

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5620161号  
(P5620161)

(45) 発行日 平成26年11月5日 (2014. 11. 5)

(24) 登録日 平成26年9月26日 (2014. 9. 26)

(51) Int. Cl.

F I

**A 6 1 F** 7/03 (2006. 01)  
**B 3 2 B** 5/30 (2006. 01)  
**B 3 2 B** 15/14 (2006. 01)  
**C 0 9 K** 5/16 (2006. 01)

A 6 1 F 7/08 3 3 4 B  
 A 6 1 F 7/08 3 3 4 H  
 B 3 2 B 5/30  
 B 3 2 B 15/14  
 C 0 9 K 5/00 J

請求項の数 5 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2010-140014 (P2010-140014)  
 (22) 出願日 平成22年6月18日 (2010. 6. 18)  
 (65) 公開番号 特開2012-344 (P2012-344A)  
 (43) 公開日 平成24年1月5日 (2012. 1. 5)  
 審査請求日 平成25年3月15日 (2013. 3. 15)

(73) 特許権者 000000918  
 花王株式会社  
 東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1  
 〇号  
 (74) 代理人 100076532  
 弁理士 羽鳥 修  
 (74) 代理人 100101292  
 弁理士 松嶋 善之  
 (74) 代理人 100112818  
 弁理士 岩本 昭久  
 (72) 発明者 上野 智志  
 栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2 6 〇 6 花王株  
 式会社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発熱体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

被酸化性金属の粒子、電解質及び水を含む発熱組成物の層が、高吸収性ポリマーの粒子及び繊維材料を含む繊維シートからなる基材シートに設けられてなる発熱体の製造方法であって、

前記基材シートの一面に、前記電解質を含まず前記被酸化性金属の粒子を含む塗料を塗工する塗工工程、及び前記塗料が塗工された前記基材シートに、前記電解質を含む電解質水溶液を添加する電解質添加工程を備える発熱体の製造方法。

【請求項 2】

前記塗料の塗工中、又は前記塗料の塗工後で且つ前記電解質水溶液の添加前に、前記基材シートの他面側から吸引を行う請求項 1 記載の発熱体の製造方法。

【請求項 3】

前記電解質水溶液の添加中には、前記塗料の塗工中又は前記塗料の塗工後で且つ電解質水溶液の添加前の吸引とは異なる条件での吸引を行う請求項 2 記載の発熱体の製造方法。

【請求項 4】

前記電解質水溶液を、前記基材シートにおける前記塗料を塗工した領域中に、パターン散布する、請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載の発熱体の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項に記載の発熱体の製造方法により発熱体を製造する発熱体製造工程、及び得られた発熱体の全体を包材で包囲する包囲工程を備えており、

10

20

前記発熱体製造工程では、前記発熱組成物の層が流動性を有しない発熱体を製造し、前記包囲工程では、その状態の発熱体を、前記包材によって包囲して発熱具とする、発熱具の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発熱体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

被酸化性金属を含む発熱組成物を、吸水性を有するシートと積層してなる発熱体の技術が知られている。例えば、インキ状ないしクリーム状の発熱組成物がシート状包材内に積層・封入されてなる発熱体において、該包材として一部が通気性及び吸水性を有するものを用い、かつインキ状ないしクリーム状の発熱組成物の水分の一部を該包材に吸収させた発熱体が提案されている（特許文献1参照）。この発熱組成物においては、過剰の水や、遊離水及び／又は含水ゲルが、空気に対するバリヤー層としての機能を発現し、該バリヤー層によって発熱反応が抑制されている。このバリヤー層は、過剰の水等が吸水性を有する前記の包材に吸収されることで消失し、それによって発熱が進行するようになる。

10

【0003】

また、本出願人は、先に、被酸化性金属粉末、繊維材料、水及び保水剤を含み且つ水の含有量が40～75重量%である塗工液を支持体上に塗工して含水成形体を形成し、該含水成形体を所定の含水率まで脱水した後、脱水された該含水成形体を所定の含水率まで加熱乾燥させて中間成形体を得、然る後、該中間成形体に電解質水溶液を所定量付与して発熱成形体となす発熱成形体の製造方法を提案した（特許文献2）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平9-75388号公報

【特許文献2】特開2004-143232号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0005】

しかし、特許文献1に記載の技術においては、含水状態となっており粘性を有する発熱組成物を、通気性を有するシートと直接積層させたり、粘性を有する状態で通気性を有するシートを被覆しているため、該発熱組成物の粘性によって該シートの通気性が損なわれやすく、その結果、均一な発熱反応が起こりにくい。また、発熱組成物の層が形成されているシートは包材であり、使用者の動作が発熱組成物の層に直接伝達し、それによって発熱組成物の層の脱落が起こりやすい。

また、特許文献1に記載の技術においては、発熱組成物を攪拌混練して形成する際に、過剰水により発熱抑制効果はあるが、食塩（電解質）及び鉄粉を同時に攪拌混練するため、混練機のパドルやタンク壁面等に附着した塗料は水分を失うことで激しく酸化反応を起こすため、製造機器はチタンなどの耐食性の高い高価な材料を使用しなければならず、高額な設備投資が必要になる。

40

また、特許文献1に記載の発熱体の製造方法においては、食塩（電解質）及び鉄粉を同時に攪拌混練するため、得られた発熱組成物に成分の沈降や離水が生じ易く、発熱組成物の成分の分散性を維持することが難しかった。

【0006】

他方、特許文献2に記載の発熱成形体の製造方法によれば、塗工液中に電解質が含まれていないので、塗工液を塗工する際や、脱水・乾燥させて中間成形体を得る際に、被酸化性金属粉末の酸化が進行し難く、塗料中の成分が良好な分散性を維持することができる。

【0007】

50

しかし、特許文献2の発熱成形体の製造方法は、脱水する工程や加熱乾燥する工程を有するため、製造工程が大きくなる傾向にある。他方、この脱水工程や加熱乾燥工程を省略した場合には、塗工液中の水分と電解質水溶液の水分とで、発熱体の表面がべたつき易くなり、製造設備のメンテナンスの負担が増大したり、通気性の包材で被覆した場合に該包材の目を塞いで所望の発熱性能を得にくくなる恐れがある。

【0008】

したがって、本発明の課題は、前述した従来技術が有する欠点を解消し得る発熱体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記の課題を解決すべく本発明者らは鋭意検討した結果、高吸収性ポリマーを含む繊維シートを基材シートに用いるとともに、発熱組成物の層に含ませる被酸化性金属の粒子と電解質水溶液とを別工程で、被酸化性金属の粒子の先、電解質水溶液を後に添加することにより、塗料中の成分の分散性が維持され、また、製造工程における被酸化性金属の酸化を抑制して良好な発熱特性を有する発熱体を製造できるとともに、発熱体の発熱層の含水率もコントロールし易いことを知見した。

【0010】

本発明は前記の知見に基づきなされたものであり、被酸化性金属の粒子、電解質及び水を含む発熱組成物の層が、高吸収性ポリマーの粒子及び繊維材料を含む繊維シートからなる基材シートに設けられてなる発熱体の製造方法であって、前記基材シートの一面に、前記電解質を含まず前記被酸化性金属の粒子を含む塗料を塗工する塗工工程、及び前記塗料が塗工された前記基材シートに、前記電解質を含む電解質水溶液を添加する電解質添加工程を備える発熱体の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明の発熱体の製造方法によれば、塗料中の成分が良好な分散性を維持し、製造工程における被酸化性金属粉末の酸化を抑制して良好な発熱特性を有する発熱体を製造できるとともに、発熱体の発熱層の含水率をコントロールし易い。

本発明の発熱具の製造方法によれば、発熱体の包材に通気性シートを用いてもその通気性を阻害しにくく、または発熱組成物の層が脱落しにくく、発熱特性に優れた発熱具を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、実施例1で用いた基材シートの縦断面構造を示す模式図である。

【図2】図2は、本発明の発熱体又は発熱具の製造に好ましく用いられる装置の一例を示す模式図である。

【図3】図3は、本発明の発熱体又は発熱具の製造に好ましく用いられる装置の他の例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。

本発明の発熱具の製造方法により製造される発熱具は、その構成部材として、発熱体と包材とを備える。本発明の発熱体の製造方法により製造される発熱体は、例えば、その発熱具の発熱体として好ましく用いられる。発熱具の構成部材としての発熱体は、その発熱具において熱を生じさせる部材である。他方、発熱具の包材は、発熱体の全体を包囲し、本発明の発熱具の外面をなす部材である。

【0014】

先ず、本発明の発熱体の製造方法により製造される発熱体について説明する。

本発明の発熱体の製造方法により製造される発熱体は、基材シートと、該基材シートの一面に設けられた発熱組成物の層（以下、「発熱層」ともいう。）を備える。基材シート

10

20

30

40

50

は、高吸収性ポリマーの粒子及び繊維材料を含む繊維シートから構成されている。発熱層は、被酸化性金属の粒子を含んで構成されている。

【0015】

繊維シートからなる基材シートは、(イ)高吸収性ポリマーの粒子と繊維材料とが均一に混合した状態の1枚のシートであり得る。また基材シートは、(ロ)高吸収性ポリマーの粒子が、該基材シートの厚み方向略中央域に主として存在しており、かつ該基材シートの表面には該粒子が実質的に存在していない構造を有するワンプライのものでもあり得る。更に基材シートは、(ハ)繊維材料を含む同一の又は異なる繊維シート間に、高吸収性ポリマーの粒子が配置された2枚の繊維シートの重ね合わせ体でもあり得る。これら種々の形態をとり得る基材シートのうち、発熱層の含水率のコントロールを容易に行い得る観点から、基材シートとして(ロ)の形態のものを用いることが好ましい。

10

【0016】

繊維シートからなる基材シートに含まれる繊維材料としては、親水性繊維及び疎水性繊維のいずれをも用いることができるが、親水性繊維を用いることが好ましい。親水性繊維としては、天然繊維及び合成繊維のいずれをも用いることができる。

基材シートの構成繊維として親水性繊維を用いることで、発熱層に含まれる被酸化性金属との間で水素結合が形成されやすくなり、発熱層の保形性が良好になるという利点がある。また、親水性繊維を用いることで、基材シートの吸水性ないし保水性が良好になり、発熱層の含水率をコントロールしやすくなるという利点もある。これらの観点から、親水性繊維としてはセルロース繊維を用いることが好ましい。セルロース繊維としては化学繊維(合成繊維)及び天然繊維を用いることができる。

20

【0017】

セルロースの化学繊維としては、例えばレーヨン及びアセテートを用いることができる。一方、天然のセルロース繊維としては、各種の植物繊維、木材パルプ、非木材パルプ、木綿、麻、麦藁、ヘンプ、ジュート、カボック、やし、いぐさ等を用いることができる。これらのセルロース繊維のうち、太い繊維を容易に入手できる等の観点から、木材パルプを用いることが好ましい。セルロース繊維として太い繊維を用いることは、基材シートの吸水性ないし保水性や、発熱層の保持性等の観点から遊離である。

【0018】

特に、セルロース天然繊維として、嵩高セルロース繊維を用いることが好ましい。嵩高セルロース繊維を用いることで、基材シートにおける構成繊維の繊維間距離を好適なものとすることが容易となる。嵩高セルロース繊維の具体例としては、(a)繊維形状が、捻れ構造、クリンプ構造、屈曲及び/若しくは分岐構造の立体構造をとるか、(b)繊維粗度が $0.2\text{ mg/m}$ 以上であるか、又は(c)セルロース繊維の分子内及び分子間が架橋されたものが挙げられる。

30

【0019】

前記の(a)の捻れ構造、クリンプ構造、屈曲及び/又は分岐構造等の立体構造をとる繊維の具体例としては、木材パルプを化学的な反応で分解した化学パルプや、機械的な処理(叩解)で分解させたパルプや、化学的な反応と機械的な処理を組み合わせ得られたパルプを用いることができる。

40

【0020】

前記の(b)の繊維は、嵩高な状態でセルロース繊維が集積し、それによって液体の移動抵抗が小さくなり、液体の透過速度が大きい。そのような繊維を用いると、後述する発熱体の製造の過程で、塗料を基材シートへ塗工した際に、該塗料中の水分が、基材シート中へ移動しやすくなるので、発熱層の含水率のコントロールが容易になる。また、発熱層を構成する固形分を保持し得る嵩高なネットワーク構造が形成され易い。これらの観点から、(b)の繊維の繊維粗度は、 $0.2 \sim 2\text{ mg/m}$ 、特に $0.3 \sim 1\text{ mg/m}$ であることが好ましい。

【0021】

繊維粗度とは、木材パルプのように、繊維の太さが不均一な繊維において、繊維の太さ

50

を表す尺度として用いられるものであり、例えば、繊維粗度計（F S - 2 0 0、KAJANNIE ELECTRONICSLTD.社製）を用いて測定される。繊維粗度が0.2 mg / m以上のセルロース繊維の例としては、針葉樹クラフトパルプ〔Federal Paper Board Co.製の「ALBACEL」（商品名）、及びPT Inti Indorayon Utama製の「INDORAYON」（商品名）〕等が挙げられる。

#### 【0022】

前記の（b）の繊維は、繊維断面の真円度が0.5～1、特に0.55～1であることが好ましい。このような真円度を有するセルロース繊維を用いることで、基材シートにおける液体の移動抵抗が一層小さくなり、液体の通過速度が一層大きくなる。真円度の測定方法は次の通りである。面積が変化しないように、繊維をその断面方向に垂直にスライスし、電子顕微鏡により断面写真をとる。断面写真を画像回析装置〔日本アビオニクス社製の「Avio EXCEL」（商品名）〕によって解析し、測定繊維の断面積及び周長を測定する。これらの値を用い、以下に示す式を用いて真円度を算出する。真円度は、任意の繊維断面を100点測定し、その平均値とする。

$$\text{真円度} = 4 \times (\text{測定繊維の断面積}) / (\text{測定繊維の断面の周長})^2$$

#### 【0023】

嵩高セルロース繊維として木材パルプを使用する場合、一般に木材パルプの断面は脱リグニン化処理によって偏平であり、その殆どの真円度は0.5未満であるところ、このような木材パルプの真円度を0.5以上にするためには、例えば、かかる木材パルプをマーセル化処理して木材パルプの断面を膨潤させればよい。市販のマーセル化パルプの例としては、ITT Rayonier Inc.製の「FILTRANIER」（商品名）や同社製の「POROSANIER」（商品名）等が挙げられる。

#### 【0024】

前記の（c）の繊維である架橋セルロース繊維は、湿潤状態でも嵩高構造を維持し得るので好ましい。セルロース繊維を架橋するための方法としては、例えば、架橋剤を用いた架橋方法が挙げられる。かかる架橋剤の例としては、ジメチロールエチレン尿素及びジメチロールジヒドロキシエチレン尿素等のN-メチロール系化合物；クエン酸、トリカルバリル酸及びブタンテトラカルボン酸等のポリカルボン酸；ジメチルヒドロキシエチレン尿素等のポリオール；ポリグリシジルエーテル系化合物の架橋剤などが挙げられる。架橋剤の使用量は、セルロース繊維100重量部に対して、0.2～20重量部とすることが好ましい。架橋セルロース繊維は、その繊維粗度が、0.1～2 mg / m、特に0.2～1 mg / mであることが好ましい。また架橋セルロース繊維は、繊維断面の真円度が0.5～1、特に0.55～1であることも好ましい。市販の架橋セルロース繊維としては、Weyerhaeuser Paper Co.製の「High Bulk Additive」等が挙げられる。

#### 【0025】

上述の（a）～（c）の繊維のうち、特に（c）の繊維を用いると、基材シートと発熱層との一体性が高まり、該発熱層の脱落が起こりにくくなるという有利な効果が奏される。また発熱体が柔軟なものとなり、本発明の発熱具を取り付け対象物、例えば人体の皮膚や衣類に取り付けたときのフィット性が良好になるという有利な効果も奏される。意外なことに、発熱体の柔軟性は、発熱終了後においても維持されることは、特筆に値する。

#### 【0026】

上述の各種の親水性繊維は、その繊維長が0.5～6 mm、特に0.8～4 mmであることが、湿式法又は乾式法での基材シートの製造が容易である点から好ましい。

#### 【0027】

基材シートには、上述の親水性繊維に加え、必要に応じて熱融着性繊維を配合してもよい。この繊維の配合によって、湿潤状態での基材シートの強度を高めることができる。熱融着性繊維の配合量は、基材シートにおける繊維の全量に対して0.1～10質量%、特に0.5～5質量%であることが好ましい。

#### 【0028】

繊維シートからなる基材シートには、上述のとおり高吸収性ポリマーの粒子が含まれて

10

20

30

40

50

いる。基材シートにおける高吸収性ポリマーの粒子の存在位置については先に述べたとおりである。高吸収性ポリマーとしては、自重の20倍以上の液体を吸収・保持でき且つゲル化し得るヒドロゲル材料を用いることが好ましい。粒子の形状は、球状、塊状、ブドウ房状、繊維状等であり得る。粒子の粒径は、 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、特に $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましい。高吸収性ポリマーの具体例としては、デンプン、架橋カルボキシルメチル化セルロース、アクリル酸又はアクリル酸アルカリ金属塩の重合体又は共重合体等、ポリアクリル酸及びその塩並びにポリアクリル酸塩グラフト重合体などが挙げられる。接合には、例えば高吸収性ポリマーの粒子を湿潤させることで生ずる粘性を利用することができる。また、繊維材料からなるウェブに対し、重合性モノマー及び/又は該モノマーの重合進行物を含有する液状体を付着させ、重合させて形成した高吸収性ポリマーの粒子を用いたものでもよい。この高吸収性ポリマーの粒子は、繊維材料に接合された状態になっている。

10

#### 【0029】

基材シートに占める高吸収性ポリマーの割合は、 $10 \sim 70$ 質量%、特に $20 \sim 55$ 質量%であることが、基材シートの吸水性ないし保水性を好適なものとする観点及び発熱層の含水率のコントロールの観点から好ましい。なお、この割合は、基材シート上に発熱層が形成される前の乾燥状態にある該基材シートについて測定された値である。

#### 【0030】

基材シートは、その坪量が $10 \sim 200 \text{ g/m}^2$ 、特に $35 \sim 150 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。基材シートの坪量をこの範囲内に設定することで、湿潤状態における基材シートの強度を十分に確保することができ、また基材シートの吸水性ないし保水性を好適なものとすることができる。一方、基材シートに含まれる高吸収性ポリマーの坪量は、 $5 \sim 150 \text{ g/m}^2$ 、特に $10 \sim 100 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。高吸収性ポリマーの坪量をこの範囲内に設定することで、基材シートの吸水性ないし保水性を一層好適なものとすることができる。また、発熱層の含水率を一層コントロールしやすくなる。これらの坪量は、基材シート上に発熱層が形成される前の乾燥状態にある該基材シートについて測定された値である。

20

#### 【0031】

基材シートは、それが前記の(イ)の形態のものである場合、例えばエアレイド法で製造することができる。(ロ)の形態のものである場合には、例えば本出願人の先の出願に係る特開平8-246395号公報に記載の湿式抄造法で製造することができる。(ハ)の形態のものであり場合には、エアレイド法又は湿式抄造法で製造することができる。

30

#### 【0032】

基材シートには、少なくともその一方の面に発熱層が設けられている。発熱層は、基材シートの一方の面にのみ設けられていてもよく、両面に設けられていてもよい。発熱層は、被酸化性金属の粒子、電解質及び水を含んでいる含水層である。発熱層は、更に反応促進剤を含んでいてもよい。発熱層は、基材シート上に存在していてもよく、あるいはその下部が基材シート中に埋没していてもよい。つまり、発熱層を構成する固形分の一部が、基材シートを構成する繊維シートに形成されている三次元状のネットワーク中に担持されていてもよい。発熱層の一部が基材シート中に埋没していることによって、発熱層と基材シートの一体性が増し、基材シートからの発熱層の脱落(使用前、使用中、使用后)が効果的に防止される。

40

#### 【0033】

発熱層に含まれる被酸化性金属としては、鉄、アルミニウム、亜鉛、マンガン、マグネシウム、カルシウム等が挙げられる。被酸化性金属の粒子の粒径は、例えば $0.1 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度とすることができる。反応促進剤としては、水分保持剤として作用するほかに、被酸化性金属への酸素保持/供給剤としての機能も有しているものを用いることが好ましい。反応促進剤としては例えば活性炭(椰子殻炭、木炭粉、曆青炭、泥炭、亜炭)、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛、ゼオライト、パーライト、バーミキュライト、シリカ等が挙げられる。電解質としては、被酸化性金属の粒子の表面に形成された酸

50

化物の溶解が可能なものが用いられる。その例としてはアルカリ金属、アルカリ土類金属又は遷移金属の硫酸塩、炭酸塩、塩化物又は水酸化物等が挙げられる。これらの中でも、導電性、化学的安定性、生産コストに優れる点からアルカリ金属、アルカリ土類金属又は遷移金属の塩化物が好ましく用いられ、特に塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化第一鉄、塩化第二鉄が好ましく用いられる。

【0034】

発熱体における被酸化性金属の量は、坪量で表して $100 \sim 3,000 \text{ g/m}^2$ 、特に $200 \sim 1,500 \text{ g/m}^2$ であることが、十分な発熱量を確保する観点から好ましい。発熱体における反応促進剤の量は、 $4 \sim 80 \text{ g/m}^2$ 、特に $8 \sim 50 \text{ g/m}^2$ であることが、長時間にわたり安定な発熱を維持する観点から好ましい。同様の理由によって、発熱体における電解質の量は、 $4 \sim 40 \text{ g/m}^2$ 、特に $5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。なお、これらの坪量は、基材シートに発熱層を片面に1層形成した場合での値である。したがって基材シートの両面に発熱層を形成した場合には、これらの坪量は上述の2倍の値となる。また、発熱体の具体的な用途に合わせ、坪量は適宜調整される。

【0035】

上述したとおり発熱層は含水状態になっている。発熱層の含水率は、 $5 \sim 50$ 質量%、特に $6 \sim 40$ 質量%であることが好ましい。発熱層の含水率をこの範囲内に設定することで、発熱層はその流動性が失われ、ひいては粘性が失われる。その結果、後述するように、発熱層の上側に通気性を有するシートを配置しても、該発熱層の貼り付きによって該シートの通気性が損なわれるという不都合が起こりにくくなる。発熱層の含水率は、基材シートの表面よりも上側に位置する部位を対象として測定される。したがって、発熱層のうち、基材シートに埋没している部位は、含水率の測定対象から除外される。発熱層の含水率の具体的な測定方法は次のとおりである。すなわち、基材シートの表面よりも上側に位置する部位の発熱層を窒素環境下で取り出し、その重量を測定する。その後、真空状態の $105^\circ\text{C}$ の温度の乾燥炉に2時間入れて水分を取り除き、再度、重量を測定し、含水量を測定する。

なお、上述の発熱層の含水率は、1つの発熱層あたりの値である。

【0036】

発熱層の含水率を上述の範囲に設定することで、該発熱層がその上に配置される通気性シートへ貼り付くことが効果的に防止されるが、その分、発熱層に含まれる水の量が少なくなること起因して発熱特性が低下するとの懸念が生じるかもしれない。しかし本発明においては、基材シートが水を含んでおり、発熱中に基材シートから発熱層へ水が供給されるので、発熱特性が低下することはない。特に、基材シートは高吸収性ポリマーを含んでおり、該高吸収性ポリマーからの水の放出は徐々に進行するので、発熱特性は長時間にわたって安定したものとなる。これらの観点から、発熱体における水が占める割合、つまり発熱体の含水率は、 $10 \sim 60$ 質量%、特に $12 \sim 50$ 質量%であることが好ましい。発熱体の含水率の具体的な測定方法は次のとおりである。すなわち、窒素環境下で発熱体の重量を測定し、その後、真空状態の $105^\circ\text{C}$ の温度の乾燥炉に2時間入れて水分を取り除き、再度、重量を測定し、差分の重量を水分量として含水量を算出する。

なお、上述の発熱体の含水率は、基材シートに発熱層を1層形成した場合での値であるが、基材シートの各面に発熱層を形成した場合でも上述の範囲を満たすことが好ましい。

【0037】

発熱体においては、その全体（面方向の全域及び厚み方向の全域）にわたって水が均一に存在していることが、均一な発熱を達成する観点からは好ましいが、発熱体の面方向にわたり高含水率部位と低含水率部位とが混在していてもよい。例えば発熱体の面内方向に、一方向に延びるストライプ状の高含水率部位と低含水率部位とを交互に形成することができる。このような構成を採用することで、高含水率部位と低含水率部位とで発熱体の剛性を異ならせることができ、それによって発熱具を取り付け対象物、例えば人体の皮膚や衣類に取り付けたときのフィット性が一層良好になるという有利な効果が奏される。この観点から、本発明の発熱具における高含水率部位での含水率は $20 \sim 60$ 質量%、特に2

10

20

30

40

50

5 ~ 50 質量%であることが好ましい。一方、低含水率部位での含水率は10 ~ 40 質量%、特に10 ~ 30 質量%であることが好ましい。

【0038】

発熱体の面方向に高含水率部位と低含水率部位とを形成する方法としては、後述する塗工工程においては、基材シートの面方向の広い範囲に塗料を塗工し、その後の電解質添加工程においては、該基材シートにおける塗料を塗工した領域中に電解質水溶液をパターン散布する方法が好ましい。パターン散布の散布パターンとしては、ストライプパターン（縞状パターン）、格子パターン、市松模様状のパターン、ドットパターン等が挙げられる。

ドットパターンの個々のドットの平面視形状としては、円形、菱形、楕円形、四角形、三角形等が上げられる。電解質水溶液をパターン散布して高含水率部位及び低含水率部位を形成することは、剛性が異なる部位が形成されることに加えて、発熱体の部位によって発熱温度が異なり、例えば温熱が必要な体の部位とマイルドな温度が好ましい敏感な体の部位に対して、1つの発熱体で両方の温度を寄与できるという有利な効果が奏される。剛性が異なる部位が形成される理由は、電解質を散布した部位では、発熱体が酸化反応を進行するに伴い、発熱体に硬さが生じてくるのに対して、電解質を散布しない部位は含水率が少なく、酸化反応が途中で止まり、発熱が継続して進行している部分と比較して、柔らかさを残した部位となるからである。

【0039】

また、発熱体の面方向に高含水率部位と低含水率部位とを形成する方法としては、後述する塗工工程において、基材シートの面方向に対し塗料を坪量や含水率の異なるようにパターン化して塗工し、その後の電解質添加工程においては、該基材シートにおける塗料を塗工した領域中に電解質水溶液を散布してもよい。

また、塗料の塗工のパターン化と電解質添加のパターン化を組み合わせてもよい。

【0040】

発熱体においては、基材シートの一方の面にのみ発熱層が形成されている場合、該基材シートの面のうち、発熱層が設けられていない側の含水率が、発熱層の含水率よりも低くなっていることが好ましい。このようになっていることで、発熱層が形成されている側では発熱のための発熱層への水分供給を行ない、一方、発熱層が設けられていない側では基材シートと被覆シートとの密着が防止され、発熱具内での空気の流れが阻害されにくいという有利な効果が奏される。このような含水率の関係を達成するためには、例えば基材シートとして上述の（ロ）又は（ハ）の構造を有するものを用いることが有利である。（ロ）又は（ハ）の構造を有する基材シートは、その厚み方向の中央域に高吸収性ポリマーの粒子が偏在しているので、基材シートの一方の面にのみ発熱層を形成すると、高吸収性ポリマーの粒子が偏在している部位において水の浸透が阻止されるので、基材シートの反対側での含水率を低くとどめることができるからである。

【0041】

本発明の発熱具の製造方法で製造される発熱具においては、前述した発熱体が包材によって包囲されている。この包材は、好ましくは、第1の被覆シートと第2の被覆シートを備えている。第1の被覆シートは、発熱体における発熱層の側に配置されている。第2の被覆シートは、発熱体における発熱層が形成されていない側に配置されているか、発熱層の側に配置されている（例えば発熱層が両面に形成されている場合）。

【0042】

第1の被覆シートと第2の被覆シートとは、発熱体の周縁から外方に延出する延出域をそれぞれ有し、各延出域どうしが接合されていることが好ましい。この接合は環状の連続した気密の接合であることが好ましい。両被覆シートの接合によって形成された包材は、その内部に発熱体を収容するための空間を有している。この空間内に発熱体が収容されている。前記の延出域どうしの接合が環状の連続した気密の接合である場合には、包材内に収容されている発熱体からの固形分（例えば被酸化性金属の粒子）の脱落が確実に防止されるので好ましい。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 4 3 】

包材内に収容されている発熱体は、包材に対して非固定状態になっていることが好ましい。つまり発熱体は、その移動が包材によって拘束されておらず、包材とは別個独立に移動することが可能になっていることが好ましい。この場合、例えば包材における第2の被覆シートに粘着剤を塗布して粘着部を形成し、該粘着部を介して本発明の発熱具を使用者の肌等に貼付した場合、使用者の動作に起因して第2の被覆シートが引きつった状態になったとしても、その引きつった状態が発熱体に伝播しないので、発熱体からの固形分（例えば被酸化性金属の粒子）の脱落が効果的に防止される。

また、発熱体が拘束されていないことで、包材とは別個独立に移動することが可能となっており、被覆シートと密着しにくくなっていることから、被覆シートの通気性が阻害されず、また、包材内で基材シート周囲の空気の流れが阻害されず、良好な発熱反応を得ることができる。

10

## 【 0 0 4 4 】

包材における第1の被覆シートは、その一部が通気性を有するものであるか、又はその全体が通気性を有している。先に述べたとおり、第1の被覆シートは発熱部における発熱層に対向して配置されているので、第1の被覆シートが通気性を有することで、発熱層への酸素の供給が円滑に行なわれ、安定した発熱が長時間にわたって維持される。この観点から、第1の被覆シートの通気度（JIS P 8117 B型、以下、通気度というときにはこの方法の測定値をいう）は、 $1 \sim 50, 000 \text{ 秒} / (100 \text{ ml} \cdot 6.42 \text{ cm}^2)$ 、特に $10 \sim 40, 000 \text{ 秒} / (100 \text{ ml} \cdot 6.42 \text{ cm}^2)$ であることが好ましい。このような通気度を有する第1の被覆シートとしては、例えば透湿性は有するが透水性は有さない合成樹脂製の多孔性シートを用いることが好適である。かかる多孔性シートを用いる場合には、該多孔性シートの外面（第1の被覆シートにおける外方を向く面）にニードルパンチ不織布やエアスルー不織布等の不織布を始めとする各種の繊維シートをラミネートして、第1の被覆シートの風合いを高めてもよい。

20

## 【 0 0 4 5 】

包材における第2の被覆シートとしては、発熱体の構造に応じて適切なものが選択される。第2の被覆シートは、第1の被覆シートよりも通気性の低いシートであることが、第1の被覆シートを通じて水蒸気を安定して発生させる観点から好ましい。特に、基材シートの発熱層が、第2の被覆シート側に位置していない場合には、第2の被覆シートは、第1の被覆シートよりも通気性の低いシートであることが好ましい。ここで言う「通気性の低いシート」とは、一部に通気性を有するが、通気性の程度が第1の被覆シートよりも低い場合と、通気性を有さない非通気性シートである場合との双方を包含する。第2の被覆シートが非通気性シートである場合、該非通気性シートとしては、合成樹脂製のフィルムや、該フィルムの外面（第2の被覆シートにおける外方を向く面）にニードルパンチ不織布やエアスルー不織布等の不織布を始めとする各種の繊維シートをラミネートした複合シートを用いることができる。第2の被覆シートが通気性シートである場合には、該通気性シートとしては、第1の被覆シートと同様のものを用いることができる。この場合、第2の被覆シートの通気性は、第1の被覆シートの通気性よりも低いことを条件として、 $200 \sim 150, 000 \text{ 秒} / (100 \text{ ml} \cdot 6.42 \text{ cm}^2)$ 、特に $300 \sim 100, 000 \text{ 秒} / (100 \text{ ml} \cdot 6.42 \text{ cm}^2)$ であることが好ましい。第2の被覆シートが通気性シートであると、第1の被覆シートの外面を、使用者の例えば肌や衣服に密着させた使用状態でも、安定した発熱を行なうことができる。

30

40

## 【 0 0 4 6 】

発熱体において、発熱層は1枚の基材シートの片面のみに形成されていてもよく、両面に形成されていてもよい。両面に形成する場合には、例えば後述の塗料の塗工を行なわれた基材シートをターンパーなどで上下面を反転させ、第2の塗料の塗工工程を経て形成することができる。

また、発熱具に収容されている発熱体は、1枚でもよく、複数枚を積層させた多層状態で収容してもよい。

50

## 【 0 0 4 7 】

本発明の製造方法により製造される発熱具は、第1の被覆シートが配置されている側から水蒸気の発生が可能になっている。水蒸気の発生を可能とするためには、(イ)発熱層が多量の水を含有していることを前提として、(ロ)発熱層を構成する各成分の割合を調節する方法、(ハ)発熱体を包囲する第1及び第2の被覆シートの通気度を調節する方法、(ニ)(ロ)と(ハ)を併用する方法等が挙げられる。本発明の発熱具においては、基材シートが親水性繊維を含むことによって、多量の水を保持することができる。このことに起因して、本発明の発熱具は、多量の水蒸気を発生させることができる。しかも発熱具においては、基材シートが親水性繊維を含むことに加えて高吸収性ポリマーも含有しているので、このことによっても該基材シートが多量の水を保持することができ、その結果、多量の水蒸気を発生させることができる。前記の(ロ)の発熱層を構成する各成分の割合に関しては、先に述べたとおりである。(ハ)の第1及び第2の被覆シートの通気度に関しても、先に述べたとおりである。第1の被覆シート4を通じて放出される水蒸気量は、後述する測定方法に従い $0.01 \sim 0.8 \text{ mg} / (\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ 、特に $0.03 \sim 0.4 \text{ mg} / (\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ であることが好ましい。

10

## 【 0 0 4 8 】

第1の被覆シート及び第2の被覆シートがいずれも通気性を有する場合には、第1の被覆シートの通気度の値を第2の被覆シートの通気度の値よりも小さくして(すなわち通気性を高くして)、第1の被覆シートを通じて放出される水蒸気の方が、第2の被覆シートを通じて放出される水蒸気の方よりも多くなるようにすることが好ましい。第1の被覆シートを通じて放出される水蒸気の方が、第2の被覆シートを通じて放出される水蒸気の方よりも多くなる限りにおいて、第2の被覆シートを通じて水蒸気が放出されることは何ら妨げられない。

20

## 【 0 0 4 9 】

第1の被覆シートを通じて放出される水蒸気量は、次のようにして測定される。すなわち、 $20 \sim 65\% \text{ RH}$ 下で発熱具を空気と接触させ発熱を開始させる。 $1 \text{ mg}$ の単位まで測定可能な上皿天秤に、発熱具を直ちに載せ、その後15分間質量測定を行なう。測定開始時の質量を $W_{t_0}(\text{g})$ とし、15分後の質量を $W_{t_{15}}(\text{g})$ とし、発熱具の水蒸気発生面積を $S(\text{cm}^2)$ としたときに、以下の式から発生した蒸気量を算出する。

$$\text{水蒸気放出量} [\text{mg} / (\text{cm}^2 \cdot \text{min})] = \{ (W_{t_0} - W_{t_{15}}) \times 1000 \} / 15 S$$

30

## 【 0 0 5 0 】

包材における第1の被覆シートはその外面に、粘着剤が塗工されて形成された粘着層を有していてもよい。粘着層は、本発明の発熱具を人体の肌や衣類等に取り付けるために用いられる。粘着層を構成する粘着剤としては、ホットメルト粘着剤を始めとする当該技術分野においてこれまで用いられてきたものと同様のものをを用いることができる。通気性を阻害しない点からは、第1の被覆シートの縁部に粘着層を設けるのが好ましい。

## 【 0 0 5 1 】

次に、上述した発熱体及び発熱具の製造方法、すなわち、本発明の発熱体の製造方法及び発熱具の製造方法の好ましい実施態様について説明する。

本発明の発熱体の製造方法の好ましい実施態様は、以下に説明する(1)塗工工程及び(2)電解質添加工程を備える。本実施態様の発熱具の製造方法の好ましい実施態様は、その発熱体の製造工程の次に(3)製造した発熱体を包材によって包囲して発熱具とする発熱体被覆封止工程(発熱具の製造方法における包囲工程)を具備する。

40

## 【 0 0 5 2 】

## (1) 塗工工程

発熱体の製造工程の一工程である塗工工程においては、基材シートに、電解質を含まず被酸化性金属の粒子を含む塗料を塗工する。ここでいう電解質は、被酸化性金属の粒子に形成された酸化物を溶解させる目的で添加される電解質を意味し、全ての電解質を一切含まないという意味ではない。後述する電解質添加工程で添加する電解質を実質的に含まないということであり、水道水を用いた場合に水分中に含まれる塩素成分などは、ここでい

50

う電解質ではない。

塗料中には実質的に電解質が含まれていないので、電解質添加工程前には被酸化性金属粉末の酸化は進行しない。従って、塗工工程において、被酸化性金属粉末を空気と遮断するための特別の手当は必要ない。また、塗料の保管中の酸化反応の進行を抑えることができ、発熱口スを低減できる。

また、塗料に電解質が含まれていないことによって、塗工前や塗工中の塗料の成分は良好な分散性を維持する。例えば、塗工前に塗料を静置しても、該塗料に被酸化性金属の粒子が凝集して凝集物が沈降したり離水するのが生じにくい。

本発明の発熱体の製造方法によれば、上述のように、塗料中に電解質が積極的に含まれていないので、タンク等の製造機器内で塗料を作成している間や、作成された塗料を塗工している間に、混練機のパドルやタンク等の壁面において酸化反応を起こし難く、その為、製造機器に耐食性の高い高価な材料を極力使用せずに済む。

#### 【0053】

塗料は、通常、被酸化性金属の粒子に加えて、反応促進剤及び水を含んでいる。また、塗料中での固形分の分散性を高める観点から、増粘剤や界面活性剤を配合してもよい。これらの成分を含む塗料を、例えば、連続長尺物からなる基材シート的一方の面上に連続的に塗工する。また、塗料の塗工方法としては、各種公知の塗工方法を特に制限無く用いることができる。例えばロール塗布、ダイコーティング、スクリーン印刷、ロールグラビア、ナイフコーティング、カーテンコーター等などが用いられる。塗布の簡易性、塗布量の制御のし易さ、塗料の均一塗工を実現できる点からダイコーティングが好ましい。

#### 【0054】

発熱層の形成に用いられる塗料においては、被酸化性金属の粒子100部に対して、反応促進剤は、1~20部、特に2~14部含まれていることが好ましい。水は、25~85部、特に35~75部含まれていることが好ましい。増粘剤は、0.05~10部、特に0.1~5部含まれていることが好ましい。界面活性剤は、0.1~15部、特に0.2~10部含まれていることが好ましい。

また、水は、塗料の全体の質量を100%とすると、18~48質量%、特に23~43質量%含まれていることが好ましい。

塗料の粘度は23・50%RHにおいて500~30,000mPa・s、特に1,000~15,000mPa・sであることが好ましい。粘度の測定には、B型粘度計の4号ローターを用いた。

#### 【0055】

前記の塗料の塗工によって、基材シート的一方の面上に連続した塗料層が形成される。この場合、基材シートは高吸収性ポリマーの粒子を含んでいるので、塗料中に含有されている水が適度に該高吸収性ポリマーに吸収保持され、塗料層の含水率は、塗料の含水率よりも低下する。その結果、塗料層の流動性が低下する。また、基材シートは、繊維材料を含んでいるので、このことによって、塗料中に含有されている水が適度に基材シートに吸収保持され、塗料層の含水率が低減される。塗料層は、塗工面に後に電解質水溶液を添加することによって前記発熱層となる部分であり、該塗料層の含水率は、発熱層の含水率と同様に、基材シートの表面よりも上側に位置する部位を対象として測定される。したがって、塗料層のうち、基材シートに埋没している部位は、含水率の測定対象から除外される。塗料層の含水率は、発熱層の含水率の測定方法と同様である。

#### 【0056】

また、塗料の塗工は、基材シート及び塗料層を含めたシート全体の含水率が、最終的に得られる発熱体の含水率の50~95%、特に60~90%となるように行うことが、塗料の基材への塗工性と、後に添加する電解質水溶液を含んだ発熱体が所望の発熱を発現させる点から好ましい。基材シート及び塗料層を含めたシート全体の含水率は、窒素環境下で、該シート全体の重量を測定し、その後、真空状態の105℃の温度の乾燥炉に2時間入れて水分を取り除き、再度、重量を測定し、差分の重量を水分量として含水量を算出する。

10

20

30

40

50

塗料の塗工坪量は  $150 \sim 4,600 \text{ g/m}^2$ 、特に  $300 \sim 2,200 \text{ g/m}^2$  とすることが好ましい。

【0057】

塗料の塗布は、基材シートにおける塗料を塗布する一面側とは反対側の面（他面、以下、非塗布面ともいう）側から吸引しつつ行うことが、塗料の一部とともに被酸化性金属の粒子を含む塗料中の固形分を基材シートの繊維材料間に取り込ませる観点から好ましい。被酸化性金属の粒子等を基材シート中に取り込ませることで、塗料層又は発熱層と基材シートの一体性が増し、基材シートからの発熱層の脱落（使用前、使用中、使用后）が効果的に防止される。

基材シートの非塗布面側からの吸引は、塗料の塗布と同時にを行うのに代えて、塗料の塗布後、電解質水溶液の添加前に行っても良い。

吸引力は  $100 \sim 10,000 \text{ Pa}$ 、特に  $500 \sim 5,000 \text{ Pa}$  とすることが好ましい。吸引力は、サクシオンコンベア内のボックスにマノスターゲージを取り付け測定できる。

【0058】

（２）電解質添加工程

発熱体の製造工程の一工程である電解質添加工程においては、塗料を塗工した後の基材シートの塗料を塗工した一面側に電解質水溶液を添加する。電解質水溶液の添加方法としては、ノズルによる滴下又は噴霧、ブラシによる塗布、ダイコーティング等が用いられるが、周囲への電解質水溶液の飛散や、電解質水溶液吐出口の詰まり防止、塗料との接触による製造設備の汚染防止の点からノズルによる滴下もしくは噴霧することが好ましい。

【0059】

この塗料の塗工によって、基材シートの一方の面上に形成されていた塗料層が電解質水溶液を含有して上述した発熱層となる。この場合、先に塗工した塗料中の水分は、基材シートが高吸収性ポリマーの粒子を含んでいることによって、高吸収性ポリマーに吸収保持され、塗料層の含水率は、塗料の含水率よりも低下している。そのため、本工程で電解質水溶液を添加してもそれによって形成される発熱層の流動性はあまり高くない。そのため、得られた発熱体は、通気性シートを積層してもその通気性を阻害しにくいものとなる。

特に、前述のように、塗料の塗工中、及び／又は塗料の塗工後の電解質水溶液添加前に基材シートの非塗工面側からの吸引を行うと、電解質水溶液の濃度や添加量等の選択に自由度が増す。

【0060】

しかし、電解質水溶液の添加中にも、基材シートの非塗工面側からの強い吸引を行うと、発熱層に発熱に必要な含水率が維持されなくなる恐れがある、そのため、電解質水溶液の添加中には、基材シートの非塗工面（他面側）からの吸引を行わないか、又は、前記塗料の塗工中又は前記塗料の塗工後で且つ電解質水溶液の添加前の吸引よりも弱い条件での吸引を行うことが好ましい。但し、必要に応じて、電解質水溶液の添加中の吸引を、前記塗料の塗工中又は前記塗料の塗工後で且つ電解質水溶液の添加前の吸引よりも強い条件での吸引とすることもできる。

【0061】

また、基材シート中に残る塗料中の水分で、基材シートに添加した電解質の濃度が薄まることを考慮すると、電解質添加工程で添加する電解質水溶液は、該水溶液中の電解質の割合（通常濃度に同じ）が、発熱体中の電解質及び水の合計量に対する電解質の割合よりも高いものを用いることが、最終的に得られる発熱体に良好な発熱性能を得る観点から好ましい。

添加する電解質水溶液中においては、電解質が  $3 \sim 35 \text{ 質量}\%$ 、特に  $5 \sim 30 \text{ 質量}\%$  含まれていることが好ましい。

電解質水溶液の塗工（散布）坪量は  $30 \sim 400 \text{ g/m}^2$ 、特に  $50 \sim 300 \text{ g/m}^2$  とすることが好ましい。

10

20

30

40

50

電解質の添加量（固形分換算）は、前述した塗工工程における被酸化性金属の粒子の同一面積当たりの添加量 100 部に対して、0.5～15 部、特に 1～10 部であることが好ましい。

#### 【0062】

##### （3）発熱体被覆封止工程（包囲工程）

以上の操作によって連続長尺物からなる発熱体が製造されたら、発熱体の製造工程に続く発熱体被覆封止工程において該発熱体を包材で被覆する。この操作に先立ち、連続長尺物からなる発熱体を、その幅方向にわたって裁断して毎葉の発熱体を製造することが好ましい。次いで毎葉の発熱体を所定の間隔をおいて一方向に走行させつつ、発熱層が形成された側に、連続長尺物からなる第1の被覆シートを配置するとともに、他方の側に、同じく連続長尺物からなる第2の被覆シートを配置する。次いで第1の被覆シート及び第2の被覆シートにおける発熱体からの延出域を所定の接合手段によって接合する。接合は、発熱体における左右の側縁の外方及び前後の端縁の外方において行なわれる。接合手段としては、熱融着、超音波接合、接着剤による接着等が挙げられる。

10

#### 【0063】

発熱層上への第1の被覆シートの配置に際しては、該発熱層の含水率が低下して流動性が低下しているので、該発熱層上に第1の被覆シートを配置しても、発熱層が第1の被覆シートに貼り付くという不都合が回避される。その結果、第1の被覆シートの通気性が首尾良く維持される。

#### 【0064】

20

このようにして、複数の発熱具が一方向に連結された状態の連続長尺物が得られる。この連続長尺物を、隣り合う発熱体間において幅方向にわたって裁断することで、目的とする発熱具が得られる。この発熱具は、次工程において、酸素バリア性を有する包装袋内に密封収容される。

#### 【0065】

なお、上述の方法においては、製造過程、特に電解質添加工程後の工程での被酸化性金属の酸化を抑制するために、製造ラインを非酸化性雰囲気に保つことが好ましい。

#### 【0066】

また、（3）発熱体被覆封止工程に先立ち、連続長尺物からなる発熱体を、その幅方向にわたって裁断しているが、（2）電解質添加工程に先立って連続長尺物からなる発熱体を裁断し、毎葉となった塗料を塗工した後の基材シートに、（2）電解質添加工程の電解質添加を行ってもよい。

30

#### 【0067】

このようにして製造された本発明の発熱具は、人体に直接適用されるか、又は衣類に適用されて、人体の加温に好適に用いられる。人体における適用部位としては例えば肩、首、目、腰、肘、膝、太腿、下腿、腹、下腹部、手、足裏などが挙げられる。また、人体のほかに、各種の物品に適用されてその加温や保温等にも好適に用いられる。

また、本発明により製造される発熱体は、本発明の発熱具の発熱部に用いられる他、他の構成の発熱具や、他の用途に用いることもできる。人体の加温に用いる場合には、水蒸気が発生する第1の被覆シートを肌側（人体側）に向けて適用する。

40

#### 【0068】

図2には、本発明の発熱体又は発熱具の製造に好ましく用いられる装置の一例が示されている。この装置は、塗料の塗工部20、電解質添加部30、第1裁断部40、リピッチ部50、被覆部60、封止部70及び第2裁断部80を備えている。

#### 【0069】

塗工部20はダイコータ21を備えている。また、ダイコータ21のダイリップに対向し、かつ矢印方向に周回するワイヤメッシュの無端ベルト22も備えている。更に、無端ベルト23を挟んでダイコータ21のダイリップに対向してサクシオンボックス23も備えている。基材シートの原反ロール1Aから繰り出された連続長尺物からなる基材シート1は、無端ベルト22によって搬送され、その一方の面に、ダイコータ21によって、塗

50

料が塗工され、該一面に塗料層が形成される。無端ベルト 22 による基材シート 1 の搬送に際してはサクシオンボックス 23 を作動させ、搬送を安定化させるとともに、塗料中の水を吸引して、基材シート 1 に吸収保持される水の量を調整することができる。塗料の塗工によって、塗料中の水が基材シート 1 に吸収されるので、塗料層の含水率は、塗料中の含水率よりも低下する。その結果、塗料層の流動性が低下する。

#### 【0070】

電解質添加部 30 は、電解質水溶液を滴下するノズル 31 を備えている。また、滴下ノズル 31 の開口部に対向し、かつ矢印方向に周回するワイヤメッシュの無端ベルト 22 も備えている。更に、無端ベルト 22 を挟んで滴下ノズル 31 の開口部に対向してサクシオンボックス 33 も備えている。塗工後の基材シートは、無端ベルト 22 によって、塗工部 20 から電解質添加部 30 に搬送され、その基材シートの塗工面に向かって、滴下ノズル 31 のノズル孔から電解質水溶液が滴下され、発熱層が形成される。電解質添加部 30 における基材シート 1 の搬送に際しては、サクシオンボックス 33 を作動させ、搬送を安定化させることもできる。塗工後の電解質水溶液の添加によって、発熱層中に発熱に好適な電解質の濃度を確保することができるとともに、電解質水溶液は、塗料層と基材シート 1 に含まれる水分によって、濃度が希釈されながら、基材シート 1 に吸収保持され、発熱層（塗料層）の水分率および電解質濃度が好適になる。また、電解質水溶液の散布時のサクシオンボックスの吸引により基材シート内部まで電解質水溶液の浸透が向上する。

#### 【0071】

このようにして連続長尺物からなる発熱体 10A が形成されたら、該発熱体 10A を第 1 裁断部 40 において、幅方向にわたって裁断する。第 1 裁断部 40 は、周面にカッター刃 41 を有するロータリーダイカッター 42 とアンビルロール 43 とを備えている。発熱体 10A が両部材間を通過することで裁断が行なわれ、それによって毎葉の発熱体 10 が得られる。

#### 【0072】

連続長尺物からなる発熱体 10A の裁断は、発熱体 10A の幅方向に延びるように行なわれればよく、例えば発熱体 10A の幅方向にわたって直線的に行なうことができる。あるいは、裁断線が曲線を描くように裁断を行なうことができる。いずれの場合であっても、裁断によってトリムが発生しないような裁断パターンを採用することが好ましい。

#### 【0073】

毎葉となった発熱体 10 はリピッチ部 50 において搬送方向の前後におけるピッチが変更され、前後隣り合う発熱体 10 間が所定の距離を置いて再配置される。このようなリピッチの機構としては従来公知のものを特に制限なく用いることができる。

#### 【0074】

リピッチされた発熱体 10 は、被覆部 60 に搬送され、連続長尺物からなる第 1 の被覆シート 4 と、同じく連続長尺物からなる第 2 の被覆シート 5 によってその全体が被覆される。第 1 の被覆シート 4 は、発熱体 10 における発熱層の形成されている側を被覆し、第 2 の被覆シート 5 は、発熱体 10 における発熱層が形成されていない側を被覆する。この被覆状態を保ちつつ、発熱体 10 は、被覆部 60 の備える無端ベルト 61 により封止部 70 に導入される。封止部 70 は、周面にシール凸部 72 を有する第 1 のロール 71 と、同じく周面にシール凸部 72 を有する第 2 のロール 73 とを備えている。両ロール 71, 73 は、その軸方向が平行になるように、かつ各ロール 71, 73 のシールバー 72, 72 が互いに当接するか、又は両者間に所定のクリアランスが生じるような位置関係で配置されている。封止部 70 においては、発熱体 10 の前後左右から延出している第 1 及び第 2 の被覆シート 4, 5 の延出部が、ヒートシールによって接合される。この接合は、発熱体 10 を取り囲む連続した気密の接合であるか、又は発熱体 10 を取り囲む不連続の接合である。

#### 【0075】

このようにして、複数の発熱具が一方向に連結された状態の連続長尺物を得られる。この連続長尺物を第 2 裁断部 80 において、その幅方向にわたって裁断する。第 2 裁断部 8

10

20

30

40

50

0 は、ロータリーダイカッター 8 2 とアンビルロール 8 3 とを備えている。連続長尺物が両部材間を通過することで裁断が行なわれ、それによって目的とする発熱具 1 0 0 が得られる。裁断においては、先に述べた第 1 裁断部 4 0 における発熱体 1 0 A の裁断線が例えば直線状である場合には、本裁断部 8 0 における裁断線も直線とすることが好ましい。また、第 1 裁断部 4 0 における発熱体 1 0 A の裁断線が曲線である場合には、本裁断部 8 0 における裁断線もそれに倣った曲線とすることが好ましい。

#### 【 0 0 7 6 】

図 3 には、本発明の発熱体又は発熱具の製造に好ましく用いられる装置の他の例が示されている。図 3 に示す装置は、リピッチ部 5 0 の配置位置が異なる点、及び電解質添加部 3 0 にサクシオンボックスが配置されていない点以外は、図 2 に示す装置と同様の構成を有している。すなわち、図 2 の装置は、電解質添加部 3 0 とリピッチ部 5 0 との間に第 1 裁断部 4 0 が配置されているのに対して、図 3 の装置は、塗工部 2 0 と電解質添加部 3 0 との間に第 1 裁断部 4 0 が配置されている。また、図 3 の装置においては、電解質添加部 3 0 には、基材シートの非塗工面側からの吸引を行うサクシオンボックス等の吸引手段が配置されていない。これら以外、図 3 の装置は、図 2 の装置と同様の構成を有している。

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 7 7 】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。特に断らない限り、「 % 」及び「 部 」はそれぞれ「 質量 % 」及び「 質量部 」を意味する。

#### 【 0 0 7 8 】

##### 〔 実施例 1 〕

##### ( 1 ) 塗料及び電解質水溶液の調製

塗料としては、被酸化性金属 ( 鉄粉 平均粒径  $4.5 \mu\text{m}$  ) 1 0 0 質量部、反応促進剤 ( 活性炭 平均粒径  $4.2 \mu\text{m}$  ) 8 質量部、増粘剤 ( グアガム ) 0 . 2 質量部、界面活性剤 ( ポリカルボン酸型高分子界面活性剤 ) 0 . 2 質量部、水 6 0 質量部が配合されているものを用いた。得られた塗料の粘度は  $6,500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  であった。粘度の測定は、B 型粘度計の 4 号ローターを使用し、 $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$  の環境で行なった。

また、電解質水溶液として、濃度 5 % の塩化ナトリウム水溶液を調製した。

#### 【 0 0 7 9 】

##### ( 2 ) 基材シートの準備

基材シートとして図 1 に示すものを用いた。この基材シート 1 は、特開平 8 - 2 4 6 3 9 5 号公報に記載の方法に従い製造した。この基材シート 1 は、ポリアクリル酸ナトリウム系の高吸収性ポリマーの粒子 1 2 が、基材シート 1 の厚み方向略中央域に主として存在しており、かつ基材シート 1 の表面には該粒子 1 2 が実質的に存在していない構造を有する 1 枚 ( ワンプライ ) のものである。基材シート 1 は、高吸収性ポリマーの粒子 1 2 の存在部位を挟んで表裏に親水性の架橋嵩高セルロース繊維 1 1 a の層 1 1 , 1 3 を有している。架橋嵩高セルロース繊維 1 1 a は、その繊維粗度が  $0.22 \text{ mg/m}$  であり、繊維長さの平均値は  $2.5 \text{ mm}$  であった。架橋嵩高セルロース繊維 1 1 a の層 1 1 , 1 3 は、更に針葉樹晒クラフトパルプ、紙力増強剤 ( PVA ) を含んでいる。また、高吸収性ポリマーは平均粒径  $3.40 \mu\text{m}$  のものを使用した。層 1 1 の坪量は  $30 \text{ g/m}^2$  であり、層 1 3 の坪量は  $20 \text{ g/m}^2$  であった。高吸収性ポリマーの粒子 1 2 の坪量は  $30 \text{ g/m}^2$  であった。したがって、基材シート 1 の坪量は  $80 \text{ g/m}^2$  であった。

#### 【 0 0 8 0 】

##### ( 3 ) 発熱体及び発熱具の製造

前記の塗料を、連続長尺物からなる前記基材シートの一方向の面に連続塗工した。塗料の塗工坪量は  $1,150 \text{ g/m}^2$  とした。塗工の際には、基材シートの他方の面側から吸引を行った。但し、塗料中の水が、基材シートの非塗工面側から抜けるようなことはなかった。

10

20

30

40

50

次いで、連続長尺物からなる基材シートを幅方向に亘って裁断した後、切断された基材シートの塗料が塗工された面（塗工面）に向かって、滴下ノズルから電解質水溶液を滴下して発熱体 10 を得た。電解質水溶液を添加する際には、基材シートの非塗工面側からの吸引を行わなかった。また、電解質水溶液の散布坪量は  $80 \text{ g/m}^2$  とした。

切断された基材シートは、 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  の矩形のものであった。

#### 【0081】

得られた発熱体 10 を、第 1 の被覆シート 4 と第 2 の被覆シート 5 によってその全体を被覆した。このとき、第 1 の被覆シート 4 によって、発熱体 10 における発熱層の形成されている側を被覆し、第 2 の被覆シート 5 によって、発熱体 10 における発熱層が形成されていない側を被覆した。次いで、発熱体 10 の前後左右から延出している第 1 及び第 2 の被覆シート 4, 5 の延出部を、ヒートシールによって接合した。この接合は、発熱体 10 を取り囲む連続した気密の接合とした。シール幅は  $5 \text{ mm}$  とした。

10

#### 【0082】

第 1 の被覆シート 4 としては、坪量が  $50 \text{ g/m}^2$ 、通気度が  $2,500 \text{ s/(100 ml} \cdot 6.42 \text{ cm}^2)$  であるポリエチレンの多孔性シートを用いた。第 2 の被覆シート 5 としては、坪量が  $30 \text{ g/m}^2$ 、ポリエチレンフィルムからなる非通気シートを用いた。また、各被覆シート 4, 5 は、 $65 \text{ mm} \times 65 \text{ mm}$  の矩形のものであった。

#### 【0083】

前述の方法より各含水率を測定した結果、塗工後、電解質水溶液添加前の塗料層を有するシート 10A' の含水率は  $28\%$ （塗料層含む）であり、電解質水溶液添加後、第 1 の被覆シート 4 による被覆前の発熱体 10 の含水率は  $32\%$  であり、該発熱体 10 の発熱層の含水率は  $8\%$  であった。

20

#### 【0084】

また、得られた発熱体 10 について、JIS S4100 使い捨てカイロ温度特性測定用温熱装置に準拠した試験法で温度測定を行った。得られた発熱具 100 を、坪量  $100 \text{ g/m}^2$  のニードルパンチ不織布製の袋に挿入し、これを  $40^\circ\text{C}$  の恒温槽の上に置き温度特性を評価した。この袋は、ニードルパンチ不織布の三方をシールすることで袋状に形成したものである。温度計は発熱具 100 と恒温槽表面との間に配置する。発熱具 100 は、発熱層が形成された側が上方（温度計とは逆の方向）を向くように載置した。その結果、測定開始から 10 分後に最高温度  $57^\circ\text{C}$  となった。

30

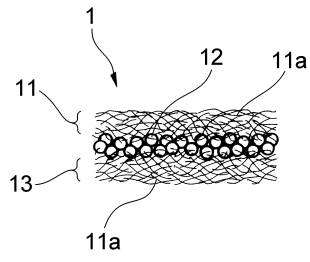
#### 【符号の説明】

#### 【0085】

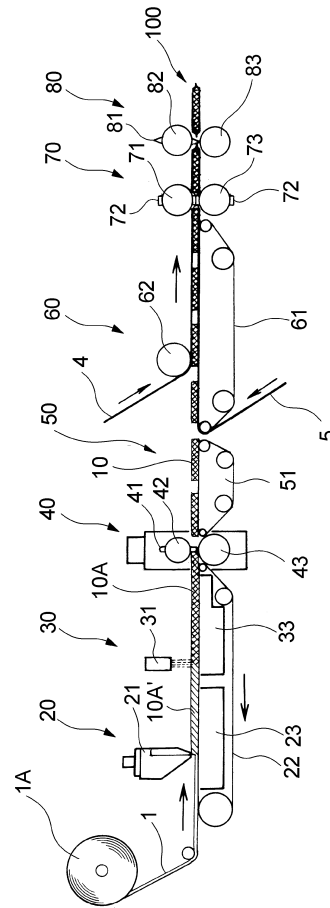
- 1 基材シート
- 10 発熱体
- 11 親水性繊維の層
- 12 高吸収性ポリマーの粒子
- 13 親水性繊維の層
- 100 発熱具



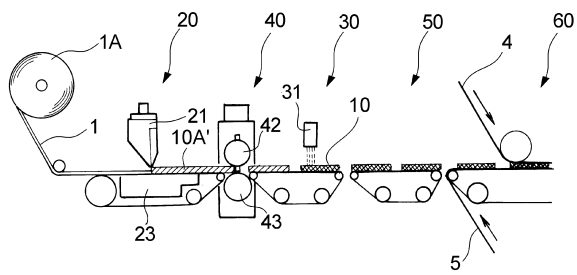
【図 1】



【図 2】



【図 3】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 小林 英男  
栃木県芳賀郡市貝町赤羽2 6 0 6 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 大塚 和俊  
栃木県芳賀郡市貝町赤羽2 6 0 6 花王株式会社研究所内

審査官 金丸 治之

- (56)参考文献 特許第4 1 5 5 7 9 1 ( J P , B 2 )  
国際公開第1 9 9 8 / 0 0 0 0 7 7 ( W O , A 1 )  
特開2 0 0 7 - 1 8 5 3 9 6 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- |         |           |
|---------|-----------|
| A 6 1 F | 7 / 0 3   |
| B 3 2 B | 5 / 3 0   |
| B 3 2 B | 1 5 / 1 4 |
| C 0 9 K | 5 / 1 6   |