

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/157725 A1

- (51) 国際特許分類:
A61F 7/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059550
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 31 日(31.03.2014)
- (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 2013-072346 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) JP
- (71) 出願人: 興和株式会社(KOWA COMPANY, LTD.)
[JP/JP]; 〒4608625 愛知県名古屋市中区錦三丁目
6 番 2 9 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 中林 美歌子(NAKABAYASHI, Mikako);
〒3491105 埼玉県久喜市小右エ門 1 3 8 9 株
式会社白元内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 川口 嘉之, 外(KAWAGUCHI, Yoshiyuki
et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋 3 丁目 4
番 1 0 号 アクロポリス 2 1 ビル 6 階 Tokyo
(JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: HEAT GENERATING COMPOSITION, AND DISPOSABLE BODY WARMER USING SAME

(54) 発明の名称: 発熱組成物及びそれを用いた使い捨てカイロ

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a heat generating composition that achieves an excellent heating property (heat generation increasing property) by causing an oxidation reaction of an oxidisable metal powder to proceed smoothly, has excellent heat generating capabilities such as long-lasting heat generation temperature sustainability (heat generation sustainability), is easily manufactured, is not bulky during use, is easy to use, and has excellent economic efficiency; and a disposable body warmer using the same. A heat generating composition which contains an oxidisable metal powder, an inorganic electrolyte, water, a carbon component, and a water-retention agent, and generates heat in the presence of air. The carbon component is a conductive carbon material having an average particle size of 10-100 nm. The heat generation effective surface area of the conductive carbon material content used is 0.8m² or more per 1g of the heat generating composition, and the conductive carbon material content is 7 mass% or less in relation to the heat generating composition as a whole.

(57) 要約: 被酸化性金属粉の酸化反応をスムーズに進行させることによって良好な昇温特性 (発熱立上り特性) を達成させ、発熱温度の長期間の持続性 (発熱持続性) 等の発熱性能が良好で、製造が容易で、使用時に嵩張ることがなく、使い勝手がよく、経済性にも優れた発熱組成物と、それを使用した使い捨てカイロの提供をすることを課題とする。被酸化性金属粉末、無機電解質、水、炭素成分および保水剤を含有し、空気の下で発熱する発熱組成物であって、前記炭素成分は、平均粒径 10~100 nm の導電性炭素物質で、その含有量は、発熱組成物 1 g 当たりの発熱有効表面積が 0.8 m² 以上で、かつ前記発熱組成物全体に対して、7 質量%以下の量で用いる。

WO 2014/157725 A1

明 細 書

発明の名称：発熱組成物及びそれを用いた使い捨てカイロ

技術分野

[0001] この発明は、空気の存在下で発熱する発熱組成物と、それを用いた使い捨てカイロに関するものである。

より具体的には、昇温特性および発熱持続性等の温度特性ないし発熱性能において優れた発熱組成物と、この発熱組成物を用いた使い捨てカイロに関するものである。

背景技術

[0002] 金属の酸化熱を利用して発熱する、使い捨てカイロが知られている。

この使い捨てカイロは、鉄粉等の被酸化性金属粉末、反応助剤としての無機電解質、水、活性炭等の炭素成分及び保水剤等を主成分とする発熱組成物を、通気性を有する内袋に収納し、さらに、この内袋を非通気性の包材からなる外袋に密封包装してなるもので、使用時に、前記内袋を外袋から取出して用いるものである。

[0003] かかる使い捨てカイロにあっては、外袋から取出した後、速やかに昇温することが製品価値を高めるため、特に昇温特性ないし発熱立上り特性の優れた、使い捨てカイロの提供が求められる。

[0004] その際、使い捨てカイロの温度特性ないし発熱性能は、内袋の通気度によって左右されるが、空気（酸素）との反応性も、使い捨てカイロの温度特性ないし発熱性能に大きな影響を与えている。

[0005] 例えば、特許第3341020号公報（特許文献1）では、鉄粉表面が、導電性グラファイト、カーボンブラック、黒鉛及び活性炭からなる群から選択される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活性鉄粉が開示され、これを用いて使い捨てカイロを構成することが提案されている。

[0006] この特許文献1に記載されている活性鉄粉は、鉄粉表面に、導電性炭素質

物質の薄膜を局部的に一定量形成させることによって、地鉄と導電材料の間に形成される局部電池によって、酸化反応を促進させるものである。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第3341020号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 使い捨てカイロを含め、発熱組成物は、昇温特性ないし発熱立上り特性において優れているものが求められる一方、さらに、例えば、発熱温度の持続性など、他の発熱性能においても優れていることが望まれる。

[0009] 同時に、発熱組成物、特に使い捨てカイロ等の使い捨て製品では、より安価であることも望まれる。

[0010] しかしながら、特許文献1に記載されている活性鉄粉を、使い捨てカイロの原料に用いた場合、使い捨てカイロの発熱立上り特性は良好であるものの、長時間保温状態を持続すること等、他の発熱性能においては必ずしも十分ではない。

[0011] したがって、前記活性鉄粉に被覆される炭素成分に加えて、さらに炭素成分を単独で加える必要がある（特許文献1の実施例2参照）ので、炭素成分の使用量が増え、さらに製造コストが上がるおそれもある。

[0012] さらに、特許文献1に記載に記載されている活性鉄粉は、その表面が特定の導電性炭素質物質で部分的に被覆されたものである。

そのため煩雑な製造工程を必要とし、特に使い捨てカイロの原料として使用する場合には、高価であるという欠点もある。

[0013] したがって、発熱性能を維持しつつ、安価で経済性に優れ、製造時に充填し易い使い捨てカイロとするため、使用時に嵩張らず、使い勝手がいい発熱組成物が望まれている。

[0014] この発明はかかる現状に鑑み、昇温特性および発熱持続性等の温度特性、

ないし発熱性能が良好で、製造が容易であって、経済性にも優れた発熱組成物について鋭意検討を行った。

[0015] その結果、被酸化性金属粉末、無機電解質、水、炭素成分及び保水剤を含有する発熱組成物において、炭素成分として、特定の平均粒径を有する導電性炭素物質を選択するとともに、当該炭素成分の発熱有効表面積が一定以上となる量を含有させること、かつ前記炭素成分の含有量が、発熱組成物全体に対して一定量以下となる量で含有させることによって、発熱組成物の昇温特性、および発熱温度の長期間の持続性等の発熱特性ないし発熱性能が良好なものとなることを見出した。

[0016] この発明はかかる現状に鑑み、被酸化性金属粉の酸化反応をスムーズに進行させることによって良好な昇温特性（発熱立上り特性）を達成させ、発熱温度の長期間の持続性（発熱持続性）等の温度特性ないし発熱性能が良好で、製造が容易で、使用時に嵩張ることがなく、使い勝手がよく、経済性にも優れた発熱組成物と、それを使用した使い捨てカイロの提供を目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0017] 前記目的を達成するため、この発明の請求項 1 に記載の発明は、被酸化性金属粉末と、無機電解質と、水と、炭素成分と、保水剤を含有し、空気の下で発熱する発熱組成物であって、

前記炭素成分は、平均粒径 10～100 nm の導電性炭素物質で、前記炭素成分の含有量は、前記発熱組成物 1 g 当たりの発熱有効表面積が 0.8 m² 以上で、かつ前記発熱組成物全体に対して、7 質量%以下の量であることを特徴とする発熱組成物である。

[0018] この発明の請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 における発熱組成物において、前記導電性炭素物質は、カーボンブラック又はグラファイトであることを特徴とするものである。

[0019] さらに、この発明の請求項 3 に記載の発明は、被酸化性金属粉末と、無機電解質と、水と、炭素成分と、保水剤を含有し、空気の下で発熱する発

熱組成物であって、

前記炭素成分は、平均粒径 10～100 nm の導電性炭素物質であって、その含有量が、前記発熱組成物 1 g 当たりの発熱有効表面積が 0.8 m² 以上で、かつ前記発熱組成物全体に対して 7 質量% 以下の量である発熱組成物を、少なくとも一部に通気性を有する袋体に収納したことを特徴とする使い捨てカイロである。

発明の効果

[0020] この発明にかかる発熱組成物は、特定の平均粒径を有する導電性炭素物質を炭素成分として使用しているので、被酸化性金属粉末と炭素成分（導電性炭素物質）が接触し易く、被酸化性金属粉末の酸化反応がスムーズに進行され、発熱温度が長く持続し、良好な発熱性能を得ることができる。

[0021] 特に、この発明においては、前記炭素成分を、発熱有効表面積が活性炭よりも大きくなるものを使用することによって、被酸化性金属粉末と炭素成分（導電性炭素物質）とが接触し易く、発熱の立上りまでの時間を短縮することができる。

[0022] その結果、従来の活性炭を用いた場合と同等の発熱性能を得るために必要な炭素成分の使用量を減らすことが可能となるので、必要な発熱組成物の量が少なくなって、嵩張ることがないので、使い勝手が向上し、製造コスト面において安価で、経済性にも優れるという利点もある。

[0023] さらに、この発明の発熱組成物は、製造の際、導電性炭素質物質の被覆等の特別な加工を必須とせず、この発熱組成物を構成する成分を単に混合するだけで得られるので、容易に使い捨てカイロを製造することができる。

得た使い捨てカイロは、使用時に嵩張らないので使い勝手がよく、発熱温度が持続する等、優れた発熱性能を有し、経済性に優れたものである。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]被酸化性金属粉末として鉄粉を用いた場合の発熱のメカニズムを示す模式図である。

[図2]各種平均粒径を有する炭素成分の発熱性能を示すグラフである。

[図3]炭素成分の発熱有効表面積と発熱立上り時間との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、この発明の発熱組成物及びそれを用いた使い捨てカイロの実施の形態を、具体的に説明する。

この発明の発熱組成物は、被酸化性金属粉末と、無機電解質と、水と、炭素成分と、保水剤を含有し、空気の下で発熱するものであって、特に使い捨てカイロに有用なものである。

[0026] かかる発熱組成物の、被酸化性金属粉末として鉄粉を用いた場合の、発熱のメカニズムを説明する。

[0027] 図1に示すように、電子が鉄粉から炭素成分へ流れて、炭素成分の表面で酸素の還元が行われている。

炭素成分の不存在下で反応が進行する場合には、鉄粉の表面で酸素の還元が起こっていると考えられ、この酸素の還元反応の速度が遅いため、発熱がわずかしこ起こらない。

[0028] 一方、炭素成分が存在する場合には、炭素成分が酸素の還元反応を起こす電池の正極と同様の役割をすることから、触媒的に反応を促進していると考えられる。

[0029] このように、炭素成分は、被酸化性金属粉末の酸化反応において、反応をスムーズに進行させるために重要な役割を担っている。

[0030] この酸化反応のメカニズムにおいては、被酸化性金属粉末端子と炭素成分の間で、電子の授受が行われるため、被酸化性金属粉末端子と炭素成分とは十分に接していなければならず、炭素成分は導電性の高いものが望まれる。

[0031] そのため、この発明においては、電子の流れ易さを考慮して、炭素成分として、導電性炭素物質を使用するものである。

このような導電性炭素物質として、カーボンブラック、グラファイト等が挙げることができる。

[0032] 前記発熱（酸化反応）のメカニズムによれば、被酸化性金属粉末粒子と炭

素成分の間で電子の授受を行うため、被酸化性金属粉末粒子と炭素成分が十分に接している必要があることが分かる。

したがって、この発明においては、被酸化性金属粉末と良好な接触状態を形成させるため、炭素成分の平均粒径を10～100nm、より好ましくは平均粒径19～78nmの炭素成分を用いる。

[0033] 前記炭素成分として、被酸化性金属粉末粒子に対し相対的に小さい粒子、具体的には、平均粒径が10～100nmであるものを用いることで、炭素成分の表面の略全てを、通電に使用できる発熱有効表面とすることが可能となっている。

[0034] かかる炭素成分において、平均粒径が100nmを超える場合には、被酸化性金属粉末粒子と炭素成分の接触状態が悪く、被酸化性金属粉末粒子と接している炭素成分の表面の一部分しか通電に使用できない。

さらに、発熱有効表面積が小さくなるばかりか、酸化反応をスムーズに行わせるために、より多くの炭素成分が必要になることから、製造コストが増え、全体の量が増えるので嵩張り、使用感の面から好ましくない。

[0035] 一方、炭素成分の平均粒径が10nm未満の場合には、製造時の粉末の飛散や通気性袋体からの漏れ等の懸念があるため、好ましくない。

なお、上記平均粒径は一次粒子径であり、例えば電子顕微鏡観察により20粒子以上の粒子径を測定し、その平均により得られる。

[0036] この発明においては、前記特定の範囲内にある平均粒径を有するものに限って使用しているため、被酸化性金属粉末の酸化を効率良くスムーズに行うことができる。

したがって、被酸化性金属粉末表面を導電性炭素物質で被覆する等の特別の加工を必須とせず、従来用いられていた活性炭等の炭素物質の代わりに、前記特定の導電性炭素物質を他の成分と混合するだけで、目的とする発熱組成物を容易に製造できる。

[0037] 前記導電性炭素物質の含有量は、発熱組成物全体の7質量%以下、通常には0.1～7質量%、より好ましくは0.9～5質量%である。

この含有量が0.1質量%未満では、発熱組成物として十分な発熱性能を得ることができない傾向にある。

逆に7質量%を超えて含有しても、酸化反応がそれ以上促進されることはないので、不経済となる傾向にある。

[0038] さらに、前記導電性炭素物質は、その比表面積が、 $20 \sim 140 \text{ m}^2/\text{g}$ のものを使用する。比表面積はBET法により得られる。

この発明の発熱組成物においては、前記導電性炭素物質として、発熱組成物1g当たりの発熱有効表面積が 0.8 m^2 以上、より好ましくは $0.8 \sim 4.3 \text{ m}^2$ を使用する。

この発熱有効表面積が 4.3 m^2 を超える量で含有しても、酸化反応がそれ以上促進されることはないので、不経済となる傾向にある。

[0039] なお、この発明において、「発熱有効表面積」とは、炭素成分が被酸化性金属粉末と接触することが可能な表面積を言い、下記式により求めることができる。

発熱有効表面積 (m^2/g) = 炭素成分の比表面積 (m^2/g) $\times$ 発熱組成物中の導電性炭素物質の含有量 (g) $\div$ 発熱組成物の総重量 (g)

[0040] 前記炭素成分については、純度90%以上のものを選択することが好ましい。

この場合には、従来用いられていた活性炭よりも使用量を減らすことができ、発熱組成物の量を少なくできるので、充填が容易で、使用時に嵩張らず使い勝手が良く、経済性にも優れる。

[0041] 前記炭素成分については、その細孔の有無も、発熱有効表面積の大小に影響を与える。

[0042] 従来、使い捨てカイロに炭素成分として使用される活性炭は、ミクロ孔、メソ孔、マクロ孔の大きさの異なる3種類の細孔を多数有する。

これらの細孔、特にミクロ孔及びメソ孔は、被酸化性金属粉末との接触、すなわち、通電に関与できない。

そのため、活性炭については、比表面積は大きい、通電に使用できる表

面はごく一部である。

したがって、活性炭について発熱有効表面積を求める場合には、上記式から導出される値に、活性炭の表面におけるマクロ孔の比率を乗ずる必要がある。

[0043] よって、前記炭素成分としては、細孔を有さないか、もしくは、できる限り細孔の少ないものを選択することが、炭素成分の表面の略全てを、通電に使用できる発熱有効表面とすることができることから好ましい。

[0044] この発明において使用される被酸化性金属粉末については、空気中の酸素と容易に反応し、この反応の際に発熱する金属粉末であればよく、特に制限はない。

例えば、還元鉄粉、アトマイズ鉄粉、いもの鉄粉等が挙げられる。

また、前記鉄粉として、活性鉄粉、例えば、特許第3341020号公報に記載されている活性鉄粉を、少量用いることもできる。

発熱組成物中における被酸化性金属粉末の含有量は、通常30質量%以上、好ましくは40質量%以上、より好ましくは45質量%以上であり、また通常80質量%以下、好ましくは70質量%以下、より好ましくは65質量%以下である。

[0045] この発明において使用される無機電解質については、これを、電解質溶液の形態で発熱組成物に添加することができる。

このような電解質溶液としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム等の水溶液が挙げられる。

発熱組成物中における無機電解質の含有量は、通常0.1質量%以上、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上であり、また通常15質量%以下、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

[0046] この発明において使用される保水剤としては、例えば、シリカ、バーミキュライト、吸水性ポリマー、木粉等が挙げられる。

[0047] 前記吸水性ポリマーとしては、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリル酸塩

架橋物、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アラビアゴム、架橋ポリアルキレンオキシド、水溶性セルロースエーテル、ポリ-N-ビニルアセトアミド、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、アルギン酸ソーダ、ペクチン、アクリルスルホン酸系高分子物質、ゼラチン、ポリエチレンオキサイド、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。

発熱組成物中における保水剤の含有量は、通常2質量%以上、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上であり、また通常30質量%以下、好ましくは25質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。

[0048] この発明の発熱組成物には、この発明の効果を阻害しない範囲で、上記成分以外の他の成分を適宜添加することができる。

このような成分としては、例えば、水素発生抑制剤や、香料、消臭剤が挙げられる。

なお、発熱組成物に含有される水は、蒸留水、水道水ともに使用することができ、発熱組成物中における含有量は、通常1質量%以上、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上であり、また通常40質量%以下、好ましくは35質量%以下、より好ましくは30質量%以下である。

[0049] この発明の発熱組成物は、従来の使い捨てカイロと同様、少なくとも一部に通気性を有する内袋に収納し、さらに、この内袋を非通気性の包材からなる外袋に密封包装し、使用時に内袋を外袋から取出して用いることもできる。

[0050] 前記通気性袋体ないし内袋として、例えば、ナイロン不織布と多孔質ポリエチレンを積層して形成した通気性シート体によって構成された通気性袋体や、最外層にナイロンを用い、その内側にポリエチレンフィルムを積層し、さらにその内側に熱融着性の良い直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）からなるフィルムを積層して形成されたシート体により構成した通気性袋体を用いることができるが、これらに限定されない。

例えば、通気性フィルム、紙、不織布、織布等で構成することができる。

[0051] 前記通気性フィルムとしては、フィルム化できるものであって、延伸及び

／又は可溶性充填剤の抽出、あるいは極細針による穿孔等の方法により、通気性を発現できるものであれば、特に限定されるものではない。

[0052] このような通気性フィルムとして、具体的には、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、ポリエステル、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリウレタン、ポリスチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリカーボネート、塩酸ゴム等が挙げられる。

これらのうち、ポリオレフィン系樹脂製のものが延伸等により、均質な通気性フィルムが得られるので好ましい。

[0053] 前記ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン等のホモポリマー、又はコポリマーあるいはこれらのブレンドポリマーを挙げることができる。

なかでも、特にポリプロピレン（PP）、高密度ポリエチレン（HDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）が、上記の観点から好ましい。

[0054] さらに、通気性袋体の一方の面に粘着層を設けてもよい。

このような粘着層を形成するのに用いることができる粘着剤としては、下着や皮膚との接着性が良好なものであれば、特に限定されるものではない。

具体的には、例えば、ビニル系粘着剤、酢酸ビニル系粘着剤、ポリビニルアセタール系粘着剤、塩化ビニル系粘着剤、セルロース系粘着剤、クロロプレン（ネオプレン）系粘着剤、アクリル系粘着剤、ニトリルゴム系粘着剤、スチレンゴム系粘着剤、シリコーンゴム系粘着剤、ポリサルファイド系粘着剤、テルペン樹脂、あるいは水溶性ロジン等の粘着剤で形成された層が挙げられる。

なお、粘着層を設ける場合には、使用前に粘着層が汚損するのを防止するため、剥離紙で被覆することが好ましい。

[0055] 前記非通気性の包材からなる袋体（外袋）を構成する材料として、例えば、透明蒸着PETフィルム、二軸延伸ポリプロピレンプラスポリエチレンフ

ィルムラミネートフィルムや、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ナイロン、金属蒸着フィルム、金属酸化物の蒸着フィルム、金属泊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物、エチレン・酢酸ビニル共重合体鹼化物）系フィルムの単独フィルム、又は他のフィルムとの貼り合せフィルムとポリエチレン、ポリプロピレン等の熱融着性フィルムとを貼り合せた複合フィルムや多層フィルムを使用することができる。

これらのフィルムは、例えば、熱融着性フィルムの面が、互いに内側となるようにして重ね合わせ、周辺を加熱融着して袋体に成形される。

実施例

[0056] 以下、具体的な実施例によって、この発明の発熱組成物をより詳細に説明する。

なお、この発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0057] <実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 >

1) 製造方法

下記表 1 に示される炭素成分を使用して、下記表 2 に示される処方に基づき発熱組成物を調製した。

[0058] [表1]

表 1

使用した炭素成分の物性

	比表面積 (m ² /g)*	平均粒径 (nm)
カーボンブラック A (旭カーボン製：SB605)	8 5	2 5
カーボンブラック B (旭カーボン製：SBX55)	8 4	2 5
カーボンブラック C (旭カーボン製：SB235)	2 4	7 8
カーボンブラック D (旭カーボン製：旭 AX-015)	1 4 5	1 9
カーボンブラック E (三菱化学製：三菱#30)	7 4	3 0
活性炭 (ノリット製：SA-01)	8 7 0	—

* カーボンブラック A～E の測定は B E T 吸着法、
活性炭の測定はヨウ素吸着法による

[0059] [表2]

表 2

発熱組成物の組成 (単位: 質量%)

原 料 名	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
還元鉄粉	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5
バーミキュライト	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
カーボンブラック A (炭素成分)	5.0	—	—	—	—	—
カーボンブラック B (炭素成分)	—	5.0	—	—	—	—
カーボンブラック C (炭素成分)	—	—	5.0	—	—	—
カーボンブラック D (炭素成分)	—	—	—	5.0	—	—
カーボンブラック E (炭素成分)	—	—	—	—	5.0	—
活性炭 (炭素成分)	—	—	—	—	—	5.0
吸水性ポリマー	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
塩化ナトリウム	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
無水チオ硫酸ナトリウム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0060]

[表3]

表 3

炭素成分の発熱有効表面積（単位： m^2/g ）

	発熱有効表面積
カーボンブラック A	4. 3
カーボンブラック B	4. 2
カーボンブラック C	1. 2
カーボンブラック D	7. 3
カーボンブラック E	3. 7

[0061] <評価例 1>

上記実施例 1～5 および比較例 1 において得られた発熱組成物について、下記方法により発熱立上り時間を測定した。その結果を、表 4 及び図 2 に示す。

[0062] <測定方法>

上記実施例 1～5 および比較例 1 において得られた発熱組成物を、それぞれナイロン不織布とポリエチレンフィルムを積層して針孔をあけて形成した通気性シート体により構成した 93 mm×55 mm の通気性袋体に封入した。

これをさらに、透明蒸着 PET フィルムにより形成した非通気性外袋に密封して、使い捨てカイロを製造した。

カイロをあらかじめ測定室（温度 25℃）に放置し、室温に馴染ませておいた。

その後、カイロを開封し、発熱を開始させた。

カイロをタオル（パイル生地、綿 100%）で包み、カイロの表面温度を測定し、この温度が 40℃に達するまでの時間を発熱立上り時間とした。

[0063]

[表4]

表 4

各種炭素成分を含有する発熱組成物の発熱立上り時間（単位：分）

	発熱立上り時間（T）
実 施 例 1	1 2
実 施 例 2	1 0
実 施 例 3	1 2
実 施 例 4	1 1
実 施 例 5	1 2
比 較 例 1	1 2

[0064] ＜結 果＞

実施例 1～5 において得られたこの発明の発熱組成物は、いずれも炭素成分として活性炭を含む発熱組成物である比較例 1 において得られた発熱組成物と、同等以上の発熱立上り特性を有することが分かる。

したがって、この発明では、平均粒径 10～100 nm の導電性炭素物質を選択することにより、良好な発熱立上り特性が得られることが明らかである。

[0065] ＜評価例 2＞

上記実施例 1～5 及び比較例 1 において得られた発熱組成物について、上記評価例 1 における測定方法にしたがって、カイロの表面温度を測定し、発熱開始から 16 時間までの最高温度、および 40℃以上で発熱している間の平均温度を求めた。その結果を、表 5 に示す。

[0066] [表5]

表 5

各種炭素成分を含有する発熱組成物の発熱開始後 16 時間の最高温度および 40℃以上で発熱している間の平均温度

	最高温度（℃）	平均温度（℃）
実 施 例 1	55.9	54.3
実 施 例 2	56.7	55.0
実 施 例 3	55.1	53.7
実 施 例 4	56.7	55.0
実 施 例 5	56.0	54.6
比 較 例 1	55.1	53.5

[0067] ＜結 果＞

実施例 1 ～ 5 において得られたこの発明の発熱組成物は、いずれも炭素成分として活性炭を含む発熱組成物である、比較例 1 において得られた発熱組成物と、同等以上の発熱性能を有することが分かる。

したがって、この発明では、平均粒径 10 ～ 100 nm の導電性炭素物質を選択することにより、優れた発熱性能が得られることが明らかである。

[0068] <評価例 3>

上記実施例 1 及び比較例 1 における発熱組成物の組成において、実施例 1 におけるカーボンプラック、比較例 1 における活性炭の配合割合を変化させることによって、発熱組成物 19 g 当たりの炭素成分の表面積を変化させて、上記評価例 1 における測定方法と同様の方法により、発熱立上り時間 (T) の測定を行った。

その結果を、表 6 及び図 3 に示す。

[0069] [表 6]

表 6

発熱組成物の発熱立上り時間

1 袋 (19g) 中の炭素 成分の表 面積 (m ² / 袋)	カーボンプラック				活 性 炭		
	発熱有効 表面積 (m ²)	配合比率 (質量%)	T	1 / T × 100	配合比率 (質量%)	T	1 / T × 100
0	0	0	19	5.3	0.00	19	5.3
8	0.4	0.49	18	5.6	0.05	19	5.3
16	0.8	0.99	18	5.6	0.10	20	5.0
32	1.7	1.97	17	5.9	0.19	20	5.0
64	3.4	3.94	16	6.3	0.39	20	5.0
80	4.2	4.93	15	6.7	0.48	18	5.6
120	6.3	7.40	13	6.7	0.72	18	5.6
200	10.5	12.33	14	6.7	1.20	13	7.7

[0070] <結 果>

実施例 1 において得られたこの発明の発熱組成物は、いずれも炭素成分として活性炭を含む発熱組成物である比較例 1 において得られた発熱組成物よりも優れた発熱立上り特性を有することが分かる。

したがって、この発明の優れた発熱立上り特性は、発熱有効表面積を、組

成物 1 g 当たり 0.8 m² 以上、かつ組成物全体に対して 7 質量% 以下の範囲に特定したことによるものであることは明らかである。

[0071] <評価例 4>

上記実施例 1 及び比較例 1 における発熱組成物の組成において、実施例 1 におけるカーボンプラック、比較例 1 における活性炭の配合割合を変化させることにより、発熱組成物 19 g 当たりの発熱有効表面積を変化させて、上記評価例 1 における測定方法にしたがって、カイロの表面温度を測定し、発熱開始から 16 時間までの最高温度、および 40℃ 以上で発熱している間の平均温度を求めた。その結果を表 7 に示す。

[0072]

[表7]

表7
発熱組成物の発熱開始後16時間の最高温度
および40℃以上で発熱している間の平均温度

1 袋 (19g) 中の炭素成 分の表面積 (m ² /袋)	カーボンブラック			活 性 炭			
	発熱有 効表面 積 (m ²)	配合比率 (質量%)	最高温 度(℃)	平均温度 (℃)	配合比 率 (質量%)	最高温度 (℃)	平均温度 (℃)
0	0	0	52.5	48.9	0.00	52.5	48.9
8	0.4	0.49	52.9	49.7	0.05	53.0	49.4
16	0.8	0.99	52.8	49.1	0.10	50.5	48.6
32	1.7	1.97	52.1	49.4	0.19	51.5	49.4
64	3.4	3.94	52.7	50.4	0.39	52.0	48.6
80	4.2	4.93	54.5	51.7	0.48	52.8	49.8
120	6.3	7.40	54.5	53.3	0.72	51.7	49.5
200	10.5	12.33	56.7	51.9	1.20	56.7	53.3

[0073] <結 果>

実施例1において得られたこの発明の発熱組成物は、いずれも炭素成分として活性炭を含む発熱組成物である比較例1において得られた発熱組成物よりも優れた発熱性能を有することが分かる。

したがって、この発明の優れた発熱性能は、発熱有効表面積を、組成物1

g 当たり 0.8 m^2 以上、かつ組成物全体に対して 7 質量%以下の範囲に特定したことによるものであることは明らかである。

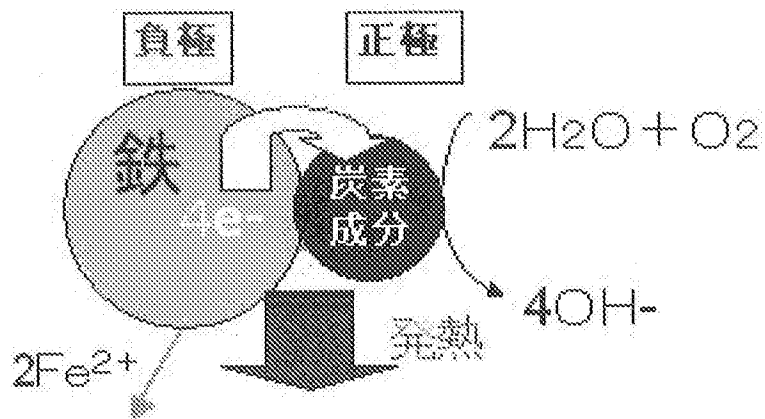
産業上の利用可能性

[0074] この発明の発熱組成物は、発熱立上り特性及び発熱温度の長期間の持続性（発熱持続性）等の発熱性能が良好であって、製造が容易で、経済性にも優れているので、使い捨てカイロ等の発熱体ないし発熱具を提供することができるので、きわめて有益である。

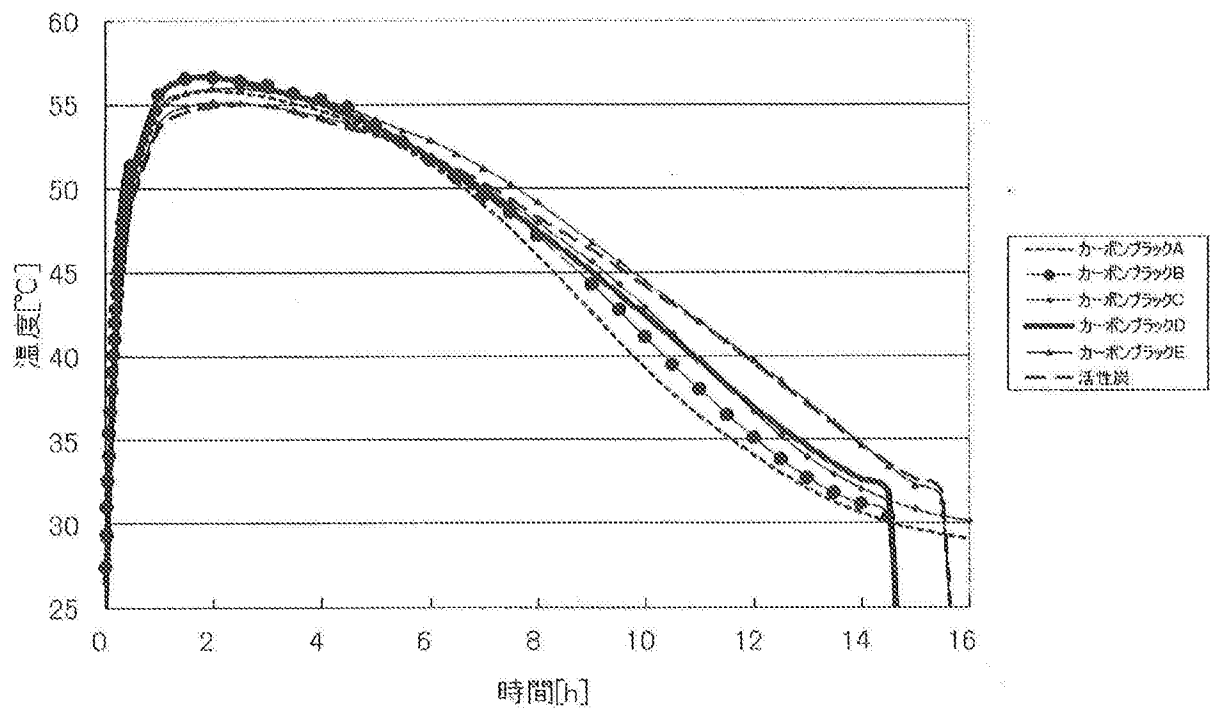
請求の範囲

- [請求項1] 被酸化性金属粉末と、無機電解質と、水と、炭素成分と、保水剤を含有し、空気の下で発熱する発熱組成物であって、
- 前記炭素成分は、平均粒径10～100nmの導電性炭素物質で、前記炭素成分の含有量は、前記発熱組成物1g当たりの発熱有効表面積が0.8m²以上で、かつ前記発熱組成物全体に対して、7質量%以下の量であることを特徴とする発熱組成物。
- [請求項2] 前記導電性炭素物質は、カーボンブラック又はグラファイトであることを特徴とする請求項1における発熱組成物。
- [請求項3] 被酸化性金属粉末と、無機電解質と、水と、炭素成分と、保水剤を含有し、空気の下で発熱する発熱組成物であって、
- 前記炭素成分は、平均粒径10～100nmの導電性炭素物質であって、その含有量が、前記発熱組成物1g当たりの発熱有効表面積が0.8m²以上で、かつ前記発熱組成物全体に対して7質量%以下の量である発熱組成物を、少なくとも一部に通気性を有する袋体に収納したことを特徴とする使い捨てカイロ。

[図1]

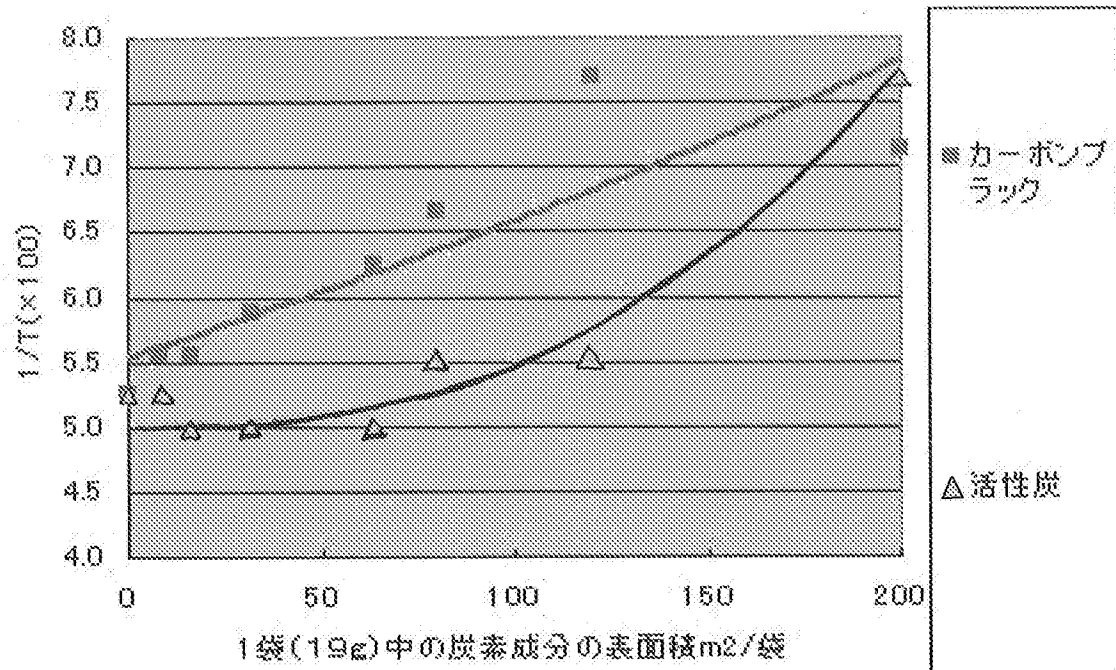


[図2]



[図3]

1袋中の炭素成分の表面積と立ち上がり時間の関係



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059550

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61F7/03(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61F7/03

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Thomson Innovation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2013/115306 A1 (Kiribai Chemical Co., Ltd.), 08 August 2013 (08.08.2013), entire text; all drawings & JP 2013-176549 A	1-3
A	WO 2006/006665 A1 (Mycoal Co., Ltd.), 19 January 2006 (19.01.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-3
A	JP 3341020 B2 (Powdertech Co., Ltd.), 05 November 2002 (05.11.2002), entire text; all drawings (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 July, 2014 (01.07.14)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2014 (08.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A61F7/03(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A61F7/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Thomson Innovation

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	WO 2013/115306 A1（桐灰化学株式会社）2013.08.08, 全文, 全図 & JP 2013-176549 A	1-3
A	WO 2006/006665 A1（マイコール株式会社）2006.01.19, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-3
A	JP 3341020 B2（パウダーテック株式会社）2002.11.05, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-3

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

0 1 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

木戸 優華

3 E

3 4 3 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 4 6