ガス接触処理中は、攪拌等をしなくてもよいが、攪拌等をした方が酸化性ガス接触処理が確実に行える。

ここで、酸化性ガスとの接触処理の反応混合物又は発熱混合物の状態は鉄粉が部分酸化されれば、静置状態でも、移動状態でも、攪拌等による流動状態でも何れでもよく、適宜選択すればよい。また、反応混合物、発熱混合物及び発熱組成物の各成分の混合時並びに水分調整時の混合時の環境に制限はなく、酸化性ガス雰囲気中や酸化性ガスの吹き込み等が一例として挙げられる。

[0083] 水分調整とは発熱混合物を酸化性ガスと接触処理した後に水又は反応促進剤の水溶液を加えることである。加える量には制限はないが、接触処理により、減量した重量を加えることや、所望の易動水値となる重量を加えることが一例として挙げられる。

水分調整を行うかどうかは用途により適宜決めればよい。

[0084] 本発明の発熱組成物は、鉄粉、炭素成分、反応促進剤、水を必須成分とし、鉄粉、反応促進剤及び水を必須成分とした反応混合物を酸化性ガスで接触処理したものを原料にしたもので、通常は発熱混合物を水分調整したもので、発熱立ち上がりがよく、適量の余剰水と相まって、優れた成形性を有する発熱組成物である。また、これを使用して、使用時にすぐに温まる足温用発熱体が製造できる。

したがって、少なくとも鉄粉は、更に炭素成分も含め、酸化性ガスの接触処理による酸化の履歴を有し、これが優れた発熱立ち上がり性、発熱持続性及び優れた成形性に深くかかわっていると思われる。

[0085] 本発明の酸化性ガスの接触処理をした鉄粉を使用すると、発熱組成物中の活性炭等の炭素成分を、例えば、20%以上減らすことができる。炭素成分添加量を減少す

ることにより、コストが下がる。

[0086] 本発明の発熱混合物の製造方法によれば、優れた発熱立ち上がり性、優れた親水性、優れた成形性を有する発熱組成物を得ることができる。易動水値0.01~50、特に0.01~20との併用により著しく優れた成形性と発熱特性を併せ持つ発熱組成物が得られる。

本発明の製造方法により製造された発熱組成物は発熱立ち上がり性が著しく向上されているので、発熱組成物中の活性炭等の炭素成分の添加量を、例えば、20%以上減少でき、コストダウンに貢献できる。

また、親水性が著しく向上されているので、型を使った成形性が著しく向上するので、成形後に発熱組成物成形体の周辺に発熱組成物の崩れ片をまき散らさないで、シールが的確にでき、シール切れのない足温用発熱体が製造できる。これにより、種々の形状の発熱組成物成形体が製造でき、種々の形状の足温用発熱体ができる。

[0087] また、発熱組成物の発熱立ち上がり性を向上させる意味から、下記のものが好ましい。

1) 発熱組成物の必須成分又はそれに酸性物質やその他必要成分を加えたものを酸化性ガスとの接触処理(自己発熱等)したものの、それを水分調整したものの又はその他の成分を加え混合し、発熱組成物としたもの。

2) 表面の少なくとも一部に酸化物等の酸素含有皮膜を有する下記いずれかの活性鉄粉を鉄粉として使用する。

a) 鉄粉の表面についてオージェ電子分光法で求めた3nm以上の厚さの鉄の酸素含有皮膜を有する鉄粉。

b) ウスタイトの含有量が鉄とのX線ピーク強度比で、2~50重量%の鉄粉。

3) 鉄粉の表面の少なくとも一部に酸化物等の酸素含有皮膜を有する活性鉄粉を酸素含有皮膜を有しない鉄粉に混合したものを鉄粉として使用する。この場合、活性鉄粉が60重量%以上で、活性鉄粉以外の鉄粉を40重量%未満とした混合物とすることが好ましい。

[0088] 前記酸化性ガス処理をした発熱組成物又は活性鉄粉を含有する発熱組成物及び

それを利用してものを長時間保存する場合は、水素発生抑制剤を組み合わせるのが好ましい。これにより、水素発生が抑制され、保存時等に外袋の膨らみもなく、発熱立ち上がり性のよい発熱特性の優れた足温用発熱体が得られるからである。

[0089] また、市場に提供される、発熱組成物を収納袋に収納した足温用発熱体は非通気性の収納袋である外袋に収納して長期保存可能を前提として提供されるので、水素発生抑制剤を含有した発熱組成物を使用することが好ましい。酸化性ガスの接触処理を経た発熱組成物は活性な組成物であるので、水素発生抑制剤を含有する事が肝要である。また、pH調整剤を併用するとその効力はより強化される。

[0090] また、易動水値0.01未満の発熱組成物は、その反応特性や発熱特性に影響しない範囲において、凝集助剤、凝集化剤、集塊補助剤、乾燥バインダー、乾燥結合剤、乾燥結合材、粘着性素材、増粘剤、賦形剤、水溶性高分子をそれぞれ0.01～3重量部の範囲内で含有してもよい。

前記凝集助剤とは、特許第3161605号公報(特表平11-508314号公報)に記載されている凝集助剤で、ゼラチン、天然ガム、コーンシロップ等である。

前記凝集化剤とは、特表平2002-514104号公報に記載されている凝集化剤で、コーンシロップ、マルチトールシロップ等である。

前記集塊補助剤とは、特表平2001-507593号公報に記載されている集塊補助剤で、コーンシロップ等である。

前記乾燥バインダーとは、特表平2002-514104号公報に記載されている乾燥バインダーで、微結晶セルロース、マルトデキストリン等又はこれらの混合物である。

前記乾燥結合剤とは、特表平2001-507593号公報に記載されている乾燥結合剤で、マルトデキストリン、噴霧された乳糖等である。

前記乾燥結合材とは、特表平11-508314号公報に記載されている乾燥結合材で、微晶質セルロース、マルトデキストリン等又はこれらの混合物である。

前記粘着性素材又はバインダーとは、特開平4-293989号公報に記載されている粘着性素材又はバインダーで、水ガラス、ポリビニールアルコール(PVA)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等である。

前記増粘剤とは、特開平6-343658号公報に記載されている増粘剤で、コーンス

ターチ、馬鈴薯デンプン等である。

前記賦形剤とは、特開平7-194641号公報に記載されている賦形剤で、 α 化でんぷん、アルギン酸ナトリウム等である。

前記水溶性高分子とは、粘着剤層での水溶性高分子が使用できる。

[0091] 本発明の成形性発熱組成物を構成する非水溶性固形成分の粒径は、発熱組成物が成形性を有すれば制限はない。発熱組成物を成形した発熱組成物成形体のサイズである縦、横、高さの何れかが小さくなる場合は粒径を小さくする方が成形性が向上する。

更に、成形性発熱組成物を構成する固形成分の粒径を小さくすることは成形上好ましい。成形性発熱組成物を構成する成分中、反応促進剤と水を除く非水溶性固形成分の最大粒径は好ましくは2.5mm以下であり、より好ましくは930 μ m以下であり、更に好ましくは500 μ m以下であり、更に好ましくは300 μ m以下であり、更に好ましくは250 μ m以下であり、更に好ましくは200 μ m以下であり、且つ、前記固形成分の粒径の80%以上が、通常500 μ m以下で有り、好ましくは300 μ m以下で有り、より好ましくは250 μ m以下であり、更に好ましくは200 μ m以下であり、更に好ましくは150 μ m以下であり、更に好ましくは100 μ m以下である。

尚、非水溶性固形成分の粒径とは、篩を使って分離し、前記篩を通過したものをその篩の口径から算出した粒径である。即ち、篩を、上から8、12、20、32、42、60、80、100、115、150、200、250及び280メッシュ等の篩並びに受皿の順に組み合わせる。最上段の8メッシュ篩に非水溶性固形成分粒子を約50g入れ、自動振盪機で1分間振盪させる。各篩及び受皿上の非水溶性固形成分粒子の重量を秤量し、その合計を100%として重量分率により粒径分布を求める。特定メッシュの櫛の下のすべての受け皿の合計が前記粒径分布の合計値である100%になった場合、前記特定メッシュの口径から算出した大きさ(μ m)をもって、その非水溶性固形成分の粒径とする。尚、各メッシュ篩は他のメッシュ篩を組み合わせてもよい。ここで、16メッシュパスは粒径1mm以下、20メッシュパスは粒径850 μ m以下、48メッシュパスは粒径300 μ m以下、60メッシュパスは粒径250 μ m以下、65メッシュパスは粒径200 μ m以下、80メッシュパスは粒径180 μ m以下、100メッシュパスは粒径150 μ m以下、11

5メッシュパスは粒径120 μ m以下、150メッシュパスは粒径100 μ m以下、250メッシュパスは粒径63 μ m以下とする。以下のメッシュも同様とする。

[0092] また、発熱組成物は、水分調整状態や余剰水量により、粉体又は粒状発熱組成物(易動水値が0.01未満)、成形性発熱組成物(易動水値が0.01~20)、シャーベット状発熱組成物(易動水値が20を超え50以下)に分類することができる。易動水値により分類された発熱組成物は前記通りである。

[0093] 本発明における成形性とは、抜き穴を有する抜き型を用いた型通し成形や凹状の型を用いた鑄込み成形により、抜き穴や凹状型の形状で発熱組成物の積層体ができ、型離れを含め成形後、発熱組成物成形体の成形形状を維持することを示すものである。成形性があると発熱組成物成形体が少なくとも被覆材に覆われ、基材と被覆材の間にシール部が形成されるまで、形状が維持されるので、所望の形状でその形状周縁部でシールが出来、シール部に発熱組成物の崩れ片であるいわゆるゴマが散在しないので、シール切れがなくシールできる。ゴマの存在はシール不良の原因となる。

次に、上記成形性について、測定装置、測定方法及び判定法について説明する。

1) 測定装置

測定装置については、走行可能な無端状ベルトの上側にステンレス製成形型(中央部に縦60mm×横40mmの四隅がR5に処理された抜き穴を有する厚さ2mm×縦200mm×横200mmの板)と固定可能な擦り切り板を配置し、それと反対側である無端状ベルトの下側に磁石(厚さ12.5mm×縦24mm×横24mm、磁石が並列に2個)を配置する。前記磁石は、擦り切り板及びその近傍の領域、且つ、成形型の抜き穴の進行方向と垂直な方向の断辺(40mm)で覆われる領域より大きい領域を覆うものとする。

2) 測定方法

測定方法については、前記測定装置の無端状ベルトの上に厚さ1mm×縦200mm×横200mmのステンレス板を置き、その上に厚み70 μ m×縦200mm×横200mmのポリエチレンフィルムを置き、更にその上にステンレス製成形型を置く。その後、前記成形型の抜き穴の無端状ベルトの進行側端部から50mmの位置に擦り切り板

を固定後、前記擦り切り板と前記抜き穴の間で擦り切り板付近に発熱組成物50gを置き、無端状ベルトを1.8m/minで動かし、発熱組成物を擦り切りながら成形型の抜き穴へ充填する。

成形型が擦り切り板を完全に通過後、無端状ベルトの走行を停止する。次に成形型を外し、ポリエチレンフィルム上に積層された発熱組成物成形体を観察する。

3) 判定方法

判定方法については、前記発熱組成物成形体の周縁部において、最大長さが800 μ mを超える発熱組成物成形体の崩れ片が無く、最大長さ300から800 μ mの発熱組成物成形体の崩れ片が5個以内である場合に、前記発熱組成物は成形性があるとする。前記成形性は、成形方式に使用する発熱組成物には必須の性質である。これがないと成形方式による足温用発熱体の製造は不可能である。

[0094] 本発明の発熱組成物は、耐圧縮性を有するもので、ここで耐圧縮性とは成形型に収容した発熱組成物成形体を型内圧縮し、型厚みの70%の厚みを有する発熱組成物圧縮体が、圧縮前の発熱組成物成形体の発熱立ち上がり性(発熱組成物の発熱試験での試験開始後1分と3分での温度差)の80%以上の発熱立ち上がり性を保持することである。

ここで、耐圧縮性のための発熱立ち上がり性の測定法について説明する。

1. 発熱組成物成形体、

1) 脚付き支持台の塩化ビニル製支持板(厚さ5mm×長さ600mm×幅600mm)の裏面の中央部付近に成形型の抜き穴形状を覆うように磁石を設ける。

2) 温度センサーを支持板の表面中央部上に置く。

3) 厚さ約80 μ mの粘着剤層付き厚さ25 μ m×長さ250mm×幅200mmのポリエチレンフィルムの中央がセンサーのところにくるようにして、粘着層を介して支持板に貼り付ける。

4) 長さ280mm×幅150mm×厚さ50 μ m~2mmの敷板上に長さ230mm×幅155mm×厚さ25 μ m~100 μ mのポリエチレンフィルム的一端が敷板の外側に約20mm出るようにし、且つ、その長さ方向は一端が敷板の一端とほぼ一致するようにポリエチレンを設置する。

5) 前記敷板上のポリエチレンフィルム上に長さ80mm×幅50mm×高さ3mmの抜き穴を持つ長さ230mm×幅120mm×厚さ3mmの型板を置く。その場合、型板の長さ方向の一端を敷板とポリエチレンフィルムが一致して置かれている一端に合わせ、更に、幅方向において、ポリエチレンフィルムが敷板より外側にはみ出している側と反対の端部より約20mm中央部の位置に型板の幅の一端部がくるようにして、型板をポリエチレンフィルム上に設置する。次に、支持板上に敷板とともに置く。

6) その抜き穴付近に試料を置き、押し込み板を型板上に沿って動かし、試料を押し込みながら抜き穴へ入れ、型板面に沿って、試料を押し込みながら擦り切り(型押し込み成形)、型内に試料を充填する。

7) 支持板下の磁石を除き、更に、はみ出したポリエチレンフィルムの端部を押さえ、敷板を除き、温度測定を開始する。

2. 発熱組成物圧縮体

1)～6)は、発熱組成物成形体の場合と同じである。

8) 抜き穴と凹凸の関係で、ほぼぴったりと抜き穴に入る、厚さ0.9mmの凸部を有する押し型を抜き穴に合わせておき、ロールプレスや板プレスにて圧縮して、厚さ2.1mmの発熱組成物圧縮体を型内に作成する(型厚みの70%に圧縮)。

9) 支持板上に敷板とともに置き、支持板下の磁石を除き、更に、はみ出したポリエチレンフィルムの端部を押さえ、敷板を除き、温度測定を開始する。

発熱温度の測定は、データコレクタを用い、測定タイミング2秒で、5分間温度測定をし、1分後と3分後の温度差をもって耐圧縮性を判定する。

圧縮後の厚みは、好ましくは型厚みの50～99.5%であり、より好ましくは60～99.5%であり、更に好ましくは60～95%である。

尚、本発明において、発熱組成物成形体には、発熱組成物圧縮体を含むものとする。

[0095] 前記発泡シートとしては、発泡ポリウレタン、発泡ポリスチレン、発泡ABS樹脂、発泡ポリ塩化ビニル、発泡ポリエチレン又は発泡ポリプロピレンから選ばれた少なくとも1種で形成されたシートが一例として挙げられる。

[0096] 固定手段としては、関節周囲部用温熱包装体や発熱部を有するものを所要部に固

定できる固定能力を有するものであれば制限はない。

前記固定手段として一般的に採用されている、粘着剤層、鍵ホック、ホックボタン、ベルクロ等の面ファスナー、マグネット、バンド、ひも等及びそれらを組み合わせたものを任意に使用できる。

尚、バンドの場合、面ファスナーと粘着剤層との組み合わせで調整用固定手段を更に構成しても構わない。

ここで、面ファスナーとは、マジックテープ(登録商標)、マジックファスナー(登録商標)、ベルクロファスナー、フックアンドループテープ等の商品名で知られているもので、雌ファスナーであるループと前記雌ファスナー締結し得る雄ファスナーであるフックとの組み合わせで締結機能を有するものである。前記ループ機能を有するものとして、不織布や、毛羽立ち、わなを有する糸の織布等あるが、バンドを形成する芯材の表面にこれらループ機能(雌ファスナー機能)を有するものを被覆してもよいが、これ自体でバンドを構成してもよい。雄ファスナー部材であるフック部材は特に制限はないが、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂やポリアミド、ポリエステル等から形成されたものが一例として挙げられる。フックの形状は特に限定されるものではないが、断面がI字型、逆L字型、逆J字型、いわゆるきのこ型等の形状のフックがループに引っかかり易く、かつ肌に極度の刺激感を与えない点で好ましい。尚、フックがファスニングテープの全面積に粘着されていてもよく、更にテープ基体を省略してフックのみで、ファスニングテープとして使用してもよい。

前記粘着剤層は、保水剤、吸水性ポリマー、pH調整剤、界面活性剤、有機ケイ素化合物、疎水性高分子化合物、焦電物質、酸化防止剤、骨材、繊維状物、保湿剤、機能性物質又はこれらの混合物からなる付加的な成分から選ばれた少なくとも1種を含有してもよい。

本発明の粘着剤は、非親水性粘着剤、混合粘着剤、親水性粘着剤(ジェル等)に分類される。

前記粘着剤層を構成する粘着剤としては、皮膚や衣服に付着するに必要な粘着力を有するものであれば、制限はなく、溶剤系、水性系、エマルジョン型、ホットメルト型、反応性、感圧系、或いは、非親水性粘着剤、親水性粘着剤などの各種形態が用い

られる。

前記粘着剤層は、前記非親水性粘着剤から構成される非親水性粘着剤1層と前記非親水性粘着剤から構成される非親水性粘着剤層とがある。

前記非親水性粘着剤層が吸水性ポリマーや保水剤を含有して吸水性を改良したものは非親水性粘着剤層として扱う。

前記親水性粘着剤層と基材又は被覆材との間にホットメルト系の粘着剤を設けてもよい。

また、前記親水性粘着剤を関節周囲部用温熱包装体に設ける場合制限はなく、関節周囲部用温熱包装体のシール処理後に親水性粘着剤層を関節周囲部用温熱包装体に設けてもよい。

また、粘着剤層としては、通気性を有するものであっても、通気性を有しないものであってもよい。用途に応じて適宜選択をすればよい。通気性としては、全体として通気性があればよい。例えば、部分的に粘着剤が存在し、部分的に粘着剤の存在しない部分があり、領域全体として通気性がある粘着剤層が一例として挙げられる。

通気性の基材及び／又は被覆材に粘着剤をそのまま層状に積層するにあたり、その通気性を維持する方法としては、例えば、粘着剤を印刷、或いは、転写により、粘着剤層を部分的に積層し、その非積層部を通気部とする方法と、粘着剤を糸状に円を描きながら、一方向に移動させたり、ジグザグに移動させたりするなど適宜二次元方向に運行させ、その糸状の粘着剤の隙間が通気性ないし透湿性を維持させたり、粘着剤を発泡させる方法やメルトブロー方式で形成された層とが一例として挙げられる。

非親水性粘着剤層を構成する粘着剤はアクリル系粘着剤、酢酸ビニル系粘着剤（酢酸ビニル樹脂系エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル樹脂系ホットメルト粘着剤）、ポリビニルアルコール系粘着剤、ポリビニルアセタール系粘着剤、塩化ビニル系粘着剤、ポリアミド系粘着剤、ポリエチレン系粘着剤、セルロース系粘着剤、クロロプレン（ネオプレン）系粘着剤、ニトリルゴム系粘着剤、ポリサルファイド系粘着剤、ブチルゴム系粘着剤、シリコンゴム系粘着剤、スチレン系粘着剤（例えば、スチレン系ホットメルト粘着剤）、ゴム系粘着剤、シリコン系粘着剤等が一例として挙げられる。これ

らのうち、粘着力が高く、安価で、長期安定性が良く、しかも温熱を与えても粘着力の低下が少ない等の理由より、ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤又はホットメルト系高分子物質を含有する粘着剤が望ましい。

前記粘着剤に前記ベースポリマーの他に、所望により、他の成分、例えば、ロジン類、クマロンインデン樹脂、水添石油樹脂、無水マレイン酸変性ロジン、ロジン誘導体類又はC5系石油樹脂等の脂環族系石油樹脂に代表される石油樹脂類等の粘着付与剤やテルペンフェノール系樹脂、ロジンフェノール系樹脂、アルキルフェノール系樹脂等のフェノール系粘着付与剤(特にアニリン点が50°C以下の粘着付与剤)、ヤシ油、ヒマシ油、オリーブ油、ツバキ油、流動パラフィン等の軟化剤、軟化剤、老化防止剤、充填剤、骨材、粘着調整剤、粘着改良剤、着色剤、消泡剤、増粘剤、改質剤等が適宜配合し、ナイロン製衣類や混紡布製衣類への粘着性向上等の性能向上をしてもよい。

前記ホットメルト系の粘着剤としては、粘着性を付与した公知のホットメルト系粘着剤が挙げられ、具体的には、例えば、SIS、SBS、SEBS又はSIPS等のA-B-A型ブロック共重合体をベースポリマーとするスチレン系粘着剤、塩化ビニル樹脂をベースポリマーとする塩化ビニル系粘着剤、ポリエステルをベースポリマーとするポリエステル系粘着剤、ポリアミドをベースポリマーとするポリアミド系粘着剤、アクリル樹脂をベースポリマーとするアクリル系粘着剤、ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- α オレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィン系をベースポリマーとするポリオレフィン系粘着剤、1,2-ポリブタジエンをベースポリマーとする1,2-ポリブタジエン系粘着剤又はポリウレタンをベースポリマーとするポリウレタン系粘着剤、或いは、接着性の改善や安定性等を変えたこれらの変性体からなる粘着剤、若しくはこれらの粘着剤の2種以上の混合物が挙げられる。また、発泡させた粘着剤から構成される粘着剤層や粘着剤が架橋されたものから構成される粘着剤層も使用できる。

前記非芳香族系ホットメルト系粘着剤とは、ベースポリマーが芳香族環を含有しないホットメルト系粘着剤であれば、制限はない。オレフィン系ホットメルト系粘着剤やアクリル系ホットメルト系粘着剤等が一例として挙げられる。芳香族環を含有しないベー

スポリマーである非芳香族系ポリマーとは、オレフィンやジエン等のポリマーやコポリマーが挙げられる。一例としてオレフィン系ポリマーが挙げられる。オレフィン系ポリマーは、エチレン、 α オレフィンの重合体又は共重合体である。また、他のモノマーとしてブタジエン、イソプレン等のジエンも加えたものもよい。

α オレフィンとしては、二重結合が末端にあるモノマーであれば制限はなく、プロピレン、ブテン、ヘプテン、ヘキセン、オクテン等が一例として挙げられる。

芳香族系ホットメルト系粘着剤とは、ベースポリマーが芳香族環を含有するホットメルト系粘着剤で、A-B-A型ブロック共重合体に代表されるスチレン系のホットメルト系粘着剤等が一例として挙げられる。

前記A-B-A型ブロック共重合体において、Aブロックはスチレン、メチルスチレン等のモノビニル置換芳香族化合物Aで、非弾性重合体ブロックであり、Bブロックはブタジエン、イソプレン等の共役ジエンの弾性重合体ブロックであり、具体的には、例えば、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、又はこれらの水添タイプ(SEBS、SIPS)等が挙げられ、また、これらを混合して用いてもよい。

上記非親水性粘着剤層の水分増加による粘着力低下防止対策として上記非親水性粘着剤に更に吸水性ポリマーが配合された粘着剤層も使用できる。

前記親水性粘着剤層を構成する親水性粘着剤としては、親水性ポリマーや水溶性ポリマーを主成分として、粘着性を有し、粘着剤として親水性であれば特に制限はない。

前記親水性粘着剤の構成成分としては、ポリアクリル酸等の親水性ポリマーやポリアクリル酸ナトリウムやポリビニルピロリドン等の水溶性ポリマー、乾燥水酸化アルミニウムやメタケイ酸アルミン酸金属塩等の架橋剤類、グリセリンやプロピレングリコール等の軟化剤類、また、軽質流動パラフィンやポリブテン等の高級炭化水素やミリスチン酸イソプロピル等の一級アルコール脂肪酸エステル、シリコーン油等の含ケイ素化合物、モノグリセリド等の脂肪酸グリセリンエステル、オリーブ油等の植物油等の油性成分、また、パラオキシ安息香酸メチルやパラオキシ安息香酸プロピル等の防腐剤、N-メチル-2-ピロリドン等の溶解剤、カルボキシメチルセルロース等の増粘剤、ポ

リオキシエチレン硬化ヒマシ油やソルビタン脂肪酸エステル等の界面活性剤、酒石酸等のオキシカルボン酸、軽質無水ケイ酸、吸水性ポリマー、カオリン等の賦形剤、D-ソルビトール等の保湿剤、エデト酸ナトリウムやパラオキシ安息香酸エステルや酒石酸等の安定化剤、架橋型吸水性ポリマー、ホウ酸等のホウ素化合物、水等が一例として挙げられる。また、これらの任意の組み合わせから構成される。

仮着シール部は、粘着層を介して形成されるが、粘着層を構成する粘着剤は、常温でタックがある高分子組成物で形成された層で、仮着後ヒートシールができれば限定はない。

また、仮着に使用される粘着層を構成する粘着剤は前記粘着剤層の粘着剤が使用できる。非親水性の粘着剤が好ましい。粘着層を構成する粘着剤はヒートシールを構成するヒートシール材と相溶性が良く、粘着剤のベースポリマーの融点はヒートシール材の融点以下が好ましい。特に、ホットメルト系接着剤にはホットメルト系粘着剤が好ましい。また、ヒートシール材がオレフィン系の素材である場合は粘着剤としては、オレフィン系の粘着剤が好ましい一例として挙げられる。

通気調整材を固定する接着層は通常使用されている接着剤や粘着剤から構成される。特に粘着剤は有用であり、前記粘着剤層を構成する粘着剤が使用できる。

また、接着層の設ける方法については通気調整材が固定できれば制限はなく、全面に設けても、部分的や間欠的に設けてもよい。網状、ストライプ状、ドット状、帯状等、各種形状が一例として挙げられる。

また、粘着剤層を親水性粘着剤層にした場合、前記親水性粘着剤層と発熱組成物成形体との間に水分保持力の差がある場合にはその間にある基材等の包材を介して、水分の移動が起こり、双方に取って、不都合が起こる。特に保存中に多く起こる。これを防止するために、これらの間に介在する包材は、透湿度が、少なくとも、リッシー法(Lyssy法)による透湿度で、 $2\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることが好ましい。これを使用することにより、発熱体を非通気性収納袋である外袋に収納し保存する場合、水分移動が防げる。

粘着剤層に親水性粘着剤層を使用した場合、発熱組成物成形体と親水性粘着剤層との間に設けられた防湿性包装材の透湿度は、発熱性能に影響しない範囲で、水

分の移動が防止できれば制限はないが、リッシー法(Lyssy法)による透湿度で、通常、 $2\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であり、好ましくは $1.0\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であり、より好ましくは $0.5\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であり、更に好ましくは $0.01\sim 0.5\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ である。ここで、大気圧下、 40°C 、 $90\%\text{RH}$ という条件下の値である。尚、前記防湿性包装材は基材や被覆材としても使用できるし、単独で基材や被覆材等に積層してもよい。

前記防湿性包装材は、発熱組成物成形体と親水性粘着剤層の間の水分移動が防止できれば、制限はないが、金属蒸着フィルム、金属酸化物の蒸着フィルム、金属箔ラミネートフィルム、EVOH(エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体)系フィルム、二軸延伸ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニリデンコートフィルム、ポリ塩化ビニリデンをポリプロピレン等の基材フィルムに塗布してなるポリ塩化ビニリデンコートフィルム、アルミニウム箔等の金属箔、ポリエステルフィルム基材にアルミニウム等の金属を真空蒸着やスパッタリングしてなる非通気性包装材、可撓性プラスチック基材の上に、酸化ケイ素、酸化アルミニウムを設けた構造の透明バリア性フィルムを使用した包装用積層体が一例として挙げられる。前記外袋等に使用されている非通気性包装材も使用できる。

また、特開平2002-200108号公報の防湿性包装材等の包装材も使用でき、この記載内容を本発明に組み入れる。

水含有の親水性粘着剤(ジェル等)を粘着剤層に使用する場合、発熱組成物と前記粘着剤層の水分平衡を調整するために、発熱組成物中の塩化ナトリウム等の反応促進剤や吸水性ポリマー等の水分確保力のある物質の含有量を発熱組成物に対して、 $10\sim 40$ 重量%の範囲で、好ましくは $15\sim 40$ 重量%の範囲で、更に好ましくは $15\sim 30$ 重量%の範囲で調整してもよい。

また、透湿性がよく、皮膚への刺激性が低い粘着剤としては、特開平10-265373号公報、特開平9-87173号公報等の含水粘着剤(親水性粘着剤、ジェル)や特開平6-145050号公報、特開平6-199660号公報に記載されているホットメルト塗工できる粘着剤や特開平10-279466号公報や特開平10-182408号公報に記載されているゴム系粘着剤も有用であり、本各文献を引用し、全文を本明細書に組み入れる。

前記粘着剤層に含ませる機能性物質としては、機能を有する物質であれば制限はないが、芳香化合物、植物エキス、生薬、香料、スリム化剤、鎮痛剤、血行促進剤、むくみ改善剤、抗菌剤、殺菌剤、防かび剤、消臭剤、脱臭剤、経皮吸収性薬剤、脂肪分解成分、マイナスイオン発生体、遠赤外線放射体、磁気体、湿布剤、化粧品、竹酢液又は木酢液等から選ばれた少なくとも一種を一例として挙げられる。

具体的には、メントール、ベンツアルデヒド等の芳香族化合物、ヨモギエキス等の植物エキス、モグサ等の生薬、ラベンダー、ローズマリー等の香料、アミノフィリン、茶エキス等のスリム化剤、インドメタシン、d1-カンフル等の鎮痛剤、酸性ムコポリサッカライド、カミツレ等の血行促進剤、セイヨウトチンキ、フラボン誘導體等のむくみ改善剤、ホウ酸水、生理的食塩水、アルコール水等の湿布剤、タイソウ抽出液、カフェイン、トナリン等の脂肪分解成分、アロエエキス、ビタミン剤、ホルモン剤、抗ヒスタミン剤、アミノ酸類等の化粧品、石炭酸誘導體、ホウ酸、ヨード剤、逆性石鹼、サリチル酸系の物質、イオウ、抗生物質等の抗菌剤や殺菌剤、或いは、防かび剤が一例として挙げられる。

経皮吸収性薬剤としては、経皮吸収性のものであれば特に限定されるものではないが、コルチコステロイド類、消炎鎮痛剤、高血圧剤、麻酔剤、催眠鎮静剤、精神安定剤、抗菌性物質、抗真菌物質、皮膚刺激剤、炎症抑制剤、抗てんかん剤、鎮痛剤、解熱剤、麻酔剤、殺菌剤、抗微生物抗生物質、ビタミン類、抗ウイルス剤、むくみ改善剤、利尿剤、血圧降下剤、冠血管拡張剤、鎮咳去痰剤、スリム化剤、抗ヒスタミン剤、不整脈用剤、強心剤、副腎皮質ホルモン剤、血行促進剤、局所麻酔剤、脂肪分解成分等及びそれらの混合物が一例として挙げられるが、これらに限定されない。これら薬物は、1種又は必要に応じて2種以上配合されて用いられる。

このこの機能性物質の含有量としては、薬効を期待できる範囲であれば特に限定されるものではないが、薬理効果や経済性、更に、粘着力等の観点より、機能性物質の含有量が粘着剤100重量部に対して、好ましくは0.01~25重量部、更に好ましくは0.5~15重量部である。

また、粘着剤層の設ける方法については関節周囲部用温熱包装体が固定できれば制限はなく、全面に設けても、部分的や間欠的に設けてもよい。網状、ストライプ状

、ドット状、帯状等、各種形状が一例として挙げられる。

[0097] 本発明においてヒートシール層を構成するヒートシール材としては、単独素材でもよく、ヒートシール層を有する複合素材でもよく、加熱によって少なくともその一部が接合しうるものであれば制限はない。一例を挙げると、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンやオレフィン共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-イソブチルアクリレート共重合樹脂などのエチレン-アクリル酸エステル共重合樹脂等のエチレン系ホットメルト樹脂、ポリアミド系ホットメルト樹脂、ブチラール系ホットメルト樹脂、ポリエステル系ホットメルト樹脂、ポリアミド系ホットメルト樹脂、ポリエステル系ホットメルト樹脂、ポリメチルメタクリレート系ホットメルト樹脂、ポリビニルエーテル系ホットメルト樹脂、ポリウレタン系ホットメルト樹脂、ポリカーボネート系ホットメルト樹脂、酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等のホットメルト系樹脂及びそのフィルムやシートが一例として挙げられる。また、ホットメルト系樹脂及びそのフィルムやシートには、種々の酸化防止剤等添加剤を配合したのもを使用することができる。特に、低密度ポリエチレン、メタロセン触媒使用のポリエチレンが有用である。

[0098] 本発明において仮着とは、基材と被覆材との間に発熱組成物成形体を挟持する場合に、粘着剤からなる粘着層を介して、少なくとも基材と被覆材を粘着し、ヒートシールをするまでの間、収納した発熱組成物成形体を保留しておくための弱い感圧接着又は粘着をいう。

また、開着とは、ヒートシール後の仮着シール部において、未ヒートシール部領域の発熱組成物を前記領域に移動させること等により仮着を解くことである。

仮着シール部は、粘着層を介して形成されるが、粘着層を構成する粘着剤は、常温でタックがある高分子組成物で形成された層で、仮着後ヒートシールができれば限定はない。

また、仮着に使用される粘着層を構成する粘着剤としては、前記粘着剤層の粘着剤が使用できるが、非親水性の粘着剤が好ましい。粘着層を構成する粘着剤はヒートシールを構成するヒートシール材と相溶性が良いものが好ましく、粘着剤のベースポリマーの融点はヒートシール材の融点以下が好ましい。特に、ホットメルト系粘着剤が好ましい。また、ヒートシール材がオレフィン系の素材である場合は粘着剤としては

、オレフィン系の粘着剤が好ましい一例として挙げられる。

尚、仮着のための粘着層の設けかたには制限はなく、全面に設けても、部分的や間欠的に設けてもよい。網状、ストライプ状、ドット状、帯状等、各種形状が一例として挙げられる。

[0099] 以下、本発明の足温用発熱体の製造方法について詳細に説明する。本発明の製造方法は成形方式により、フィルム状又はシート状の基材上面の少なくとも一箇所の所定領域に、足の任意の部位を覆う形状で、発熱組成物を成形・積層し、前記成形体を覆うように被覆材を被せた足温用発熱体の製造方法である。更に、具体的には、フィルム状又はシート状の基材上に発熱組成物を型通し成形や鑄込み成形等で成形し、積層し、次いで、その上からフィルム状又はシート状の被覆材を被せて、積層された発熱組成物成形体周縁部の基材と被覆材とをヒートシールして成形体を得る。その後、成形体より大きいサイズで打ち抜き、足温用発熱体を製造する。

[0100] 尚、前記成形体と被覆材の間に通気性粘着剤層を設けたり、前記成形体と被覆材の間に不織布を設けたりして、足温用発熱体を製造してもよい。

[0101] また、発熱部を区分発熱部で構成してもよく、前記足温用発熱体の説明と重複するので説明は省略する。

[0102] 成形方式による、発熱部が区分化された区分発熱部を有する足温用発熱体の好ましい製造方法は、型を使った成形法であれば如何なるものでもよいが、型通し成形法や鑄込み成形法が一例として挙げられる。

[0103] 前記収納の工程後、シール工程、カット工程等を経て足温用発熱体を製造する。前記シール工程、カット工程等は従来方法、装置から適宜選択して使用すればよい。

[0104] 前記包材が基材及び被覆材からなり、前記基材及び被覆材の少なくとも一方又は一部が通気性を有し、少なくとも発熱組成物成形体の周縁部がシールされていることを特徴とする足温用発熱体の製造方法である。

[0105] 発熱組成物を基材上に型成形後、又は更に、被覆材で覆った後にローラ間を通して扁平状に整えた後、基材、被覆材等の少なくとも一部を外して、足温用発熱体としてもよいし、又はそのままにして、被覆材と基材を密封し、これを更に、非通気性の包

装材からなる外袋に入れて密封してもよい。

[0106] また、本発明の製造方法においては、積層体の何れか一方の露出面の全面又は一部に粘着剤層又は滑り止め層を形成してもよい。

[0107] 以下、本発明の足温用発熱体の製造方法を例を挙げて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0108] 本発明の足温用発熱体の製造方法は、発熱組成物の製造工程である第一工程、前記発熱組成物をフィルム状又はシート状の基材上面の少なくとも一箇所の所定領域に、足の任意の部位を覆う形状で、積層する第2工程、前記積層物を覆うように被覆材を被る第4工程の工程を順次行うことを基本工程とする。

更に、必要に応じて、下記の第1工程、第2工程(第2A工程、第2B工程、第2C工程、第2D工程)、第3工程(第3A工程、第3B工程、第3C工程)、第4工程(第4A工程)、第5工程、第6工程(第6A工程、第6B工程)、第7工程(第7A工程)、第8工程、第9工程、第10工程から選ばれた工程を重複も含め、基本工程に任意に介在させることができる。

第1工程:発熱組成物の製造工程

第2工程:成形工程(基材、磁石)第2A工程:型通し成形工程(抜き型、擦り切り板)

第2B工程:鋳込み成形工程(鋳込み型、擦り切り板)第2C工程:押し込み成形工程(抜き型、押し込み板)第2D工程:型内圧縮工程

第3工程:発熱組成物等への積層、散布、塗布工程第3A工程:通気性粘着性ポリマーの設置工程第3B工程:基材等への積層、散布、塗布工程第3C工程:発熱組成物の表面処理工程

第4工程:被覆工程(被覆材)第4A工程:被覆工程(敷材)

第5工程:加圧工程第6工程:シール工程

第6A工程:仮着・ヒートシール工程第6B工程:開着工程

第7工程:滑り止め層設置工程第7A工程:通気調整材設置工程

第8工程:足温用発熱体打ち抜き工程

第9工程:非通気性収納袋への足温用発熱体の収納工程

第10工程:外袋打ち抜き工程

本発明で使われる第1工程、第2工程、第2A工程、第2B工程、第2C工程、第2D工程、第3工程、第3A工程、第3B工程、第4工程、第4A工程、第5工程、第6工程、第7工程、第8工程、第9工程、第10工程を、重複を含み、順不同で、適宜組み合わせ、本発明の足温用発熱体を製造するものである。例えば、第1工程、第2工程、第4A工程、第4工程、第6工程、第8工程、第9工程、第10工程の順に行う製造方法や第1工程、第7工程、第2工程、第3A工程、第4A工程、第4工程、第6工程、第7工程、第8工程、第9工程、第10工程の順に行う製造方法や第1工程、第2工程、第3A工程、第4A工程、第4工程、第6工程、第7A工程、第7工程、第8工程、第9工程、第10工程の順に行う製造方法等を組むことができる。尚、滑り止め層を設けた基材を使用すれば、製造工程に滑り止め層設置工程を設けなくとも、滑り止め層を設けた足温用発熱体が製造できる。

[0109] 尚、各工程の雰囲気は、空気等酸素を含む雰囲気、鉄粉が空気中の酸素と接触し酸化されるのを防止するために窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気の何れであってもよい。適宜これらの雰囲気を工程に取り入れ、それらを組み合わせ、全体として製造工程を組めばよい。

[0110] この発熱組成物に磁石と擦り切り板を適用することで、型通し成形や鑄込み成形などによる転写、積層が至極容易で、且つ高速で超薄形の長時間発熱性を有する足温用発熱体が製造できる。更に、積層された発熱組成物を加圧することにより、更に薄い超薄形の長時間発熱性を有する足温用発熱体を製造できる。しかも余剰水分がバリア層となるので、空気の供給量が減少して発熱反応を実質的に停止する結果、製造時の発熱ロス、発熱組成物の品質低下及び発熱組成物の凝固に伴う種々の弊害が防止され、更に、排水性に優れるため、優れた発熱性を有する。吸水性ポリマー等を添加配合すれば、保水性高いので、使用時に長時間高性能の発熱温度特性が得られる。

[0111] 次に、各工程について詳細に説明する。第1工程は、まず所定量の鉄粉、活性炭、酸化促進剤、及び水、更に所望により分散安定剤、保水剤、吸水性ポリマー、発熱助剤、シリコーン樹脂、水素発生抑制剤、発泡剤などの成分を混合し、発熱組成物を製造する。投入、混合順序には特に制限はないが、

(1)前記全成分を、混合機に投入し、次いで、均一に混合、(2)前記各成分を、逐次、混合機に投入し、次いで、均一に逐次混合、(3)前記全成分のうち固形成分のみいくつかのグループにわけて、逐次投入、(4)全固形成分のみを混合機に投入し、その後、この混合機でこれらの成分を均一に混合し、次いで、これに水、或いは、金属の塩化物の水溶液又は分散液を投入して混合、等が一例として挙げられる。

[0112] 本発明第1工程で用いられる混合機としては、余剰水を有する発熱組成物を構成する成分を均一に混合するものであれば特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、混合・押し出しスクリュウ、リボンミキサー、スパルタンミキサー、ロールミキサー、バンバリーミキサー等が一例として挙げられる。

[0113] また、本発明発熱組成物を製造するにあたり、基本的に発熱組成物を構成する原材料が混合できれば、どのような混合装置を用いてもよい。

[0114] 第2工程は、フィルム状又はシート状の基材又は敷材の上における少なくとも一箇所の所定領域に、型通し成形、型押し混み成形、鋳込み成形等の成形によって、第1工程で得られた発熱組成物を任意の足部形状で成形する工程である。更に具体的に言えば、第2A工程、第2B工程が一例として挙げられ、適宜使用すればよい。ここで用いられる基材又は敷材としては、本発明足温用発熱体で説明したものと同様である。

[0115] 型通し成形法とは抜き型を使用し、長尺の基材の上に型の抜き形状の発熱組成物成形体を積層する成形機とそれを長尺の被覆材で覆い、目的とする区分け部分及び基材と被覆材の周辺部をヒートシールできる回転式のシール器を用いて、そのシール器を介し、発熱組成物成形体の周縁部をヒートシールし、封入処理する連続形成方法などである。

[0116] 鋳込み成形法とは、凹部を有する鋳込み型への充填と基材への移設により、発熱組成物積層体を長尺基材上へ積層する成型法である。連続式の場合は、ドラム状回転体による凹部への充填と基材への移設により、発熱組成物積層体を長尺基材上へ積層する成形機とそれを長尺の被覆材で覆い、目的とする発熱組成物成形体の周縁部及び基材と被覆材の周辺部をヒートシールできる回転式のシール器を用いて、そのシール器を介し、発熱組成物成形体の周縁部をヒートシールし、封入処理する

連続形成方法などである。

- [0117] 第2A工程においては、充填板と押し込みロールを使用して足部形状の抜き型や鑄込み型へ発熱組成物を供給したり、発熱組成物に流動性を与えるための攪拌装置を備えたシリンダー状ヘッドを使用し、ヘッド内に供給された発熱組成物を、攪拌しながら、発熱組成物に流動性を与え、足部形状の抜き型や鑄込み型へ供給する。このときヘッドに振動を与えてもよい。ヘッドのやや前方(型板の進行方向)下に固定して設けられた擦り切り板とその下に置かれた磁石の間を基材、型板及びそれらを受ける受け板(ベルトコンベアのベルト等)が一体となり通過する。磁石により前記発熱組成物が型を通して基材上に引かれ、同時に、擦り切り板により足部用型にそって前記発熱組成物の表面が擦り切られ、成形される。その後、型を基材から離す。磁石は磁性を有するものであればいかなるものでよく、永久磁石や電磁石が一例として挙げられる。尚、上記攪拌装置を簡素化して、回転式ブリッジ防止装置とし、ヘッドに供給した発熱組成物を型へ供給する時に生じるブリッジを防止させてもよい。また、充填板とは擦り切り板や押し込み板等、型へ発熱組成物を充填する治具をいう。
- [0118] 第2B工程においては、第2B工程において使用したシリンダー状ヘッドに、凹部を有する鑄込み型を有するロールを取り付け、発熱組成物をヘッドからロールに供給し、擦り切り板等の充填具により、前記型へ発熱組成物を押し込み表面を擦り切り、成形し、前記ロールの下に置かれた磁石の間を基材、型板及びそれらを受ける受け板(ベルトコンベアのベルト等)が一体となり通過する。磁石により前記発熱組成物が型を通して基材上に引かれ、同時に、擦り切り板により型にそって前記発熱組成物の表面が擦り切られ、成形される。その後、磁石により型内の発熱組成物を基材へ転写する。磁石は磁性を有するものであればいかなるものでよく、永久磁石や電磁石が一例として挙げられる。尚、上記攪拌装置を簡素化して、回転式ブリッジ防止装置を設け、ヘッドに供給した発熱組成物を型へ供給する時に生じるブリッジを防止させてもよい。
- [0119] 第2C工程においては、振動を与えながら、型押し込み、型通し転写、積層等の成形を行う。この振動を与える手段は本発明の発熱組成物に振動が起こればいかなるものでもよいが、偏心モーター、圧電素子又は空気等を使った通常使用されている

振動機器が一例として挙げられる。

- [0120] この場合、押板による発熱組成物の押し込みを行ってもよい。この押板は本発明の発熱組成物を型に押し込めればいかなるものでもよいが、好ましくはアクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエチレン等のプラスチック、鉄、ステンレス等の金属又はその複合体からなり、バネ性を有する板が一例として挙げられる。
- [0121] 第2D工程においては、スポンジロール、ゴムロール、型圧縮ロール等を使用して、型内にある発熱組成物を圧縮を行う。型内にある発熱組成物が圧縮できればいかなるものを使用してもよい。
- [0122] 第2工程においては、この発熱組成物は、基材上面における幅方向において一箇所、或いは、二箇所以上積層したり、基材の長手方向において千鳥掛け状に積層してもよい。
- [0123] 第3工程は、鉄粉、炭素成分、遠赤外線を放射するセラミック粉、遠赤外線を放射する繊維状物、焦電物質、マイナスイオン発生物質、骨材、有機ケイ素化合物、吸水剤、結合剤、増粘剤、賦形剤、凝集剤、可溶性粘着素材、吸水性ポリマー及び網状ポリマーから選ばれた少なくとも一種を成形された発熱組成物や基材や敷材へ積層又は散布する工程である。
- [0124] 第3工程は、フィルム状又はシート状の基材や被覆材に積層された発熱組成物上における少なくとも一箇所の所定領域に鉄粉、炭素成分、遠赤外線を放射するセラミック粉、遠赤外線を放射する繊維状物、焦電物質、マイナスイオン発生物質、骨材、有機ケイ素化合物、吸水剤、結合剤、増粘剤、賦形剤、凝集剤、可溶性粘着素材、吸水性ポリマー及び網状ポリマーから選ばれた少なくとも一種を積層、或いは、散布する工程である。
- [0125] 第3A工程は、基材、被覆材及び積層された発熱組成物から選ばれた少なくとも一種又はその一部に網状のポリマーを設ける工程である。これはメルトブロー、印刷、塗布等、通常の加工技術によってなされる。これにより本発明の発熱組成物の積層物をより強く基材及び／又は敷材及び／又は被覆材へ固定できる。更に、ポリマーが粘着性を有しているものであれば、この粘性によって、基材及び／又は敷材及び／又は発熱組成物及び／又は被覆材が貼り合わせられる。

- [0126] 第3B工程においては、鉄粉、炭素成分、遠赤外線を放射するセラミック粉、遠赤外線を放射する繊維状物、焦電物質、マイナスイオン発生物質、骨材、有機ケイ素化合物、吸水剤、結合剤、増粘剤、賦形剤、凝集剤、可溶性粘着素材及び吸水性ポリマーから選ばれた少なくとも一種を基材及び／又は敷材及び／又は被覆材へ積層又は散布する工程である。
- [0127] 第4工程においては、本発明の発熱組成物成形体を覆うようにフィルム状又はシート状の被覆材を被せる工程である。
- [0128] 第5工程においては、発熱組成物成形体をプレスロール等で圧縮、平坦化等により発熱組成物成形体の形状を整える工程である。即ち、プレスロール等により所望の圧力を発熱組成物成形体に加えて、形状を整え、形状維持性を向上させる。
- [0129] 特に、前述の発熱組成物をシート化する方法としては、1段のプレスロールで1回或いは複数回繰り返し圧延する1段プレスロール方式の圧延装置を用いる方法、又は複数段のプレスロールにより一度の圧延工程で複数回の圧延を行う多段プレスロール方式の圧延装置を用いる等、当該発熱性材料をシート化できるものであれば特に限定されるものではない。
- [0130] この場合において、発熱組成物の組成により一度の圧延でシート化不可能なとき、或いは発熱性シートの厚みの変更や高密度化を要求されるときには、複数回プレスすればよく、この際、段階的に圧力を向上すればよい。
- [0131] そして、発熱組成物を圧着するようにプレスロールにてプレスを行って足部用発熱性シート状に成形し、この発熱性シートをロール状に巻き取って保存性や搬送性、更に加工性等を向上させてもよく、この場合、足部用発熱性シートのプレスロールによる加圧、巻き取りを複数回繰り返して、足部用発熱性シートの密度や空気の流入性を調整してもよい。
- [0132] 第6工程においては、前記発熱組成物成形体を周縁部にて、所定の足部形状に合わせてシールする工程である。前記シールはホットメルト系接着剤層を用いるヒートシールとホットメルト系粘着剤層を用いる圧着シールとがある。ヒートシールはヒートシールできれば制限はないが、通常一対のヒートシールロールを一組で行う場合と、2組、3組を連設した多設ヒートシールロールで行う場合がある。一対のロールの温度

は同じでもよいし、一つのロールと他のロールの温度が異なってもよい。また、一本のヒートシールロールの表面は無地、断面形状が凹凸の模様、無地と断面形状が凹凸状の模様の混合の何れでもよい。模様の混合とはシール部の内側が無地で外側が模様又はシール部の内側が模様で外側が無地又は部分的に無地部分的に模様のことである。これらのヒートシールロールをくみあわせ、裏と表の模様の異なるシールにしてもよいし、裏が無地で表が模様のシール部でもよい。また、圧着シールはシール層の融点以上にロールを加熱せず、ホットメルト系粘着剤層と圧着シールを用いる以外はヒートシールの場合と同様である。ただし、圧着シールでも、圧着時、粘着剤層の流動性を増すために、シール層の融点を超えない範囲で加温できる。ここで用いられる敷材及び被覆材としては、本発明足温用発熱体で説明したものと同様である。

[0133] 第6A工程は、仮着ロールを使用し、加圧により、基材、被覆材等に設けられた、粘着層を使い、仮着し、次にヒートシールロールにてヒートシールする仮着・ヒートシール工程である。仮着を省略し、ヒートシールのみの工程としても良い。

[0134] 第6B工程は、押し込みロールを使い、仮着シール部の未ヒートシール部である部分を押し込みロールを使い、発熱組成物(成形体)を前記仮着部領域に移動させ、仮着部領域を開着する開着工程である。

[0135] 第7工程は、滑り止め層設置工程である。滑り止め層を構成する素材としては、滑り止め効果があれば制限はない。メタロセン触媒を用いたポリエチレンやSIS等のスチレン系ホットメルト系粘着剤が一例として挙げられ、それらをフィルム、シート、樹脂層として設ければよい。滑り止め層の形状としては、制限はなく、網目状、点状、帯状、全面状、千鳥掛け状、市松模様状、斜め格子状、縦線状、横線状等が一例として挙げられる。滑り止め層は粘着材層も含める。必要に応じて、滑り止め層にセパレータを設けたものも使用できる。

[0136] 第7A工程は、前記通気調整材を区分発熱部及び区分け部に設ける通気調整材設置工程である。例えば、粘着剤から構成される接着層を片面に有するフィルム状又はシート状の素材を区分発熱部や区分け部からなる発熱部の一部又は全体に貼り合わせる。接着層のしめる領域には制限はなく、前記素材の両端部、中央部を除く

全面、格子状、ストライプ状等が一例として挙げられる。

[0137] 第8工程は、前記成形体を所定の足部形状にシール幅を残して打ち抜く工程である。この所定の足部形状に打ち抜く工程は成形体を静止させて、即ち断続的に行ってもよく、カッターロール等を使い、連続的に行ってもよい。この場合には同時に成形体の送り方向及び／又はこれに直角の幅方向に並ぶ複数の成形体の周辺部を同時に打ち抜くことにより一度に多量の足温用発熱体を形成することができる結果、コストダウンを図ることができる。この場合は成形工程もそれに合わせた複数の発熱組成物成形体を成形することになる。また、連続して成形体の打ち抜きを行う場合は、成形体の製造と打ち抜きとを一貫して連続操作できるので、短時間に多量の足温用発熱体を完成させることができる結果、成形体を静止させて打ち抜く方法に比べると非常に大幅なコストダウンを図ることができる。

[0138] 第9工程は、足温用発熱体を2枚のフィルム又はシートの中に介在させ、この介在と同時に、又は、この介在後に、前記足温用発熱体の周辺部において、前記2枚のフィルム又はシートを前記足温用発熱体の大きさを超える大きさに封着する工程である。即ち足温用発熱体を非通気性フィルムからなる外袋に封入する工程である。ここにおいて、足温用発熱体の大きさを超える大きさに封着するとは、当該足温用発熱体の大きさ以上であれば特に限定されるものではないが、特に、足温用発熱体の形状の最大幅、最大長さの矩形形状より数mm～20mm幅程度全周囲にわたって延出された大形に矩形状に裁断し、形成することが好ましい。また、足温用発熱体の形状と相似型或いはほぼ相似型であってもよい。また、積層体の送り方向及び／又はこれに直角の幅方向に並ぶ複数の積層体を同時に封入する場合は前工程と連動して封入することになる。

[0139] 第10工程は、足温用発熱体が封入された外袋を封着と同時に、若しくは封着後に、シール幅を残して打ち抜く工程である。その後、外袋内に封入された足温用発熱体は、空気との接触を避け、保存、流通に供される。

[0140] ここで、第9工程を第10工程と一緒にして2枚のフィルム又はシートの中に足温用発熱体を介在させ、この介在と同時に、又は、この介在後に、2枚のフィルム又はシートを前記足温用発熱体の大きさを超える大きさに、ヒートシールにて、封着すると同

時に、シール部を残して打ち抜いてもよい。

[0141] ここで、全工程を断続的に稼働させてもよいし、連続的に稼働させてもよい。連続的稼働の方が単位時間あたりに多量の足温用発熱体を形成することができる結果、コストダウンを図ることができる。

[0142] ここで、足温用発熱体の製造方法として、第1工程、第2工程、第4A工程、第4工程、第6工程、第8工程、第9工程、第10工程の順に行う、全足温用発熱体の連続製造方法を一例として挙げれば、ロールフィルム状又はロールシート状の、メタロセン触媒使用のポリエチレン製滑り止め層を有する基材を、50m/分で送りながら、型通し成形法により、前記基材上に発熱組成物を全足形状で積層し、全足形状の発熱物成形体を得た後、ロールフィルム状又はロールシート状の被覆材をロールでその上に案内するという方法で被覆材を前記発熱組成物成形体に被せ、次に、シールロールで、前記発熱組成物成形体の周縁部をヒートシールし、更に、カットロールを用いてヒートシール部を残して全足の形状に打ち抜き、これによって、連続的に全足温用発熱体を得る。更に前記全足温用発熱体を2枚のフィルム又はシートの間介在させ、この介在と同時に、又は、この介在後に、前記足温用発熱体の周縁部において、前記2枚のフィルム又はシートを前記足温用発熱体の大きさを超える大きさに封着する。次に前記足温用発熱体が封入された外袋を封着と同時に、若しくは封着後に、シール幅を残して打ち抜き、足温用発熱体が封入された外袋を得る。尚、左右の全足形状の足温用発熱体を1個ずつ外袋に封入すれば、使用时、外袋を開けば、一足の全足形状の足温用発熱体を得られ、便利である。

[0143] 形状維持度とは、発熱組成物の全周囲がシールされている独立足温用発熱体1個を対象にし、試験し算出する。複数個存在する場合は各独立足温用発熱体の形状維持度の算術平均とする。図16に基づいて説明する。まず、測定しようとする足温用発熱体1を水平な場所に置き、発熱部に発熱組成物2がほぼ均一に存在することを確認後、その発熱部の最長部の長さSLを測定する。不均一にある場合は均一にする。次に、図16(a)に示すように、試験機49の駆動装置50によって回転自在の回転軸51に固着された固定板52に足温用発熱体1を固定する。尚、固定箇所は足温用発熱体1の発熱組成物2のない、被覆材の上部先端部とする。次に、被覆材の通気

面に、発熱部の上先端から下5mmの位置に長さ10mmの切り込み57を入れ、発熱組成物2を外気圧と同圧にする(図16(b))。その後、回転軸51の回転により、前記固定板52を移動角度60°で、一往復/秒の速度で回転往復運動させ、足温用発熱体1をそれに合わせ、振り子運動させる。そのときに、少なくとも発熱部の一部が試験叩き部材53に当たる様にする。往復10回後、固定板52に取り付けたままで、発熱部の発熱組成物が占める領域で、垂直方向に一番長い発熱組成物2の長さTLを測定する(図16(c))。

ここで、形状維持度(K)は次の様に定義される。

1個の独立足温用発熱体からなる足温用発熱体の場合

$$K = 100 \times TL / SL \cdots \cdots (1)$$

K:形状維持度

SL:切り込みを入れる前の水平時の発熱部の発熱組成物の最長の長さ

TL:試験後の垂直板方向の発熱部の発熱組成物の最長の長さ

2個以上複数の独立発熱部又は区分発熱部からなる足温用発熱体の場合

$$K_m = (K_1 + K_2 + \cdots + K_n) / n$$

K_n : (1)式より求められた各独立足温用発熱体の形状維持度形状維持度

Kは通常70以上、好ましくは80以上、より好ましくは90~100である。尚、足温用発熱体が2個以上複数の独立発熱部又は区分発熱部からなる足温用発熱体の場合には、その足温用発熱体を構成するすべての独立発熱部又は区分発熱部にある発熱組成物を対象にし、その各々の独立発熱部又は区分発熱部の形状維持度の数平均値が通常70以上、好ましくは80以上、より好ましくは90~100である。これにより、使用時、発熱組成物のズレや偏り等の偏在が無く、均一な採暖ができ快適に使用できる。

[0144] 易動水値とは、発熱組成物中に存在する水分の中で発熱組成物外へ移動できる余剰水分の量を示す値である。この易動水値について、図17乃至図21を使って説明する。図17に示すように、中心点から放射状に45度間隔で8本の線が書かれたNO. 2(JIS P 3801 2種)の濾紙39を、図18及び図19に示すように、ステンレス板43上に置き、前記濾紙39の中心に、内径20mm×高さ8mmの中空円筒状の穴41

を持つ長さ150mm×幅100mmの型板40を置き、その中空円筒状の穴41付近に試料42を置き、押し込み板38を型板40上に沿って動かし、試料42を押し込みながら中空円筒状の穴41へ入れ、型板40面に沿って、試料を擦り切る(型押し込み成形)。次に、図20に示すように、前記穴41を覆うように非吸水性の70 μ mポリエチレンフィルム45を置き、更にその上に、厚さ5mm×長さ150mm×幅150mmのステンレス製平板44を置き、発熱反応が起こらないようにして、5分間保持する。その後、図21に示すように、濾紙39を取り出し、放射状に書かれた線に沿って、水又は水溶液の浸みだし軌跡を中空円筒の穴の縁である円周部46から浸みだし先端までの距離47として、mm単位で読み取る。同様にして、各線上からその距離47を読み取り、合計8個の値を得る。読み取った8個の各値(a, b, c, d, e, f, g, h)を測定水分値とする。その8個の測定水分値を算術平均したものをその試料の水分値(mm)とする。また、真の水分値を測定するための水分量は内径20mm×高さ8mmの前記発熱組成物等の重量に相当する前記発熱組成物等の配合水分量とし、その水分量に相当する水のみで同様に測定し、同様に算出したものを真の水分値(mm)とする。水分値を真の水分値で除したものに100をかけた値が易動水値である。即ち、

$$\text{易動水値} = [\text{水分値 (mm)} / \text{真の水分値 (mm)}] \times 100$$

同一試料に対して、5点測定し、その5個の易動水値を平均し、その平均値をその試料の易動水値とする。

[0145] 本発明において、易動水値0.01～20の余剰水量を有する発熱組成物を成形した発熱組成物成形体は、基材に積層し、被覆材を被せ、少なくとも発熱組成物成形体の周縁部をシールするだけで足温用発熱体とすることができる。基材や被覆材等の包材に収納した後は、水分を添加する必要がない。従って、工程が著しく簡素化されるので、コスト的にも優位性がある。

本発明での易動水値(0～100)は、0.01～20であり、より好ましくは0.01～18であり、更に好ましくは0.01～15であり、更に好ましくは0.01～13であり、更に好ましくは1～13であり、更に好ましくは3～13である。

本発明の余剰水を連結物質とした、成形性のある発熱組成物を成形した発熱組成物成形体を用いた足温用発熱体は、前記発熱組成物は凝集助剤、乾燥結合剤、凝

集化剤等を使用せず、易動水値0.01~20で表される適量の余剰水を連結物質とするものである。

発熱組成物中の余剰水は適量になると、組成物の成分中の親水基に対しては双極子相互作用又は水素結合等によって水和し、また、疎水基の周辺においても高い構造性を有して存在すると推定される。これにより砂ダンゴ状態になり、発熱組成物の成形性が生ずると推定される。これは何らかの意味で連結物質である連結水である。これ以外に、自由に動ける自由水と呼べる状態の水分もあり、余剰水が増加すれば構造が軟化し、自由水が増加すると思われる。また、鉄粉が酸化反応を起こす支配因子は、水の存在量と鉄粉表面への酸素供給量である。吸着水膜(100 Å未満)程度では水分が十分でなく、酸化速度は小さいといわれている。吸着膜が約1 μm程度になると、水分量が十分になる。また、水膜の厚さが薄いため、鉄粉表面への酸素の供給も容易となり、大きな酸化速度を示す。更に膜が厚くなり、吸着膜が1 μmを超えると、酸素供給量が減少すると推定される。一定以上の成形性と酸化速度を示す最適水分量を表す易動水値が0.01~20であるとの知見を得、本発明を完成した。

即ち、適量の余剰水を用いることにより、水分の表面張力で各成分粒子をつなぎ止め、発熱組成物に成形性を生じさせ、水分が実質的にバリア層として機能しないため、発熱組成物は空気と接触して発熱する。更に、活性鉄粉を用いた発熱組成物や活性発熱組成物を用いることにより発熱立ち上がり性の著しく優れ、また、成形性の高い発熱組成物となる。また、成形積層方式により製造した発熱組成物成形体中の水分を包材や吸水性シートに移動させることなく発熱する。更に、発熱組成物成形体をシール部により分けした区分発熱部を複数設けることにより、足温用発熱体自身が柔軟性を有し、人体各所や曲面を有する物体等の柔軟性の要求される箇所への装着に優れ、使用感に優れた足温用発熱体を提供できる。

また、前記基材、被覆材及び発熱組成物成形体において、少なくとも被覆材と発熱組成物成形体とを粘着層を介して、仮着してから、発熱組成物成形体の周縁部及び足温用発熱体周辺部をヒートシールすることにより、ヒートシールの確実性が向上するので、足温用発熱体製造の高速化及びヒートシール幅の小幅化が図れる。

[0146] 本発明の成形性とは抜き穴を有する抜き型を用いた型通し成形や、凹状の型を用いた鑄込み成形により、抜き穴や凹状型の形状で発熱組成物の成形体ができ、型離れを含め成形後、発熱組成物成形体の成形形状を維持することを示すものである。

成形性があると発熱組成物成形体が少なくとも被覆材に覆われ、基材と被覆材の間にシール部が形成されるまで、形状が維持されるので、所望の形状でその形状周縁部でシールができ、シール部に発熱組成物の崩れ片であるいわゆるゴマが散在しないので、シール切れがなくシールできる。ゴマの存在はシール不良の原因となる。

1) 測定装置としては、

走行可能な無端状ベルトの上側にステンレス製成形型(中央部に縦60mm×横40mmの四隅がR5に処理された抜き穴を有する厚さ2mm×縦200mm×横200mmの板)と固定可能な擦り切り板を配置し、それと反対側である無端状ベルトの下側に磁石(厚さ12.5mm×縦24mm×横24mmの磁石が並列に2個)を配置する。

前記磁石は、擦り切り板及びその近傍の領域、且つ、成形型の抜き穴の進行方向に対する最大断面の領域(40mm)より大きい領域を覆う。

2) 測定法としては、

前記測定装置の無端状ベルトの上に厚さ1mm×縦200mm×横200mmのステンレス板を置き、その上に厚み70 μ m×縦200mm×横200mmのポリエチレンフィルムを置き、更にその上にステンレス製成形型を置く。

その後、前記成形型の抜き穴の無端状ベルトの進行側端部から50mmの位置に擦り切り板を固定後、前記擦り切り板と前記抜き穴の間で擦り切り板付近に発熱組成物50gを置き、無端状ベルトを1.8m/minで動かし、発熱組成物を擦り切りながら成形型の抜き穴へ充填する。成形型が擦り切り板を完全に通過後、無端状ベルトの走行を停止する。次に成形型を外し、ポリエチレンフィルム上に積層された発熱組成物成形体を観察する。

3) 判定法としては、

前記発熱組成物成形体の周縁部において、最大長さが800 μ mを超える発熱組成物成形体の崩れ片がなく、最大長さ300から800 μ mの発熱組成物成形体の崩れ片が5個以内である場合に、前記発熱組成物は成形性があるとする。

成形方式に使用する発熱組成物には必須の性質である。これがないと成形方式による足温用発熱体の製造は不可能である。

[0147] ミシン目とは、区分け部の曲げ性を上げるために断続的に切断されたものや手切れが可能に断続的に切断されたものである。その程度には制限はなく、所望により決める。このミシン目はすべての区分け部に設けてもよいし、部分的に設けてもよい。形状は制限はなく、円形、楕円形、矩形、正方形、切れ目(線状)等が一例として挙げられる。例えば、手切れ可能なほどに断続的に切断されたミシン目は口径 ϕ 10~1200 μ mの円形の穴が一例として挙げられる。穴の口径は、より好ましくは ϕ 20~500 μ mである。穴の口径が ϕ 20 μ m以下になるにつれ、フィルムの切断強度上昇による手切れ性の悪化を招いたり、破れや切断面のホツレを生じやすくなる傾向が見られ、 ϕ 10 μ m未満では特にその傾向が著しいので好ましくない。また、穴の口径が ϕ 500 μ m以上になるにつれ、切断強度低下による破れなどの形状破壊を招いたり、製造時の作業性やライン適性の低下、染み出しや揮発蒸散による安定性の低下を招く傾向が見られ、 ϕ 1200 μ mを超えると特にその傾向が著しいので好ましくない。

上記穴は縦横それぞれ整列した位置にあることが好ましい。また、縦横それぞれ隣り合う穴の外周の最短間の間隔は、好ましくは10~2000 μ mであり、より好ましくは100~1500 μ mであり、更に好ましくは20~1000 μ mであり、更に好ましくは20~500 μ mであり、更に好ましくは20~200 μ mである。10 μ m未満では、切断強度低下による破れなどの形状破壊を招いたり、製造時の作業性やライン適性の低下が見られるので好ましくない。また、2000 μ mを超えると、フィルムの切断強度上昇による手切れ性悪化を招いたり、破れや切断面のホツレを生じやすくなる傾向が見られるので好ましくない。即ち、加工した孔の口径と縦横それぞれ隣り合う穴の外周の最短間の間隔のバランスにより、手切れ性が著しく向上されるものである。

前記穴が切れ目でもよく、その長さは孔の口径に相当する長さであり、縦横それぞれ隣り合う切れ目の端部の最短間の間隔は縦横それぞれ隣り合う穴の外周の最短間の間隔に相当する。

例えば、口径 ϕ 10~2000 μ mの穴は10~2000 μ mの長さであり、縦横それぞれ隣り合う穴の外周の最短間の間隔10~2000 μ mは、縦横それぞれ隣り合う切れ

目の端部の最短間隔の間隔10~2000 μ mに相当する。

- [0148] 60°Cシール強度とは、シールされた対象試料のシール強度を測定する個所から25mm×250mmの試験片をとり、60°C環境下で5分放置後、60°C環境下で、つかみ、間隔10mm、引張速度300mm/minで最大強度を測定することを、3個の試料に対し行い、各々の最高値の平均値をいう。

ここで、20°C環境下でのシール強度は、測定環境温度が20°Cである以外は60°Cシール強度の条件と同じである。

前記仮着部のシール強度としては、20°C環境下で、好ましくは0.5kg/25mm以上であり、より好ましくは0.5~1kg/25mmであり、更に好ましくは0.5~0.9kg/25mmであり、更に好ましくは0.5~0.8kg/25mmである。また、60°Cシール強度は、好ましくは0.8kg/25mm未満であり、より好ましくは0.01~0.8kg/25mm未満であり、更に好ましくは0.01~0.5kg/25mm未満であり、更に好ましくは0.01~0.4kg/25mm未満である。

仮着部の粘着層は粘着剤から構成され、60°Cシール強度が0.01~0.8Kg/25mmであり、基材と被覆材との間の発熱組成物成形体の動きを止めることができ、高速ヒートシールを可能にする。更に、所望により、仮着時に加温をしてもよい。加温は粘着剤層を形成するホットメルト系粘着剤中のベースポリマーの融点以下で加圧処理されるのが好ましい。

仮着後ヒートシールしたヒートシール部の20°C環境下でのシール強度は、好ましくは1.0kg/25mm以上であり、より好ましくは1.2kg/25mm以上であり、更に好ましくは1.5kg/25mm以上であり、更に好ましくは1.5~3kg/25mmである。また、60°C環境下での60°Cシール強度は、好ましくは0.8kg/25mm以上であり、より好ましくは1.0kg/25mm以上であり、更に好ましくは1.2kg/25mm以上であり、更に好ましくは1.5kg/25mm以上である。

- [0149] 前記芯材としては、足温用発熱体在使用時に、ねじれ、より、曲げ、重なり等の防止ができるものであれば制限はない。例えば、剛性のある紙類、プラスチック、ゴム等が一例として挙げられる。設置法も単独でもよいが、滑り止め層と芯材を兼ねたゴムを使用するとか、基材や被覆材の構成員として組み込んでもよいし、滑り止め層を剛性

のあるプラスチックやゴムで作成する等が一例として挙げられる。剛性は適用される足の部位により適宜選択すればよい。

[0150] 以下、本発明の足温用発熱体を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

図面の簡単な説明

- [0151] [図1]本発明の足温用発熱体一実施例の平面図
[図2]同Z-Zの断面図
[図3]本発明の足温用発熱体の他実施例の断面図
[図4]本発明の足温用発熱体の他実施例の平面図
[図5](a), (b), (c)本発明の足温用発熱体の他実施例の平面図
[図6]本発明の足温用発熱体の他実施例の斜視図
[図7]本発明の足温用発熱体の他実施例の平面図
[図8]同Y-Yの断面図
[図9]本発明の足温用発熱体の他実施例の平面図
[図10](a)本発明の足温用発熱体の他実施例の平面図(b)同X-Xの断面図(c)通気調整材を使用した他実施例の拡大断面図
[図11](a)本発明の足温用発熱体の他実施例の平面図(b)同X-Xの断面図(c)通気調整材を使用した他実施例の拡大断面図
[図12]本発明の足温用発熱体の他実施例の平面図
[図13]本発明の足温用発熱体の他実施例の平面図
[図14]本発明の足温用発熱体の製造工程の説明図
[図15]本発明の足温用発熱体を製造するための足型用成形ドラムの一例を示す説明図
[図16]本発明における形状維持度の測定方法を示す説明図
[図17]本発明における易動水値測定用濾紙の平面図
[図18]本発明における易動水値の測走方法を示す説明図
[図19]本発明における易動水値の測定方法を示す説明図
[図20]本発明における易動水値の測定方法を示す説明図

[図21]本発明における易動水値測定実施後の濾紙の平面図

符号の説明

- [0152]
- 1 足温用発熱体
 - 5 発熱組成物成形体
 - 6 基材
 - 7 被覆材
 - 9 網状ホットメルト粘着層
 - 10 シール部
 - 11 折り曲げ部
 - 11A 折り曲げ可能な破断線部(ミシン目)
 - 12 滑り止め層
 - 13 粘着剤層
 - 14 セパレータ
 - 15 通気調整材
 - 16 粘着層
 - 17 空間部
 - 18 図柄等
 - 19 足温用発熱体製造装置
 - 20 ドラム状成形装置(所望の形が打ち抜かれたドラム)
 - 23 ホッパー
 - 24 スクリュー
 - 26 ベルトコンベア
 - 26a ベルトコンベア
 - 27 平坦化ロール
 - 28 基材押さえロール
 - 29 送り出しロール
 - 29a 送り出しロール
 - 30 メルトブロー機

- 30a メルトブロー機
- 31 シール用ダイロール(ヒートロール又は圧着ロール)
- 31a シール用ダイロール(ヒートロール又は圧着ロール)
- 32 ダイカットロール
- 38 押し込み板
- 39 中心点から放射状に45度間隔で8本の線が書かれた濾紙
- 40 中空円筒状の穴を持つ型板
- 41 中空円筒状の穴
- 42 試料又は水
- 43 ステンレス板
- 44 平板
- 45 非吸水性フィルム(ポリエチレンフィルム)
- 46 濾紙上の中空円筒状の穴相当位置
- 47 水又は溶液の浸みだし先端までの距離
- 48 易動水値計測時の濾紙
- 49 試験機
- 50 駆動装置
- 51 回転軸
- 52 固定板
- 53 試料叩き部材
- 57 切り込み
- SL 試験前の発熱部の最大長さ
- TL 試験後の発熱部の最大長さ

実施例

[0153] (実施例1)

図1及び図2で示した足温用発熱体1は、足全体の形状をしている。発熱組成物成形体5を基材6と被覆材7とで挟み、発熱組成物成形体5の周縁から外側に幅10mmでヒートシールした構造をしている。

- [0154] 前記基材6は、芯材として、厚み100 μm の段ボールライナー6Aに、非通気性及び非吸水性の、厚み50 μm のメタロセン触媒で製造されたポリエチレン製フィルム6Bが積層されている。
- [0155] また、前記被覆材7は、厚さ50 μm のポリエチレン製多孔質フィルム7Aの上に、目付量80g/ m^2 程度のポリプロピレン製不織布7Bをラミネートしたものである。その透湿度は、1000g/ m^2 /24hrである。
- [0156] 前記発熱組成物成形体5を構成する発熱組成物は、発熱物質である鉄粉(粒径300 μm 以下)100重量部に対し、吸水性ポリマー(粒径300 μm 以下)0.8重量部、木粉(粒径300 μm 以下)5.0重量部、活性炭(粒径300 μm 以下)7.0重量部、消石灰0.15重量部及び11%食塩水を混合調整し、易動水値が8のものを使用した。
- [0157] 前記足温用発熱体1を非通気性袋に封入し、これを1日間放置後、足温用発熱体1を取り出し、次いで、これを皮靴の中に入れて、使用したところ、3分後には温かく感じ、6時間以上にわたって優れた温熱効果が得られた。尚、形状維持度は92であった。
- [0158] 前記足温用発熱体1の適用に際し、この足温用発熱体が超薄型に形成されているので、全体として柔軟になる結果、密着性が良好であり、使用中に適用部位になじみ、優れた採暖効果が得られた。
- [0159] また、基材6を構成する段ボールライナー6Aの接着に粘着剤を使用すると、使用時に剥がれ、発熱組成物がもれ、足を汚す等の問題があったが、本発明の足温用発熱体1ではヒートシールなのでそのような問題は発生しなかった。
- [0160] 図3は、実施例1の基材6の表面側に滑り止め層12を設けた例である。この滑り止め層12として、メタロセン触媒により重合したポリエチレン製フィルムを使用したか、滑り止め層12をセパレータ等の保護層で覆うようにしてもよい。
- また、基材6と被覆材7とを、接着するために、メルトブロー法によって形成したSIS系のホットメルト系粘着剤からなる粘着層を介して仮着後、ヒートシールするようにしてもよい。
- [0161] (実施例2)
- 図4に示すものは、実施例1の変形例であるが、実施例1の形状に土踏まず及びこ

の土踏まずから延出された部分を設けたものである。形状維持度は93であった。

本実施例の発熱組成物は酸化性ガス接触処理をした鉄粉を含有する発熱組成物を用いた。即ち、酸化性ガス接触処理装置として、回転翼を備えたミキサーからなるバッチ式攪拌槽を酸化性ガス接触処理装置として使い、酸化性ガスとして空気を用い、酸化性ガス接触処理を行った。まず、還元鉄粉(粒度 $300\ \mu\text{m}$ 以下)100重量部、11%食塩水5重量部からなる、易動水値0.01未満の反応混合物を接触処理装置容器内に充填した。次に、 20°C の環境下、前記接触処理装置容器の上部は開放形で、空気中に開放した状態で、攪拌しながら、自己発熱させ、最高発熱温度が 68°C で、発熱温度が 35°C になるまで、酸化性ガス接触処理をし、前記接触処理済み反応混合物を得た。前記接触処理済み反応混合物について、X線解析装置を用いて鉄(αFe)の110面のピーク(58.28、64.92、82.22($2\theta/\text{Deg.}$))の積分強度及び FeO (ウスタイト)の220面のピーク(35.24、41.59、60.95、72.70、76.51($2\theta/\text{Deg.}$))の積分強度より積分強度の比を求め、ウスタイトの量を求めた。

前記反応混合物のウスタイトの量10重量%であった。次に前記接触処理済み反応混合物に活性炭(粒度 $300\ \mu\text{m}$ 以下)5.3重量部、木粉(粒度 $300\ \mu\text{m}$ 以下)5重量部、吸水性ポリマー(粒度 $300\ \mu\text{m}$ 以下)1.2重量部、消石灰0.2重量部、亜硫酸ナトリウム0.7重量部、11%食塩水を混合して得た易動水値5の発熱組成物を用いた。発熱組成物の発熱試験を行い、試験開始後1分後の発熱組成物の温度は 30°C であり、3分後の発熱組成物の温度は 55°C であり、優れた発熱立ち上がり性を示した。

[0162] (実施例3)

実施例1と同じ発熱組成物、基材、被覆材等を使用して足温用発熱体を作製し、更に基材に滑り止め層としてメタロセン触媒を使用して重合したポリエチレン製のフィルムを粘着層を介して貼り付けた。

図5(a)の平面図に示す足温用発熱体1では、実施例1の形状でほぼ中央部で、2つの領域に発熱組成物を型通し成形法で成形し、この発熱組成物成形体5の周縁部をヒートシール10によって封着した。発熱組成物4を積層していないほぼ中央部に、この足温用発熱体を折り重ねることができるようにし、コンパクト化できるようにしたも

のである。保存時に表面積を小さくすることができるので、水分飛散による発熱組成物の劣化を減少することができる。同図(b)はその発熱組成物のない領域にミシン目11Aを入れ、折りやすくしたものである。折り畳んだ状態を示す斜視図を図6に示す。図6(c)は、土踏まずから延出された部分が加わったものである。形状維持度はそれぞれ95であった。

[0163] (実施例4)

図7の平面図に示す足温用発熱体1では、半足形状の足指側の領域を暖める足温用発熱体1の例である。図8にその断面図を示す。被覆材7として厚み40 μ mの多孔質フィルム7Aと目付量80g/m²のプロピレン不織布7Bとを通気性ホットメルト系粘着層を介してラミネートしたものを使用した。その透湿度は650g/m²/24hrであった。基材6としては、厚み100 μ mの段ボールライナー6Aからなる芯材の一面にプロピレン製不織布6Cを、他の面にポリエチレンフィルム6Bを積層し、更にプロピレン製不織布6C上に部分的にアクリル系粘着剤からなる粘着剤層13を設け、更にその上に離型紙14を設けたものを使用した。尚、発熱組成物成形体6の周縁部をヒートシールし、ヒートシール部からなるシール部10を設けた。形状維持度は93であった。

実施例1と同様に、前記足温用発熱体1を非通気性袋に封入し、これを1日間放置後、この足温用発熱体1を取り出し、次いで、これを粘着剤層を用いて、足の指からその付け根の肉球にわたる部分の裏側に直接粘着させて使用したところ、6時間以上にわたって優れた温熱効果が得られた。

前記足温用発熱体1は、超薄型に形成されているので、全体として柔軟になる結果、足への感触が柔和になったり、足の湾曲部に容易に沿わせて変形させたり、足の指の裏の凹凸に馴染ませたり、足の裏の動きに非常によく追従して変形したり、適用部位に対する密着性が良好であり、また、足温用発熱体が使用中に適用部位から剥がれることがなく、優れた採暖効果が得られ、足の指を裏側から効果的に暖めることが認められた。

更に、使用に際し、発熱組成物の移動がなく、足温用発熱体1の発熱温度分布が均一で、低温火傷もなく、安全性が高く快適に、採暖できた。

[0164] (実施例5)

図9に示す足温用発熱体1は、実施例1の鉄粉を鉄酸化物皮膜の厚みが200nmの鉄粉に代えた以外は実施例1と同じ発熱組成物を使用した。前記長方形の足温用発熱体は四隅を丸形カットした。芯材は実施例1と同じものを使用した。形状維持度は90であった。

本実施例においては、実施例1と同様にして同様の基材の上に同様の発熱組成物成形体を積層した。更に実施例4と同様にして、同様の多孔質フィルム上にSIS系のホットメルト系粘着剤層を設け被覆材を使用して、前記粘着剤層が前記発熱組成物成形体に対するようにして、前記通気性被覆材を被せ、スポンジ状の押さえロールにて、全面を押さえ、仮着後、発熱組成物成形体の周縁部をヒートシールによりシールしたものである。

前記足温用発熱体を気密性袋に封入し、これを1日間放置後、気密性袋を破ってこの足温用発熱体を取り出し、次いで、これを靴底に敷いて使用したところ、7時間にわたって優れた温熱効果が得られた。

[0165] (実施例6)

足温用発熱体1は、実施例1と同じ基材と被覆材を使用し、図10に示すように、発熱組成物成形体5を7個をつま先から踵方向に併設したものである。そして、発熱組成物成形体5の周部及び足温用発熱体1の周縁部10はヒールシールしている。形状維持度は96であった。尚、本実施例の発熱組成物は、次のようにして得た。まず、還元鉄粉(粒度300 μ m以下)100重量部、活性炭(粒度300 μ m以下)25重量部、吸水性ポリマー(粒度300 μ m以下)3重量部、消石灰0.5重量部、亜硫酸ナトリウム0.7重量部、11%食塩水5重量部からなる、易動水値0.01未満の反応混合物を接触処理装置容器内に充填し、次に、20°C環境下、接触処理装置容器の上部は開放形で、空気中に開放した状態で、攪拌しながら、酸化性ガス接触処理をし、容器に充填して攪拌開始後、3分間自己発熱させた。最高発熱温度が53°Cであった。前記発熱混合物に11%食塩水を混合し、易動水値10の発熱組成物を使用した。

[0166] 前記足温用発熱体を気密性袋に封入し、これを1日間放置後、この足温用発熱体を取り出し、次いで、これを靴底に敷いて使用したところ、7時間にわたって優れた温熱効果が得られた。

[0167] (実施例7)

図11(a)の平面図に示す足温用発熱体1は、実施例6の足温用発熱体1に通気調整材15を設けたものである。図11(b)はX-Xの断面図である。図11(c)は通気調整材15を、発熱組成物成形体5の頂部と、隣接する発熱組成物成形体5の間の被覆材7の表面に張設するようにして固定したものであり、隣接する発熱組成物成形体5と通気調整材15の間に形成される空間17を2個にした例の拡大断面図である。

[0168] (実施例8)

図12の平面図に示す足温用発熱体1では、足全体の形状で、文字と模様からなるデザイン18を設けた例である。

[0169] (実施例9)

図13に示す足温用発熱体1は、足形部分の爪先部を覆う膨出部分と、足の甲を覆う膨出部分とを備え、各部に発熱組成物成形体5を配置した例である。

[0170] この足温用発熱体1は、使用時に膨出部分を爪先から甲の上に極めて容易に折り返すことにより、爪先部分を足の裏と、爪先側と、甲側との三方から暖めることができる。

尚、これらの膨出部分には、粘着層を積層させて固定するようにしてもよい。

[0171] (実施例10)

図14は本発明に係る足温用発熱体を好適に製造するための製造装置19を示しており、同図に示すように、発熱組成物を成形するためのドラム状成形装置20と、このドラム状成形装置20で成形され、基材6上に積層された発熱組成物成形体5を被覆材で覆い押さえる押さえロール21、21a、ヒートシール用ダイロール31、31a、発熱部を平坦化する平坦ロール、カットするダイカットロール32、32aとで構成されている。また、製造装置には、基材押さえロール28と、平坦化ロール27、27aと、ダイカットロール32、32aが設けられている。図中、25、25aはベルトコンベア26の支持ローラである。尚、前記ベルトコンベア26及び仮着ロール又は押さえロール27、27aは図示しないが、ヒートシール用のダイロール31、31aと、ダイカットロール32、32aを外した後、スイッチの操作により反転駆動が可能である。また、駆動装置22は、ベルトコンベア26、仮着ロール21、21aの駆動源である。本例の発熱組成物は、実施例8で

使用した発熱組成物を使用した。

[0172] 前記ドラム状成形装置20のホッパー23内にスクリー24が備えられている。ホッパー23の下方には、ベルトコンベアを挟みバックアップロール20cが備えられている。

仮着ロール21、21aは、この成形装置20の下方に位置するベルトコンベア26の進行方向途中箇所前記ベルトコンベア26を上下に挟むようにして備えられている。

[0173] ロール状に巻回した基材6を20m/分で繰り出しつつ、前記ホッパー23内に、発熱組成物4を投入して、スクリー24を回転すると、前記ホッパー23内から前記ベルトコンベア26上には、ドラム状成形装置20を通して、前記発熱組成物4がシート状の発熱組成物成形体5となって、基材6である非通気性及び非吸水性のポリエチレンフィルム上の中央部に、本発明の発熱組成物を厚さ2.0mmの抜き型を使用した型通し成形によって204mm×最大幅54mmで、且つ、20mm間隔毎に成形し、更にこの積層された発熱組成物成形体は、前記ベルトコンベア26上で(M)方向に搬送される途中で、その上から、つまり基材6及び積層された発熱組成物成形体の上に、送り出しロール29aから繰り出された前記被覆材7にメルトブロー機30からホットメルト系粘着剤をメルトブローし、通気性の粘着層を設けた後、基材を被覆し、前記仮着ロール21、2aにて仮着し、更にヒートシールロール31、31aにてシール幅8mmで発熱組成物成形体の周縁部をヒートシールし、平坦化ロールにて発熱部を平坦化し、更にダイカットロール32、32aでカットし、220mm×最大幅70mmの足温用発熱体1を得た。尚、メルトブロー機30をメルトブロー機30aにかえて、発熱組成物成形体及び又は基材6にホットメルト系粘着剤から構成される粘着層を設けてもよい。また、粘着層無しの被覆材を使用し、足温用発熱体を製造してもよい。この場合はメルトブロー機30及びメルトブロー機30aは使用しない。メルトブロー機、仮着ロール、平坦化ロールは所望により使用しなくてもよいし、適宜選択して使用できる。

このような発熱組成物を使用することにより、発熱組成物を型通し成形により基材3における非吸水性フィルム上の中央部に安定的に積層させることが可能になり、積層領域の制御を高精度に行えると共に、膜厚を非常に薄く、しかも均一に制御できるようになり、足温用発熱体を超簿形にできる。

尚、本実施例では、ヒートシールロールを一对使用したが所望により、2対以上複数

対のヒートシールロールを連結して、ヒートシールをしてもよい。

尚、裁断された各足温用発熱体は、引き続いて包装工程に送り込まれ、図示しない気密性を有する外袋内に封入する。

また、図15に、全足型用成形ドラム成型装置の斜視図を示す。

請求の範囲

- [1] 発熱物質、炭素成分、反応促進剤及び水を必須成分とし、余剰水量を示す易動水値が0.01～20であり、発熱組成物中の水分がバリア層として機能せず、空気と接触して、発熱反応を起こす発熱組成物からなる発熱組成物成形体を基材上に積層し、その上に被覆材を被せ、前記発熱組成物成形体の周縁部をシールし、前記発熱組成物成形体が70以上の形状維持度を有し、前記基材又は被覆材の少なくとも一部が通気性を有することを特徴とする足温用発熱体。
- [2] 前記発熱組成物が少なくとも鉄粉、炭素成分、反応促進剤及び水を必須成分とした発熱混合物を、酸化性ガスによる接触処理をした成分を含有することを特徴とする請求項1に記載の足温用発熱体。
- [3] 前記鉄粉が、少なくとも表面の一部が鉄酸化物皮膜で覆われ、前記鉄酸化物皮膜の厚さが3nm以上であり、且つ、少なくとも前記鉄粉の中心部領域及び前記鉄酸化物皮膜の下の領域から選ばれた少なくとも1領域において酸素を含まない鉄成分の領域を有する活性鉄粉を、20～100%含有することを特徴とする請求項1に記載の足温用発熱体。
- [4] 前記鉄粉が、少なくとも表面の一部がウスタイト皮膜で覆われ、鉄とのX線ピーク強度比で、ウスタイト量が2～50重量%である活性鉄粉を、20～100重量%含有することを特徴とする請求項1に記載の足温用発熱体。
- [5] 前記足温用発熱体において、前記発熱組成物成形体が圧縮されていることを特徴とする請求項1に記載の足温用発熱体。
- [6] 前記基材、前記被覆材又は前記発熱組成物成形体の接着のために、通気性粘着層を設けたことを特徴とする請求項1に記載の足温用発熱体。
- [7] 前記シールが、ヒートシールであることを特徴とする請求項1に記載の足温用発熱体。
- [8] 前記ヒートシールは、仮着後にヒートシールすることにより形成され、ヒートシール部には粘着層を構成する粘着剤成分とヒートシール層を構成するヒートシール材の成分とが共存することを特徴とする請求項7に記載の足温用発熱体。
- [9] 前記発熱組成物が、保水剤、吸水性ポリマー、pH調整剤、水素発生抑制剤、骨材

、繊維状物、機能性物質、界面活性剤、有機ケイ素化合物、焦電物質、保湿剤、肥料成分、疎水性高分子化合物、発熱助剤、鉄以外の金属、酸化鉄以外の金属酸化物、酸性物質又はこれらの混合物からなる付加的な成分から選ばれた少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1に記載の足温用発熱体。

[10] 前記足温用発熱体の一部に芯材を設けたことを特徴とする請求項1に記載の足温用発熱体。

[11] 前記基材、前記被覆材、前記芯材又は前記発熱組成物成形体が圧縮加工されていることを特徴とする請求項1に記載の足温用発熱体。

[12] 前記足温用発熱体が、足の所定部位の形状に対応して形成されていることを特徴とする請求項1に記載の足温用発熱体。

[13] 複数の前記発熱組成物成形体を、前記シールが形成された区分け部により区分けし、複数の前記区分発熱部を配置したことを特徴とする請求項1に記載の足温用発熱体。

[14] 前記区分発熱部と前記区分け部において高低差があり、前記区分発熱部と前記区分け部を通気調整材で覆い、前記通気調整材の両端部側から空気を取り入れるようにしたことを特徴とする請求項1に記載の足温用発熱体。

[15] 前記通気調整材が、非通気性素材であることを特徴とする請求項14に記載の足温用発熱体。

[16] 前記基材又は前記被覆材の露出面の少なくとも一部に、固定手段を設けたことを特徴とする請求項1に記載の足温用発熱体。

[17] 前記固定手段は、粘着剤層であり、前記粘着剤層が保水剤、吸水性ポリマー、pH調整剤、界面活性剤、有機ケイ素化合物、疎水性高分子化合物、焦電物質、酸化防止剤、骨材、繊維状物、保湿剤、機能性物質又はこれらの混合物からなる付加的な成分から選ばれた少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1に記載の足温用発熱体。

[18] 請求項1に記載の足温用発熱体の製造方法であって、その製造工程が第1工程、第2工程、第3工程、第4工程の工程を順次行うことを基本工程とし、必要に応じて、下記の第1工程、第2工程(第2A工程、第2B工程、第2C工程、第2D工程)、第3工

程(第3A工程、第3B工程、第3C工程)、第4工程(第4A工程)、第5工程、第6工程(第6A工程、第6B工程)、第7工程(第7A工程)、第8工程、第9工程、第10工程から選ばれた工程を重複も含め、基本工程に任意に介在させることを特徴とする足温用発熱体の製造方法。

第1工程:発熱組成物の製造工程

第2工程:成形工程(基材、磁石)第2A工程:型通し成形工程(抜き型、擦り切り板)

第2B工程:鑄込み成形工程(鑄込み型、擦り切り板)第2C工程:押し込み成形工程(抜き型、押し込み板)第2D工程:型内圧縮工程

第3工程:発熱組成物等への積層、散布、塗布工程第3A工程:通気性粘着性ポリマーの設置工程第3B工程:基材等への積層、散布、塗布工程第3C工程:発熱組成物の表面処理工程

第4工程:被覆工程(被覆材)第4A工程:被覆工程(敷材)

第5工程:加圧工程

第6工程:シール工程第6A工程:仮着・ヒートシール工程第6B工程:開着工程

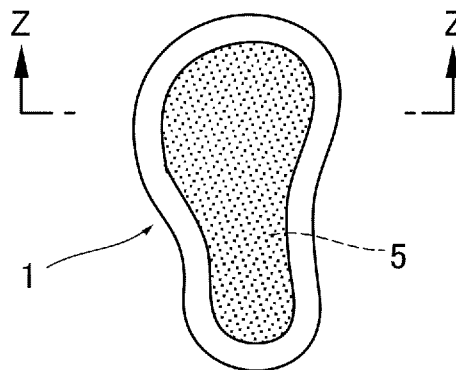
第7工程:滑り止め層設置工程第7A工程:通気調整材設置工程

第8工程:発熱体打ち抜き工程

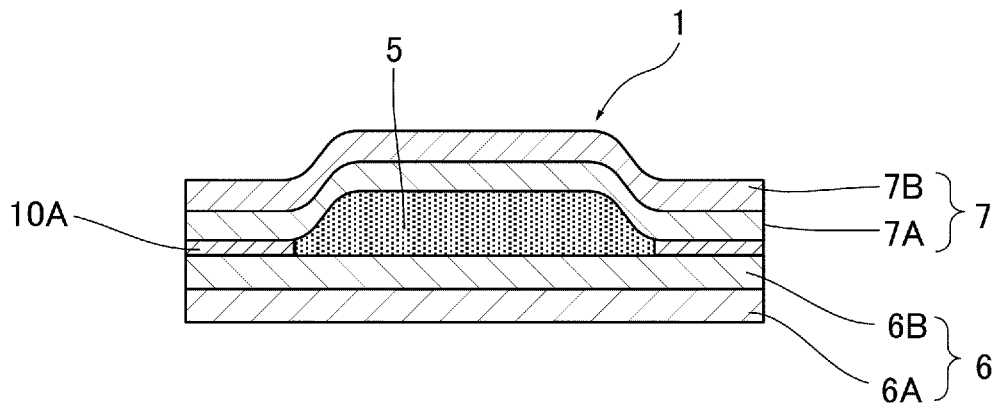
第9工程:非通気性収納袋への足温用発熱体の収納工程

第10工程:外袋打ち抜き工程

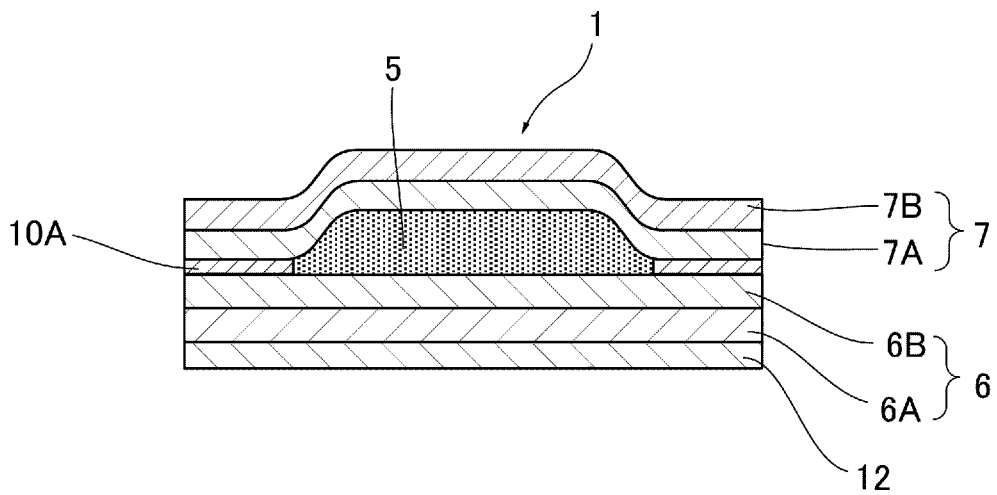
[図1]



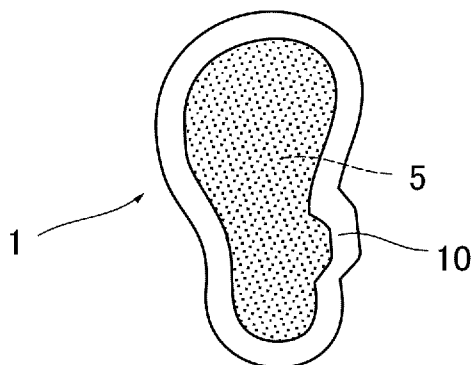
[図2]



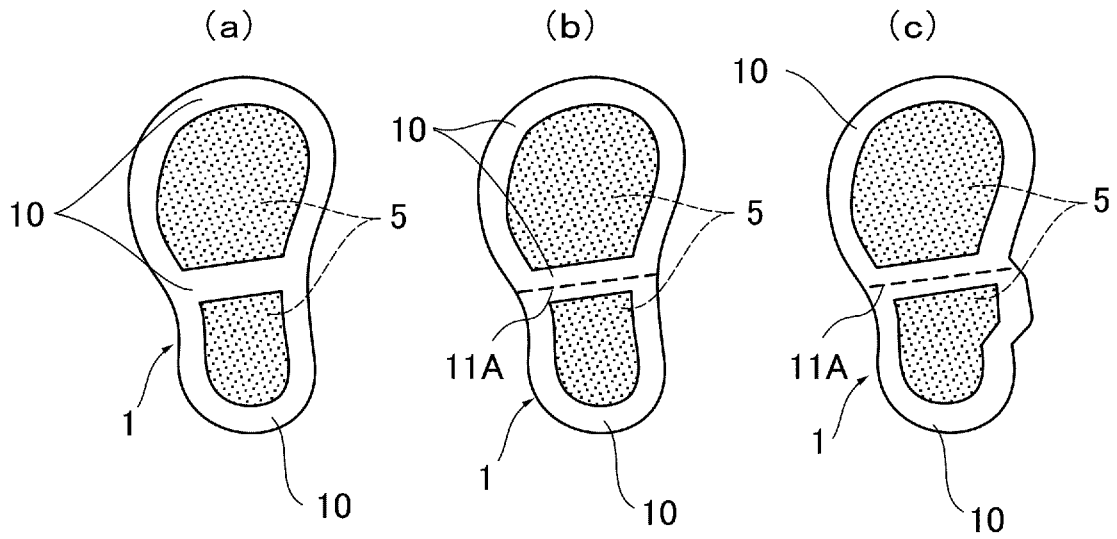
[図3]



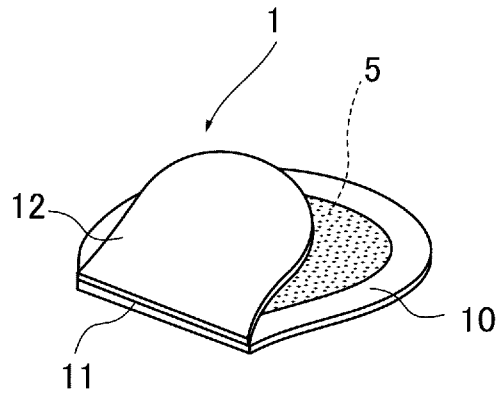
[図4]



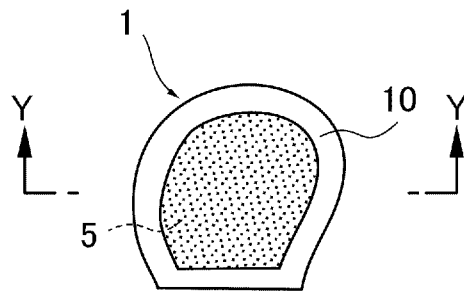
[図5]



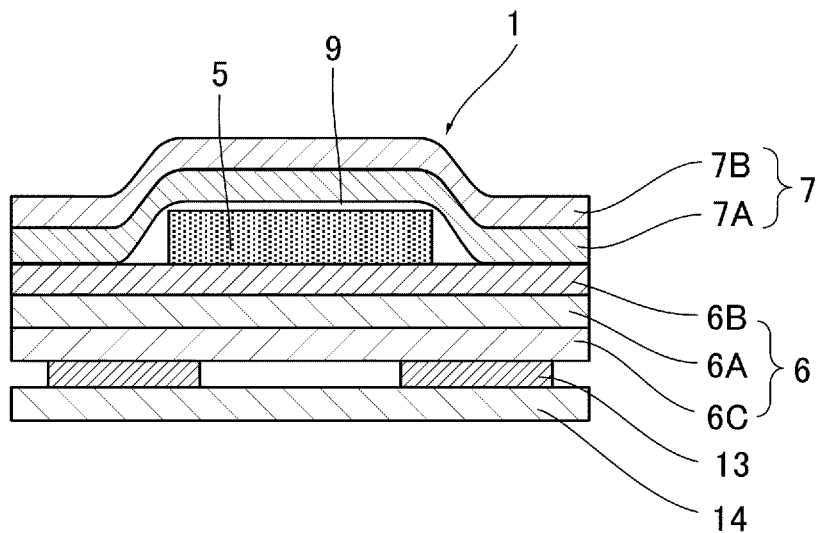
[図6]



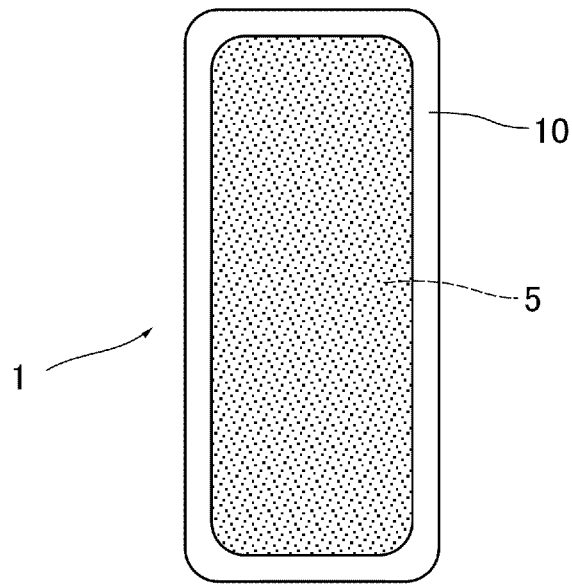
[図7]



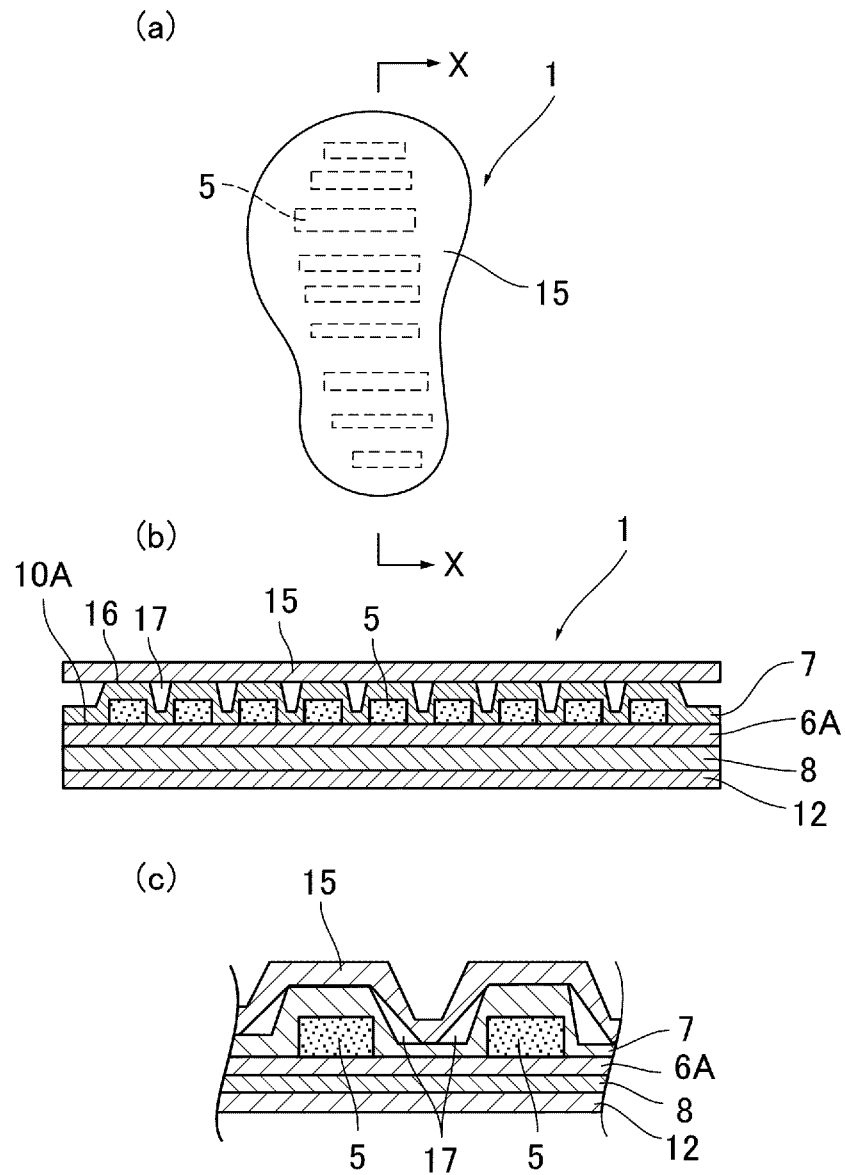
[図8]



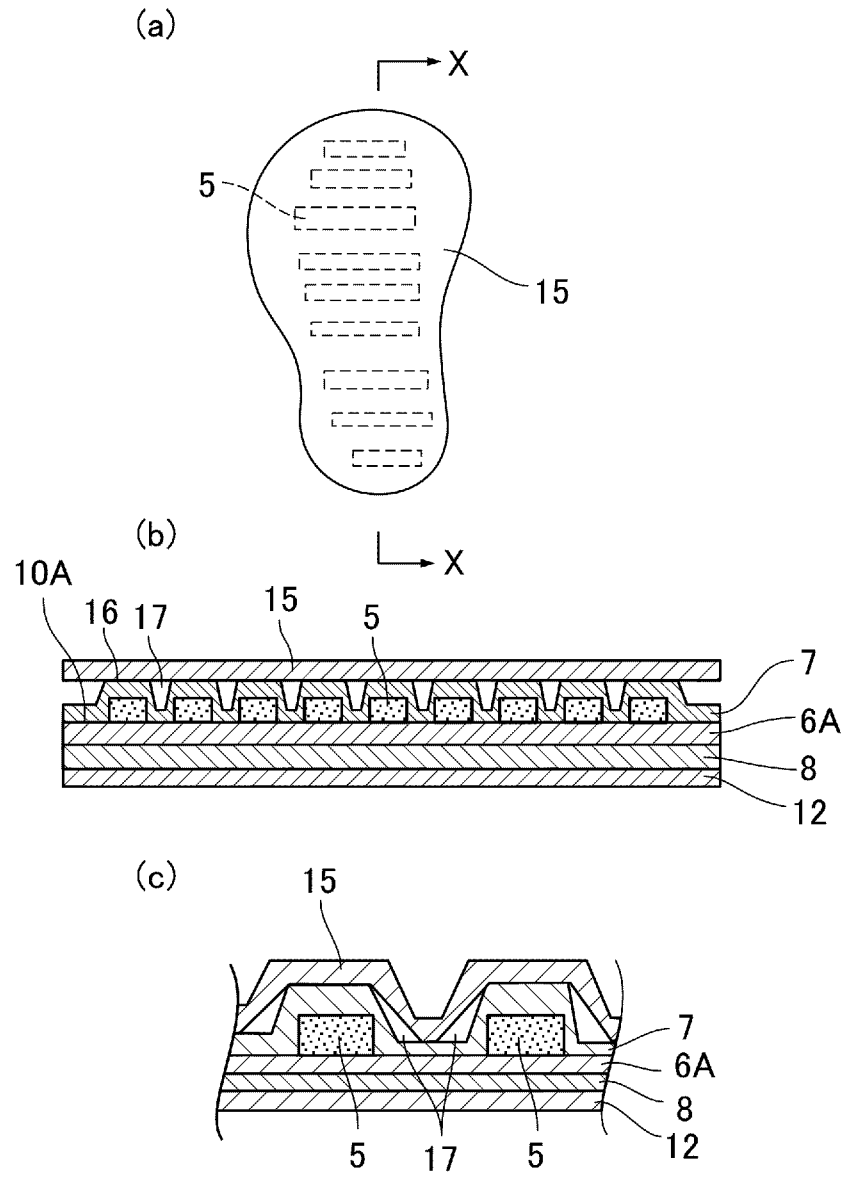
[図9]



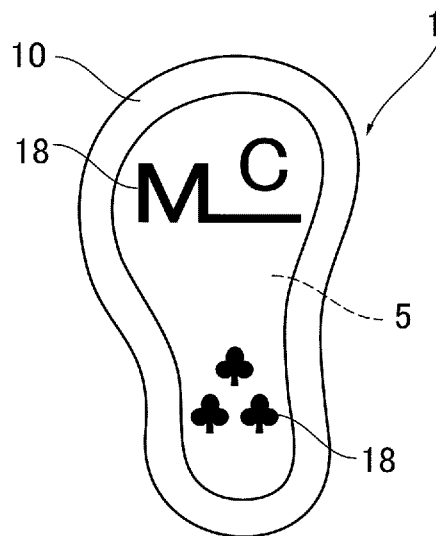
[図10]



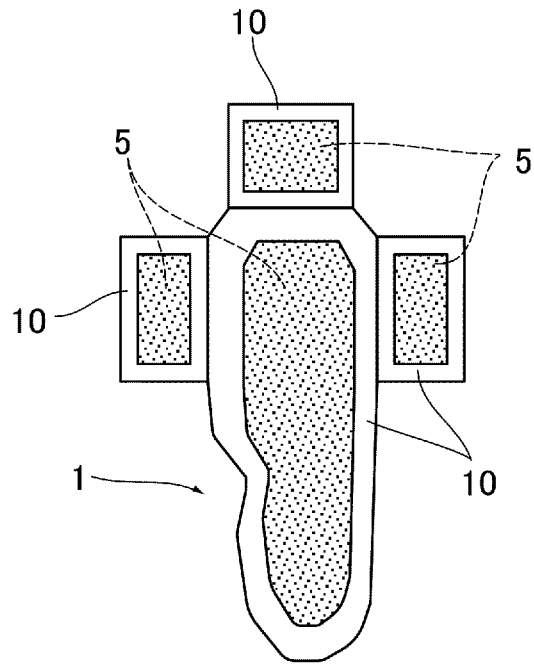
[図11]



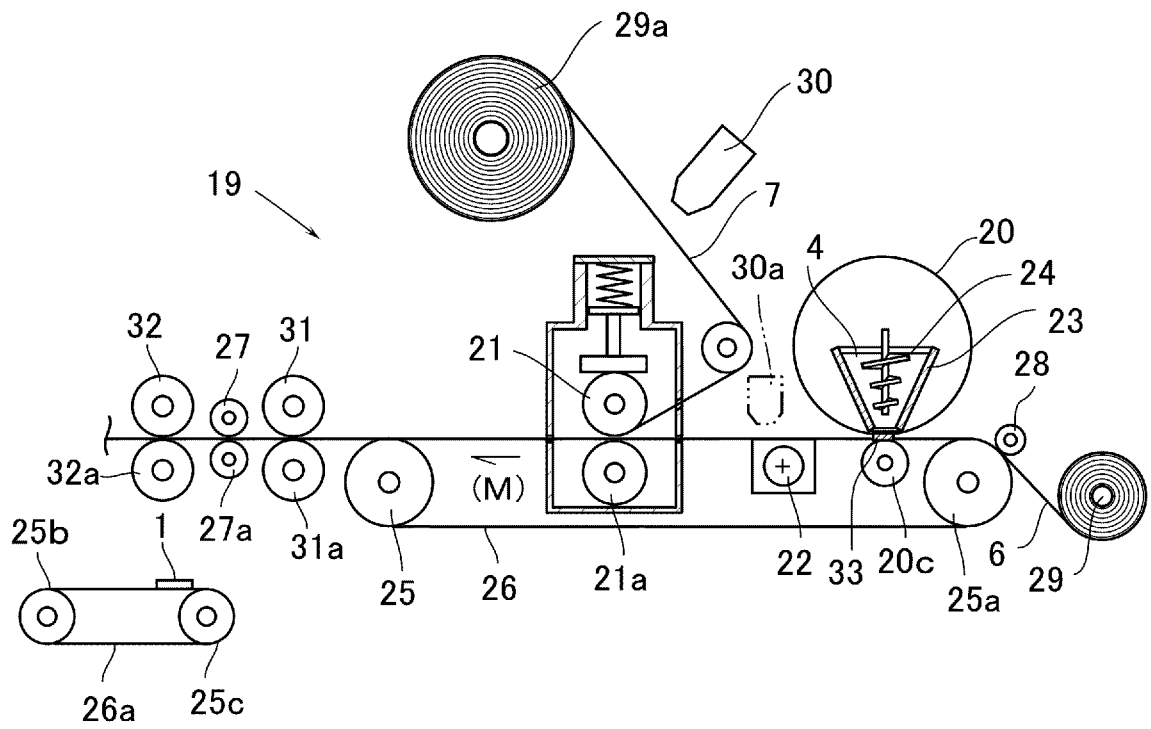
[図12]



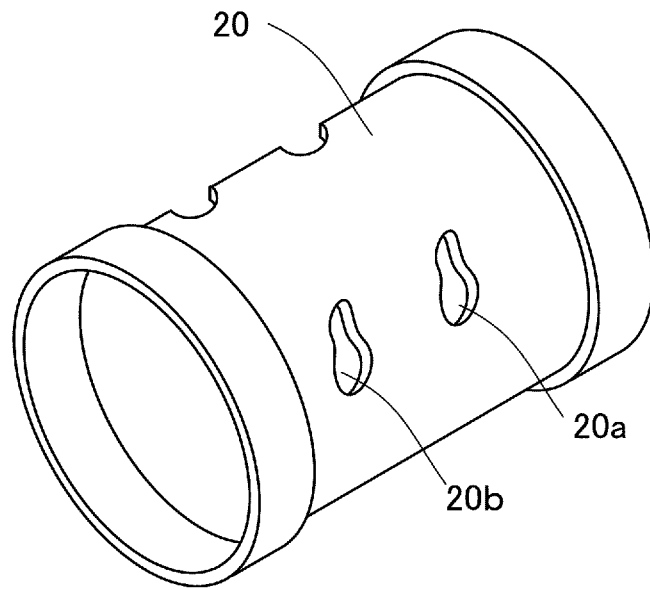
[図13]



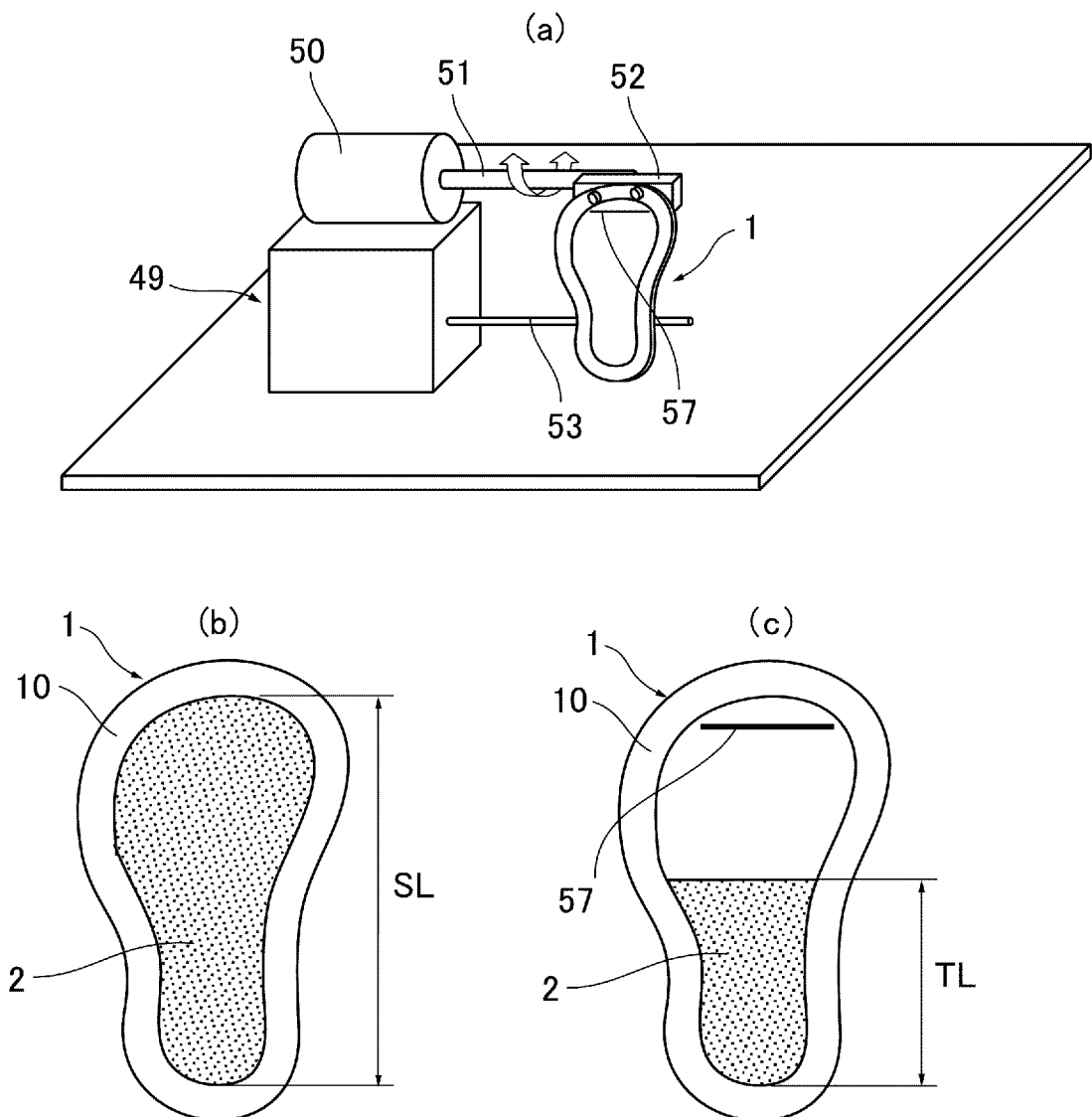
[図14]



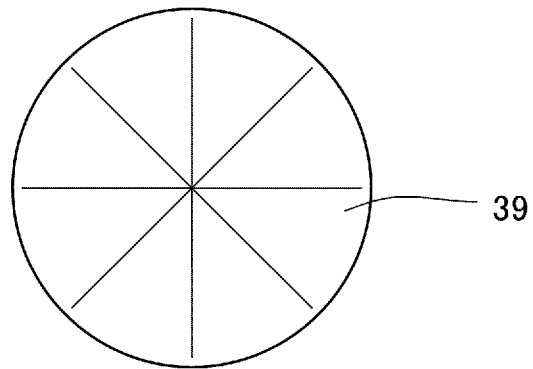
[図15]



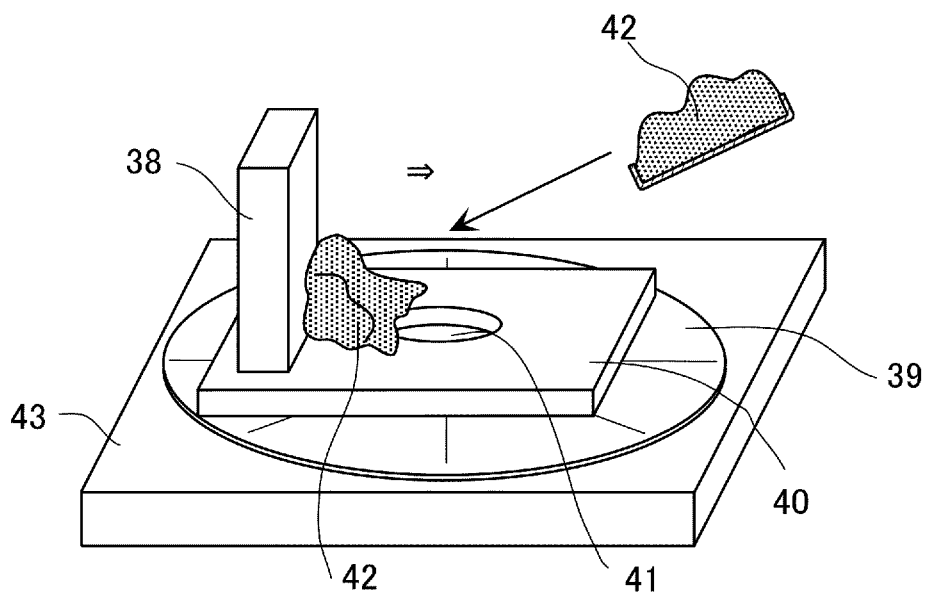
[図16]



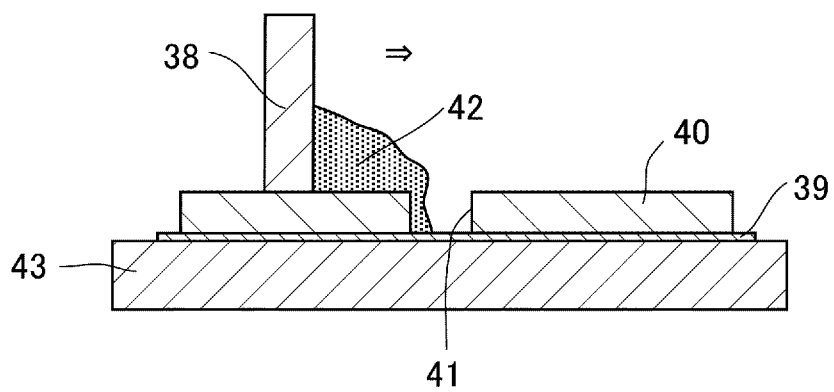
[図17]



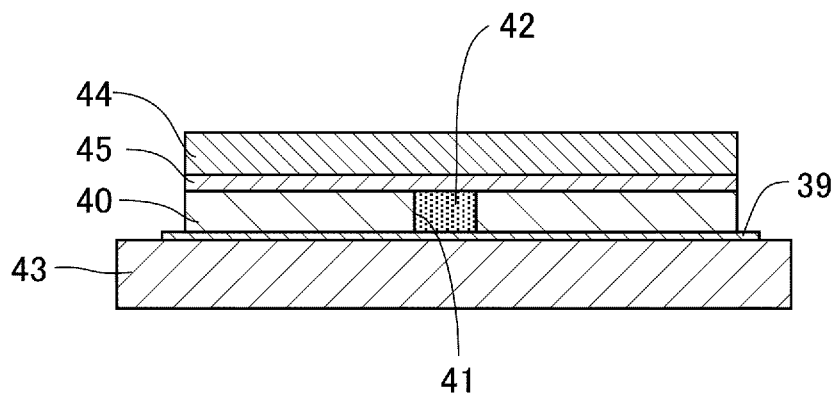
[図18]



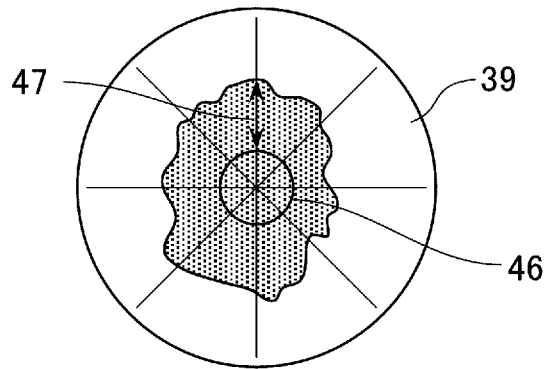
[図19]



[図20]



[図21]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/013011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ A61F7/08, C09K5/16		
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) Int.Cl ⁷ A61F7/08, C09K5/16		
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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
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 A	JP 2003-334211 A (Maikoru Kabushiki Kaisha), 25 November, 2003 (25.11.03), Full text; Figs. 1 to 23 (Family: none)	1-3, 5-13, 16, 17 14, 15, 18 4
P, Y P, A	JP 2004-208978 A (MYCOAL PRODUCTS CORP.), 29 July, 2004 (29.07.04), Full text; Figs. 1 to 20 & WO 2004/061045 A1	2, 5-13, 16, 17 3, 14, 15, 18
A	JP 10-17907 A (Dowa Iron Powder Co., Ltd.), 20 January, 1998 (20.01.98), Column 3, line 26 to column 4, line 14; Fig. 1 (Family: none)	4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 08 September, 2005 (08.09.05)	Date of mailing of the international search report 11 October, 2005 (11.10.05)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/013011

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 11-512954 A (The Procter & Gamble Co.), 09 November, 1999 (09.11.99), Page 7, line 27 to page 10, line 1; Fig. 3 & JP 3545769 B & WO 1997/049361 A1 & AU 735088 B	14, 15, 18
A	JP 2002-155273 A (Kaoru USUI), 28 May, 2002 (28.05.02), Full text; Figs. 1 to 14 (Family: none)	1-18
A	JP 9-276317 A (Kabushiki Kaisha Genchi Kenkyusho), 28 October, 1997 (28.10.97), Full text; Figs. 1 to 14 & US 2001/23366 A1 & US 6264681 B1 & GB 2312846 A & DE 19715097 A & FR 2747304 A & CA 2202296 A & CN 1180515 A	1-18

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.⁷ A61F7/08, C09K5/16</p>																	
<p>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.⁷ A61F7/08, C09K5/16</p>																	
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2005年																
日本国実用新案登録公報	1996-2005年																
日本国登録実用新案公報	1994-2005年																
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>																	
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2003-334211 A (マイコール株式会社) 2003. 11. 25, 全文、第 1-23 図 & US 2004/0149732 A1 & EP 1506756 A1 & WO 2003/096942 A1 & CA 2468331 A & CN 1518435 A</td> <td>1-3, 5-13, 16, 17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>14, 15, 18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>P, Y</td> <td>JP 2004-208978 A (マイコール・プロダクツ株式会社) 2004. 07. 29, 全文、第 1-20 図 & WO 2004/061045 A1</td> <td>2, 5-13, 16, 17</td> </tr> </tbody> </table>			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 請求の範囲の番号	X	JP 2003-334211 A (マイコール株式会社) 2003. 11. 25, 全文、第 1-23 図 & US 2004/0149732 A1 & EP 1506756 A1 & WO 2003/096942 A1 & CA 2468331 A & CN 1518435 A	1-3, 5-13, 16, 17	Y		14, 15, 18	A		4	P, Y	JP 2004-208978 A (マイコール・プロダクツ株式会社) 2004. 07. 29, 全文、第 1-20 図 & WO 2004/061045 A1	2, 5-13, 16, 17
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 請求の範囲の番号															
X	JP 2003-334211 A (マイコール株式会社) 2003. 11. 25, 全文、第 1-23 図 & US 2004/0149732 A1 & EP 1506756 A1 & WO 2003/096942 A1 & CA 2468331 A & CN 1518435 A	1-3, 5-13, 16, 17															
Y		14, 15, 18															
A		4															
P, Y	JP 2004-208978 A (マイコール・プロダクツ株式会社) 2004. 07. 29, 全文、第 1-20 図 & WO 2004/061045 A1	2, 5-13, 16, 17															
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																	
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「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	「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	「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	「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	「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)	「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	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願						
「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	「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																
「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	「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																
「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)	「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																
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献																
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願																	
<p>国際調査を完了した日 08. 09. 2005</p>	<p>国際調査報告の発送日 11.10.2005</p>																
<p>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</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員) 芦原 康裕</p>	<p>3E 9140</p>															
<p>電話番号 03-3581-1101 内線 3346</p>																	

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
P, A		3, 14, 15, 18
A	JP 10-17907 A (同和鉄粉工業株式会社) 1998.01.20, 第3欄第26行-第4欄第14行、第1図 (ファミリーなし)	4
Y	JP 11-512954 A (ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー)1999.11.09, 第7頁第27行-第10頁第1行、第3図 & JP 3545769 B & WO 1997/049361 A1 & AU 735088 B	14, 15, 18
A	JP 2002-155273 A (臼井 薫) 2002.05.28, 全文、第1-14図 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 9-276317 A (株式会社元知研究所) 1997.10.28, 全文、第1-14図 & US 2001/23366 A1 & US 6264681 B1 & GB 2312846 A & DE 19715097 A & FR 2747304 A & CA 2202296 A & CN 1180515 A	1-18