世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 A61F 7/08	A1	(11) 国際公開番号	WO98/00077
		(43) 国際公開日	1998年1月8日(08.01.98)

(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02289

(22) 国際出願日 1997年7月2日(02.07.97)

(30) 優先権データ
特願平8/191326 1996年7月2日(02.07.96) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
日本パイオニクス株式会社(JAPAN PIONICS CO., LTD.)[JP/JP]
〒105 東京都港区西新橋1丁目1番3号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
小礒保彦(KOISO, Yasuhiko)[JP/JP]
我妻直人(WAGATSUMA, Naoto)[JP/JP]
高橋 守(TAKAHASHI, Mamoru)[JP/JP]
〒254 神奈川県平塚市田村5181番地
日本パイオニクス株式会社 平塚研究所内 Kanagawa, (JP)
(74) 代理人
弁理士 稲葉良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.)
〒105 東京都港区虎ノ門3丁目5番1号 37森ビル803号室
TMI総合法律事務所 Tokyo, (JP)

(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

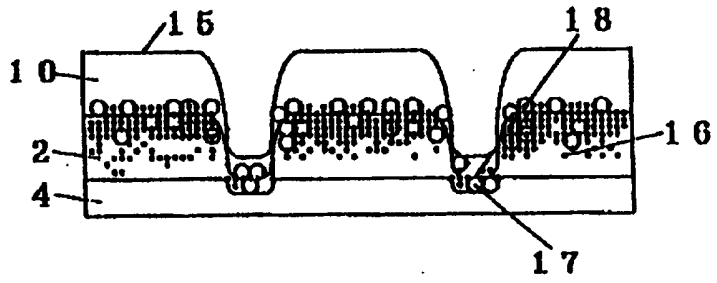
添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: **SHEET-SHAPED HEATING ELEMENT AND METHOD OF MANUFACTURING SAME**

(54)発明の名称 シート状発熱体およびその製造方法

(57) **Abstract**

A flexible sheet-shaped heating element, which uses a heat generating composition adapted to generate heat on contact with air, and is easy to uniformly distribute and hold the heat generating composition and which eliminates leakage of the heat generating composition, and a method of manufacturing the same. The sheet-shaped heating element is formed by causing a nonwoven fabric (a) to hold a heat generating composition and a thermally fusion type adhesive, overlapping a nonwoven fabric (b) on an upper surface of the resulting product, subjecting the further resulting product to heating and compression by means of a mold compression machine to make the same sheet-shaped, and then impregnating the same with water or an inorganic electrolytic solution.



（５７）要約

本発明は、空気と接触することにより発熱する発熱組成物を用いた発熱体であって、発熱組成物を均一に分散保持することが容易であるとともに、発熱組成物が漏れ出ることのない、かつ柔軟なシート状発熱体およびその製造方法を提供するものである。本発明に係るシート状発熱体は、不織布（ａ）に発熱組成物とともに、熱溶融型接着剤を保持させて、上面に不織布（ｂ）を重ね合わせ、型圧縮機で加熱圧縮し、シート状としたのち水または無機電解質水溶液を含浸させる。

参考情報

ＰＣＴに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード

ＡＬ	アルバニア	ＥＳ	スペイン	ＬＲ	リベリア	ＳＧ	シンガポール
ＡＭ	アルメニア	ＦＩ	フィンランド	ＬＳ	レソト	ＳＩ	スロヴェニア
ＡＴ	オーストリア	ＦＲ	フランス	ＬＴ	リトアニア	ＳＫ	スロヴァキア共和国
ＡＵ	オーストラリア	ＧＡ	ガボン	ＬＵ	ルクセンブルグ	ＳＬ	シエラレオネ
ＡＺ	アゼルバイジャン	ＧＢ	英国	ＬＶ	ラトヴィア	ＳＮ	セネガル
ＢＡ	ボズニア・エルツェゴビナ	ＧＥ	グルジア	ＭＣ	モナコ	ＳＺ	スワジランド
ＢＢ	バルバドス	ＧＨ	ガーナ	ＭＤ	モルドヴァ共和国	ＴＤ	チャード
ＢＥ	ベルギー	ＧＭ	ガンビア	ＭＧ	マダガスカル	ＴＧ	トーゴ
ＢＦ	ブルギナ・ファソ	ＧＮ	ギニア	ＭＫ	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	ＴＪ	タジキスタン
ＢＧ	ブルガリア	ＧＲ	ギリシャ			ＴＭ	トルクメニスタン
ＢＪ	ベナン	ＨＵ	ハンガリー	ＭＬ	マリ	ＴＲ	トルコ
ＢＲ	ブラジル	ＩＤ	インドネシア	ＭＮ	モンゴル	ＴＴ	トリニダード・トバゴ
ＢＹ	ベラルーシ	ＩＥ	アイルランド	ＭＲ	モーリタニア	ＵＡ	ウクライナ
ＣＡ	カナダ	ＩＬ	イスラエル	ＭＷ	マラウイ	ＵＧ	ウガンダ
ＣＦ	中央アフリカ共和国	ＩＳ	アイスランド	ＭＸ	メキシコ	ＵＳ	米国
ＣＧ	コンゴー	ＩＴ	イタリア	ＮＥ	ニジェール	ＵＺ	ウズベキスタン
ＣＨ	スイス	ＪＰ	日本	ＮＬ	オランダ	ＶＮ	ヴィェトナム
ＣＩ	コート・ジボアール	ＫＥ	ケニア	ＮＯ	ノルウェー	ＹＵ	ユーゴスラビア
ＣＭ	カメルーン	ＫＧ	キルギスタン	ＮＺ	ニュー・ジーランド	ＺＷ	ジンバブエ
ＣＮ	中国	ＫＰ	朝鮮民主主義人民共和国	ＰＬ	ポーランド		
ＣＵ	キューバ	ＫＲ	大韓民国	ＰＴ	ポルトガル		
ＣＺ	チェッコ共和国	ＫＺ	カザフスタン	ＲＯ	ルーマニア		
ＤＥ	ドイツ	ＬＣ	セントルシア	ＲＵ	ロシア連邦		
ＤＫ	デンマーク	ＬＩ	リヒテンシュタイン	ＳＤ	スーダン		
ＥＥ	エストニア	ＬＫ	スリランカ	ＳＥ	スウェーデン		

明　細　書

シート状発熱体およびその製造方法

技術分野

本発明はシート状発熱体およびその製造方法に関し、さらに詳細には、使用時における発熱組成物の移動、片寄りがなく、薄型で柔軟性を有するシート状発熱体およびその製造方法に関する。

技術背景

採暖手段の一つとして鉄粉などの被酸化性金属粉を主成分とし、空気中の酸素と接触して発熱する発熱組成物を通気性のある袋に収納した発熱袋が、かいろなどとして広く利用されている。

しかしながら、これらの発熱体は使用が簡単であるという利点はあるが、人体に装着した場合などには、運動時のみならず、静止状態においても発熱組成物が重力で袋の下方に片寄り、形状変化による違和感を生じるほか、発熱性能自体も変化して性能が低下するという問題点がある。

これらの欠点を改善するための手段の一つとして、発熱組成物を支持体などに保持または挟持させてシート状とする種々の試みがなされている。

例えば、①植物系繊維を含む熱融着繊維製不織布を複数枚重ね合わせ、その中に化学発熱剤を分散させる方法（特開平２－１４２５６１号公報）、②多数の空隙を有するシート状の支持体に発熱剤を分散保持させる方法（特開平３－１５２８９４号公報）、③多数の空隙を有する不織布の下面に、より密な構造を有する不織布を接着剤を用いて重ね合わせたのち、発熱組成物粉体を分散保持させ、更にそれらの最上面に不織布を重ね合わせ、型圧縮機で加熱圧縮する方法（特開平

８－１１２３０３号公報）などがある。

しかしながら、これらにはシート状発熱体の製造上、または得られた発熱体としてそれぞれ次のような問題点がある。

前記①で述べた、植物系繊維の保水性と合成繊維の熱融着性を利用した複数枚の不織布の組み合わせは、構成および加工が複雑となるばかりでなく、熱融着繊維の種類や混紡量などによっては不織布同士が十分に接着されず、シート状発熱体の形成が困難となる場合があるほか、不織布が十分に熱融着された場合には強固な網状構造となり、柔軟性が失われるという問題点がある。

前記②で述べた、多数の空隙を有するシート状の支持体に発熱組成物を分散保持させる方法は、粉体を完全に空隙中に保持させることが困難で、シート状支持体の空隙率によっては発熱剤がシート支持体を突き抜けて下面から漏れ出たり、粉体が空隙内に入りきらずに上面に残ってしまい、粉こぼれを起こす不都合がある。

前記③で述べた、多数の空隙を有する不織布に発熱組成物を保持させ、その上面に不織布を重ね合わせる方法は、不織布から発熱組成物が漏れ出ることはないが、不織布間の接着が十分でなく、製造工程中に層間剥離を生じることがあるほか、使用形態によっては不織布の層間から粉こぼれを生じる不都合がある。

以上のことから、発熱組成物を均一に分散保持することが容易であるとともに、発熱組成物が漏れ出ることのない、かつ柔軟なシート状発熱体およびその製造方法の開発が強く望まれていた。

発明の開示

本発明者らは、これらの課題を解決すべく鋭意検討した結果、不織布の空隙内

に発熱組成物粉体とともに熱溶融型接着剤粉末を分散保持させたのち、不織布の上面に別の不織布を重ね合わせ、加熱圧縮することによりこれらの問題点が解決しうることを見いだし、本発明に到達した。

すなわち本発明は、多数の空隙を有する不織布（ａ）の下面に不織布（ｂ）が重ね合わされ、不織布（ａ）の上面に不織布ｃが重ね合わされ、不織布（ａ）と不織布（ｃ）の空隙内および不織布（ａ）と不織布（ｃ）の積層間に発熱組成物粉体および熱溶融型接着剤粉末が保持され、加熱圧縮機の加熱圧縮により不織布（ａ）と不織布（ｃ）が接着され、水または無機電解質水溶液が含浸されてなることを特徴とするシート状発熱体を提供するものである。

また、本発明は、発熱組成物粉体および熱溶融型接着剤粉末が不織布（ａ）と不織布（ｃ）の空隙内および不織布（ａ）と不織布（ｃ）の積層間に保持されてなり、加熱圧縮機の加熱圧縮により不織布（ａ）と不織布（ｃ）が接着され、水または無機電解質水溶液が含浸されてなることを特徴とするシート状発熱体を提供するものである。

さらにまた、本発明は、多数の空隙を有する複数枚の不織布が重ねられており、その少なくとも一層の不織布に発熱組成物粉体および熱溶融型接着剤粉末が保持され、加熱圧縮機の加熱圧縮により該一層の不織布に接する他の不織布と少なくとも一面が接着され、水または無機電解質水溶液が含浸されてなることを特徴とするシート状発熱体を提供するものである。

また、本発明は、多数の空隙を有する不織布（ａ）の下面に不織布（ｂ）を重ね合わせ、水または接着剤を用いてこれらを接着させ、不織布（ａ）の上面に発熱組成物粉体および熱溶融型接着剤粉末を散布して空隙内に保持させ、次いで不織布（ａ）の上面に不織布（ｃ）を重ね合わせ、加熱圧縮機で加熱圧縮すること

により不織布（ａ）と不織布（ｃ）を接着せしめ、さらに水または無機電解質水溶液を含浸させることを特徴とするシート状発熱体の製造方法を提供するものである。

そしてまた、本発明は、多数の空隙を有する不織布（ａ）、または下面に水を付着させた多数の空隙を有する不織布（ａ）の上面から、発熱組成物粉体および熱溶融型接着剤粉末を散布して空隙内に保持させ、不織布（ａ）の上面に不織布（ｃ）を重ね合わせたのち、加熱圧縮機で加熱圧縮することにより不織布（ａ）と不織布（ｃ）を接着せしめ、さらに水または無機電解質水溶液を含浸させることを特徴とするシート状発熱体の製造方法を提供するものである。

前記熱溶融型接着剤粉末は、アイオノマー、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロースからなる群の中から選ばれる熱可塑性樹脂のホモポリマー、またはこれら熱可塑性樹脂のポリマーブレンド、およびこれら熱可塑性樹脂をベースポリマーとしたホットメルトからなる群の中から選ばれる樹脂粉末の少なくとも１種とすることができる。

また、前記熱溶融型接着剤粉末の軟化点は、４０～２００℃とすることができる。さらにまた、前記熱溶融型接着剤粉末の添加量は、被酸化性金属粉１００重量部に対して０．１～２０．０重量部とすることができる。

また、前記発熱組成物粉体は、被酸化性金属粉、活性炭、または、被酸化性金属粉、活性炭、無機電解質を主成分として含むことができる。

そして、前記加熱圧縮機は、少なくとも圧縮面の一面にエンボスを有することができる。

また、前記不織布（ａ）、不織布（ｂ）、および不織布（ｃ）は、パルプ、綿、

麻、レーヨン、アセテートからなる群の中から選ばれる少なくとも１種を主成分とすることができる。

図面の簡単な説明

図１は、本発明の実施態様に係わるシート状発熱体の製造方法を示す概念図である。

図２は、本発明の実施態様に係わるシート状発熱体の断面図である。

図３は、本発明の実施態様に係わるシート状発熱体の発熱性能の測定結果を示す図である。

発明を実施するための最良の態様

本発明は、人体の保温のほか、動植物の保温、食品の保温、さらには機械器具の保温などに利用する発熱体およびその製造方法に適用される。

本発明は、多数の空隙を有する不織布（ａ）の下面に不織布（ｂ）を重ね合わせ、不織布（ａ）の上面に発熱組成物粉体および熱溶融型接着剤粉末を散布し、その上に不織布（ｃ）を重ね合わせたのち、加熱圧縮機で加熱圧縮することによりシート状物を形成し、次いで水または無機電解質水溶液を含浸させたシート状発熱体およびその製造方法である。

本発明による発熱体は、発熱組成物粉体の粉こぼれや不織布の層間剥離を起こすことがなく、高い柔軟性を有するとともに、優れた発熱性能を有するシート状発熱体である。

また本発明の発熱体の製造方法によれば、熱溶融型接着剤粉末によって不織布が部分的に接着する結果、シート状物としての優れた形状固定効果が得られると

ともに、発熱組成物粉体の粉こぼれや層間剥離を起こさないという製造工程上優れた特性を有するシート状発熱体が得られる。

ここで用いる不織布（ａ）は、多数の空隙を有する不織布であり、空気と接触して発熱する発熱組成物原料のうち、粉体で使用するものの混合物（以下、発熱組成物粉体と記す）をその空隙中に保持しうるとともに、保水性が高く、柔軟性を有するものである。不織布（ａ）としては、例えばパルプ、綿、麻などの植物性繊維、レーヨンなどの再生繊維、アセテートなどの半合成繊維を単独または混合して得られた不織布が用いられる。また、これらの繊維のほかに、合成繊維（例えば、ナイロン、アクリル、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレンなど）、および不織布のバインダーとして一般的に用いられる合成樹脂、天然樹脂などを熱融着性を示さない程度に含んだ不織布も用いることができる。しかしこれらの合成繊維や合成樹脂、天然樹脂を多量に含む場合には、保水性が低下するばかりでなく、繊維自体が融着し、シート全体が固くなる恐れがあることから、本発明で用いられる不織布（ａ）はパルプ、綿、麻などの植物性繊維、レーヨンなどの再生繊維、アセテートなどの半合成繊維を主成分とする不織布であり、不織布自体が加熱された場合においても熱融着性を有しないものである。

不織布（ａ）の空隙率としては、大なるものほどその空隙中への発熱組成物粉体の分散が容易であることから、通常は７０～９９．５％、好ましくは８０～９９％である。

不織布（ａ）の厚さは、発熱組成物粉体の保持量および不織布（ａ）の空隙率によっても異なるが、通常は０．５～１５ｍｍ、好ましくは１～１０ｍｍである。またその坪量は、通常は２０～２００ｇ／㎡、好ましくは３０～１５０ｇ／㎡である。

不織布（ｂ）は発熱組成物粉体の不織布（ａ）からの漏れを防ぐためのものであり、通常は不織布（ａ）よりも密な構造を有し、保水性の高いものが用いられる。不織布（ｂ）としては、例えばパルプ、綿、麻などの植物性繊維、レーヨンなどの再生繊維、アセテートなどの半合成繊維を単独または混合して得られた不織布が用いられる。また、これらの繊維のほかに、合成繊維（例えば、ナイロン、アクリル、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレンなど）、および不織布のバインダーとして一般的に用いられる合成樹脂、天然樹脂などを熱融着性を示さない程度に含んだ不織布も用いることができる。しかしこれらの合成繊維や合成樹脂、天然樹脂を多量に含む場合には、保水性が低下するばかりでなく、繊維自体が融着し、シート全体が固くなる恐れがあることから、本発明で用いられる不織布（ｂ）はパルプ、綿、麻などの植物性繊維、レーヨンなどの再生繊維、アセテートなどの半合成繊維を主成分とする不織布およびティシュペーパーなどの紙状物であり、不織布自体が加熱された場合においても熱融着性を有しないものである。

不織布（ｂ）の坪量は、通常は１０～１５０ｇ／㎡、好ましくは２０～１００ｇ／㎡である。

不織布（ｃ）は、不織布（ａ）に保持しきれずに不織布（ａ）の上面に残存している発熱組成物粉体を保持するとともに、上面からの発熱組成物粉体の漏れを防ぐためのものであることから、空隙を有するとともに水分保持能力の大なるものが好ましい。その素材としては不織布（ａ）と同様のものを用いることができる。特に、保水性の高い植物性繊維、再生繊維、半合成繊維を主成分とするものが好ましく、パルプ、綿、麻、レーヨン、アセテートなどが特に好ましい。

また不織布（ｃ）の空隙率は、大きすぎる場合は粉体が漏れでる恐れがあるこ

とから、不織布（ａ）よりも幾分小さめであることが望ましく、通常は６０～９９．５％、好ましくは７０～９９％である。

不織布（ｃ）の厚さは、空隙率および発熱組成物の保持量によっても異なるが、通常は０．２～７ｍｍ、好ましくは０．５～５ｍｍである。また、坪量は、通常は１０～１５０ｇ／㎡、好ましくは２０～１００ｇ／㎡である。

発熱組成物粉体を構成する原料としては、被酸化性金属粉、活性炭および無機電解質である。なお無機電解質については、固体のまま上記の原料に混合される場合には発熱組成物粉体の一成分となり、一方、シートの形成後に水溶液として含浸させる場合には、発熱組成物粉体に含まれない。

被酸化性金属粉としては鉄粉、アルミニウム粉などであるが、通常は鉄粉が用いられ、還元鉄粉、アトマイズド鉄粉、電解鉄粉などが好ましい。

活性炭は反応助剤のほか、保水剤としても作用し、通常は椰子殻炭、木粉炭、ピート炭などが使用される。

無機電解質としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属の塩化物、およびアルカリ金属の硫酸塩などが好ましく、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、塩化第二鉄、硫酸ナトリウムなどが用いられる。

発熱組成物は上記の発熱組成物粉体にさらに水または無機電解質水溶液が添加混合されたものである。

発熱組成物粉体の粒度は、通常は６０メッシュ以下、好ましくは１００メッシュ以下のものを５０％以上含むものである。

発熱組成物全体としての配合割合は不織布の性状、目的とする発熱性能などによって異なり一概に特定はできないが、例えば被酸化性金属粉１００重量部に対

し、活性炭が５～２０重量部、無機電解質が１．５～１０重量部、水が２５～６０重量部である。

この他、所望により真珠岩粉末、バーミュキュライト、高吸水性樹脂などの保水剤や水素発生抑制剤、固結防止剤などを混合することもできる。

これらのうち、水または無機電解質水溶液はシート状に成型後に供給される。

本発明における熱溶融型接着剤粉末は、熱および圧力により融着する接着剤であり、発熱組成物粉体との混合性、軟化点、粒度、接着方法及び不織布との接着性等を考慮して選択される。

熱溶融型接着剤粉末としては、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アイオノマーなどの共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンおよびポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロースなどの熱可塑性樹脂のホモポリマー、またはこれらのポリマーブレンド、およびこれら熱可塑性樹脂をベースポリマーとし、粘着付与剤、ワックス類などを混合したホットメルト接着剤粉末などが用いられる。またこれらの接着剤粉末を単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。

また熱溶融型接着剤粉末の軟化点としては、４０～２００℃のものが好ましい。

熱溶融型接着剤粉末の粒度としては、通常は直径で０．０２～２mm、好ましくは０．０５～１．５mm、さらに好ましくは０．１～０．８mmである。

熱溶融型接着剤粉末の添加量は、添加方法により異なり、一概に特定はできないが、通常は被酸化性金属粉１００重量部に対し０．１～２０重量部、好ましくは０．３～１２重量部、より好ましくは０．５～７重量部である。

次に、本発明に係わるシート状発熱体の製造方法を図１に基づいて説明するが、本発明は、このような例により限定されるものではない。

図１の水または接着剤塗布部５において、不織布（ａ）２の下面に水または接着剤を塗布する。

水または接着剤の塗布方法としては噴霧、またはロールによる添着などで行うことができる。また製造段階などで接着剤があらかじめ塗布された不織布を用いてもよい。

水または接着剤を塗布する部位については、全面に均一に塗布してよく、網点状、格子状など部分的に塗布してもよい。また、不織布（ａ）の下面に塗布する方法の他に、不織布（ｂ）の上面、または不織布（ａ）と不織布（ｂ）の両方に塗布する方法も行なうことができる。

不織布（ａ）に塗布する接着剤としては、溶液形接着剤、エマルジョン系接着剤、ホットメルト型接着剤、反応型接着剤、感圧型接着剤などがあげられる。

水を塗布する場合の塗布量としては、通常は５～２００ｇ／㎡、好ましくは１０～１２０ｇ／㎡である。また接着剤を塗布する場合の塗布量としては、固形分濃度として、通常は０．５～１００ｇ／㎡、好ましくは２～５０ｇ／㎡である。

次に、図１において、不織布（ａ）を重ね合わせ、発熱組成物粉体および熱溶融型接着剤粉末を散布する工程について説明する。

水または接着剤が塗布された不織布（ａ）２は、不織布（ｂ）４とロール部６で重ね合わされる。次いで発熱組成物粉体充填部７および熱溶融型接着剤粉末散布部８において、発熱組成物粉体と熱溶融型接着剤粉末が散布され、不織布（ａ）２の空隙および不織布（ａ）２の上面に保持される。

熱溶融型接着剤粉末の散布方法としては、上記の不織布（ａ）に発熱組成物粉体を散布後、その上に熱溶融型接着剤粉末を散布する方法以外に、発熱組成物粉

体に混ぜて不織布（ａ）に散布する方法、または熱溶融型接着剤粉末を散布後、発熱組成物粉体を散布する方法、さらには熱溶融型接着剤粉末を発熱組成物粉体散布の前後に散布する方法などを用いることができる。しかし、発熱組成物粉体散布前に熱溶融型接着剤粉末を散布する方法は、熱溶融型接着剤粉末の粒度によっては不織布（ａ）の目を詰まらせたり、不織布（ａ）を通過してしまう恐れのあることから、発熱組成物粉体と熱溶融型接着剤粉末を混ぜて散布する方法、または発熱組成物粉体を散布後に熱溶融型接着剤粉末を散布する方法が好ましい。

発熱組成物粉体の散布後に熱溶融型接着剤粉末を散布する場合は、全面に均一に散布しても良く、網点状、格子状など部分的に散布してもよい。

発熱組成物粉体または発熱組成物粉体と熱溶融型接着剤粉末混合物を不織布（ａ）の空隙中に保持させる方法としては例えば、①被酸化性金属粉、活性炭、無機電解質、熱溶融型接着剤粉末などの混合物を不織布（ａ）の上に散布し、振動を与えて空隙に進入、保持させる方法、または②被酸化性金属粉、活性炭、熱溶融型接着剤粉末など無機電解質を除いた混合物を不織布（ａ）の上に散布した後、振動を与えて空隙に進入、保持させ、シート状に成型後無機電解質水溶液を散布する方法などがある。①、②いずれの場合においても、振動を与える方法のほか、不織布（ａ）の下側から吸引する事によっても粉体の分散保持をはかることができる。

これらのうちでも無機電解質を全体に均一に分散させ得る点などから②の方法が好ましい。

不織布に対する発熱組成物の保持量は、不織布の厚さ、目的とする発熱体の厚さ、および所望の発熱性能等に応じて定められるが、通常は支持体１㎡当たり５００～１００００ｇ、好ましくは１０００～５０００ｇである。保持量が５０

０ｇよりも少ないと発熱温度、発熱持続時間が低下し、一方、保持量が１０００ｇよりも多くなると発熱体の厚みが増し、薄型で柔軟なシートの形成が困難となる。

次に、図１において、不織布（ｃ）を重ね合わせ、加熱圧縮、切断、および無機電解質水溶液を散布するまでの工程を説明する。

発熱組成物粉体及び熱溶融型接着剤粉末が散布保持された不織布（ａ）２と不織布（ｂ）４の積層物に、不織布（ｃ）１０をロール部１１で重ね合わせ、エンボス面を有する加熱圧縮機１２において加熱圧縮することにより、主として加熱圧縮機の凸部に接触する部分の熱溶融型接着剤粉末が溶け、部分的に不織布（ａ）２と不織布（ｃ）１０が接着される。次いで切断部１３において所望の大きさに切断され、水または無機電解質水溶液散布部１４にて水または無機電解質水溶液が散布される。このようにしてシート状発熱体１５となる。

加熱圧縮は、加熱プレス機、または加熱ロールを通すことにより行うことができる。加熱圧縮は平面または平ロールで行なうこともできるが、シート状物の柔軟性を保持しながら形状固定効果を上げるために、圧縮面の少なくとも片面をエンボス面とすることが好ましい。エンボス目の形状としては特に限定はないが、通常は波状、亀甲状、輪状、水玉状、網目模様状などであり、加熱圧縮時に発熱組成物粉体が非突起部によけやすい形状が好ましい。

圧縮面全体に対するエンボス突起部の面積比率に特に制限はないが、通常は０．５～６０．０％であるが、好ましくは５．０～４０．０％である。

加熱圧縮の温度および圧力条件としては、不織布（ａ）、不織布（ｂ）、不織布（ｃ）の材質、熱溶融型接着剤粉末の軟化温度および発熱組成物粉体の保持量によっても異なるが、例えば加熱ロールによる場合、通常は温度７０～３００℃、

線圧０．１～２５０ｋｇ／ｃｍ程度である。これによって積層物が圧縮された状態で突起状物に接する面の熱溶融型接着剤粉末が溶融し形状固定され、薄型のシート状物となる。

シート状発熱体の厚さは、目的とする発熱性能、用途などによって選ばれるが、シート状としての特性を活用できるよう、なるべく薄く設計され、通常は６ｍｍ以下、好ましくは４ｍｍ以下である。また、形状および大きさなどについては、使用目的に応じて適宜の形状および大きさに切断される。

シート状物への水または無機電解質水溶液を含浸させる量は、発熱組成物の組成割合として設定された水または無機電解質水溶液の合計量であり、これらは噴霧、滴下、またはロール添着などによって供給、含浸せしめられ、シート状発熱体とされる。

このようにして得られたシート状発熱体は、その状態のまま、あるいは使用目的に応じた発熱特性が得られるように、通気孔が設けられたポリエチレンと不織布とのラミネートフイルム、または微細孔を有する通気性フイルムからなる袋などに収納し、さらに保存のため非通気性の袋に密封し、かいろや医療用の発熱袋などとして使用される。

図２は本発明のシート状発熱体１５の断面図の１例である。２は不織布（ａ）、４は不織布（ｂ）、１０は不織布（ｃ）、１６は発熱体組成物粉体を示す。１７は熱溶融型接着剤粉末、１８は熱溶融型接着剤粉末による接着部を示す。

図１、図２には、不織布が３層に積層された例を示したが、これに限らず、本発明は不織布（ａ）、不織布（ｃ）の２層構成でもよく、２層構成の積層体、３層構成の積層体さらには２層構成と３層構成の組み合わせ積層体とすることもできる。

2層構成の場合は、不織布（a）および（c）層のみから成り、製造工程は、不織布（a）と（b）間接着の工程を除く前述の製造方法と同一である。すなわち、不織布（a）、または下面に水を付着させた不織布（a）の上面から発熱組成物粉体および熱溶融型接着剤粉末を散布して空隙内に保持させ、次いで不織布（a）の上面に不織布（c）を重ね合わせ、加熱圧縮機で加熱圧縮することにより不織布（a）と不織布（c）を接着せしめた後、水または無機電解質水溶液を含浸する方法である。

3層構成および／または2層構成を積層する場合、3層構成および2層構成積層体の製造工程は前述の方法と同一であり、各積層体の層間接着は不織布（a）、（b）間の接着と同様、水または接着剤による接着方法を用いることができる。

すなわち本発明には、複数枚の不織布が重ね合わされており、その少なくとも一層の不織布に発熱組成物粉体および熱溶融型接着剤粉末が保持され、加熱圧縮機で加熱圧縮により該一層の不織布に接する他の不織布と少なくとも一面が接着されてシート状に成形され、水または無機電解質水溶液が含浸されたシート状発熱体も含まれる。

このように本発明は、不織布（a）と不織布（c）の層間を熱溶融型接着剤粉末を用いて接着することにより、発熱組成物粉体を粉こぼれなしに不織布に分散保持させることができるという利点を有する。また水または無機電解質水溶液を含浸させた後の工程において、不織布（a）と不織布（c）の層間が剥がれることなく、発熱組成物粉体を確実に保持できるとともに、感触のよい発熱体が得られるという大きな利点がある。

次に、本発明を実施例によってより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

（実施例１）

図１に示す装置において、坪量２５ｇ／㎡のティシュペーパーを２ｍ／ｍｉｎの速度で送り、下面にエチレン－酢酸ビニル系エマルジョン接着剤を１０ｇ／㎡の割合で網点状に塗布した厚さ約１．９mm、坪量５７ｇ／㎡、空隙率９７．９％の木材パルプ製の不織布（本州製紙（株）製、キノクロス）とローラー部にて加熱しながら重ね合わせた。

次に、鉄粉９０部、活性炭８部、高吸水性樹脂（住友化学工業（株）製、スミカゲル　Ｓ－８０）２部の混合物を１１００ｇ／㎡の割合で不織布の上面から散布するとともに、エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂粉末（住友精化（株）製、Ｈ４０１１－Ｎ）を２２ｇ／㎡の割合で上面から散布し、不織布に上下振動を与えて不織布の空隙中に保持させた。次にこの不織布の上面に、厚さ１．２mm、坪量４０ｇ／㎡、空隙率９７．５％の木材パルプ製不織布（本州製紙（株）製、キノクロス）を重ね合わせたのち、上ロール面には網目模様状にエンボスが設けられており、２００℃、線圧１３３ｋｇ／ｃｍにセットされたロール加熱圧縮機に通し、シート状とした。

このシート状物を、７．９ｃｍ×１０．４ｃｍの大きさに切断した。このようにしたのち、食塩８．５部、水９１．５部が混合された食塩水溶液を６００ｇ／㎡の割合で散布し、厚さ約１．８mmのシート状発熱体を得た。この発熱体を片面が透湿度３５０ｇ／㎡ day のポリプロピレン製微多孔膜とナイロン不織布の複合シート、片面がポリエチレンフィルムとナイロン不織布のラミネートフィルムで構成された偏平状の内袋に収納してシート状発熱袋とした。この間発熱体は柔軟であるとともに不織布のはがれがなく、しかも発熱組成物の脱落を生じなかった。このものをさらに非通気性の外袋に密封、保存した。

２日後に、シート状発熱袋を外袋から取り出して室温２０℃、相対湿度６５％の室内で、ＪＩＳ　Ｓ４１００の発熱試験法に基づいて発熱性能の測定を行なった。その結果、図３に示すような発熱性能が得られた。

すなわち、８．５分で４０℃を超え、７０分後には最高温度５２℃に達した。そして４０℃以上の発熱持続時間は約８時間であった。

また、このシート状発熱袋を外袋から取り出し、人体に装着した場合には、約１０時間にわたり快適な温度を持続し、この間つねに柔軟なシート状が維持された。

（実施例２）

図１に示す装置において、坪量２５ｇ／㎡のティシュペーパーを２ｍ／ｍｉｎの速度で送り、下面に水を１２ｇ／㎡の割合で全面に塗布した厚さ約１．９ｍｍ、坪量５７ｇ／㎡、空隙率９７．９％の木材パルプ製の不織布（本州製紙（株）製、キノクロス）とローラー部にて重ね合わせた。

次に、鉄粉９０部、活性炭８部、高吸水性樹脂（住友化学工業（株）製、スミカゲル　Ｓ－８０）２部、エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂粉末（住友精化（株）製、Ｈ４０１１－Ｎ）１部の混合物を１１００ｇ／㎡の割合で不織布の上面から散布し、不織布に上下振動を与えて不織布の空隙中に保持させた。次にこの不織布の上面に、厚さ１．２ｍｍ、坪量４０ｇ／㎡、空隙率９７．５％の木材パルプ製不織布（本州製紙（株）製、キノクロス）を重ね合わせたのち、上ロール面には網目模様状にエンボスが設けられており、２００℃、線圧１３３ｋｇ／ｃｍにセットされたロール加熱圧縮機に通し、シート状とした。

このシート状物を、７．９ｃｍ×１０．４ｃｍの大きさに切断した。このようにしたのち、食塩８．５部、水９１．５部が混合された食塩水溶液を６００ｇ／

m^2 の割合で散布し、厚さ約１．８mmのシート状発熱体を得た。この発熱体を片面が透湿度３５０ｇ／m^2 day のポリプロピレン製微多孔膜とナイロン不織布の複合シート、片面がポリエチレンフィルムとナイロン不織布のラミネートフィルムで構成された偏平状の内袋に収納してシート状発熱袋とした。この間シート状発熱体は柔軟であるとともに、不織布のはがれ、発熱組成物粉体の脱落は生じなかった。このものをさらに非通気性の外袋に密封、保存した。

２日後に、シート状発熱袋を外袋から取り出して室温２０℃、相対湿度６５％の室内で、ＪＩＳ　Ｓ４１００の発熱試験法に基づいて発熱性能の測定をおこなった。その結果、８．０分で４０℃を超え、７５分後には最高温度５２℃に達した。そして４０℃以上の発熱持続時間は約８時間であった。

また、このシート状発熱袋を外袋から取り出し、人体に装着した場合には、約１０時間にわたり快適な温度を持続し、この間つねに柔軟なシート状が維持された。

（実施例３）

水を１２ｇ／m^2 の割合で下面全体に塗布した坪量５７ｇ／m^2 、厚さ約１．９mm、空隙率９７．９％の木材パルプ製の不織布（本州製紙（株）製、キノクロス）を２ｍ／ｍｉｎの速度で送るとともに、その上面に鉄粉９０部、活性炭８部、高吸水性樹脂（住友化学工業（株）製、スミカゲル　Ｓ－８０）２部、エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂粉末（住友精化（株）製、Ｈ４０１１－Ｎ）１部の混合物を１１００ｇ／m^2 の割合で散布し、不織布に上下振動を与えて不織布の空隙中に保持させた。次にこの不織布の上面に、厚さ１．２mm、坪量４０ｇ／m^2 、空隙率９７．５％の木材パルプ製不織布（本州製紙（株）製、キノクロス）を重ね合わせたのち、上ロール面には網目模様状にエンボスが設けられており、

２００℃、線圧１３３ｋｇ／ｃｍにセットされたロール加熱圧縮機に通し、シート状とした。

このシート状物を、７．９ｃｍ×１０．４ｃｍの大きさに切断した。このようにしたのち、食塩８．５部、水９１．５部が混合された食塩水溶液を６００ｇ／㎡の割合で散布し、厚さ約１．７ｍｍのシート状発熱体を得た。この発熱体を片面が透湿度３５０ｇ／㎡ day のポリプロピレン製微多孔膜とナイロン不織布の複合シート、片面がポリエチレンフィルムとナイロン不織布のラミネートフィルムで構成された偏平状の内袋に収納してシート状発熱袋とした。この間シート状発熱体は柔軟であるとともに、不織布のはがれ、発熱組成物粉体の脱落は生じなかった。

また、このシート状発熱袋を外袋から取り出し、人体に装着した場合には、約１０時間にわたり快適な温度を持続し、この間つねに柔軟なシート状が維持された。

産業上の利用の可能性

本発明により、不織布同士が確実に接着され、発熱組成物粉体が粉こぼれしない、しかも柔軟性を有するシート状発熱体が得られるようになった。また、水または無機電解質水溶液を含浸させた後の工程において、不織布（ａ）と不織布（ｃ）の層間が剥がれることなく、発熱組成物粉体を確実に保持できるとともに、感触のよい発熱体が得られるようになった。

請 求 の 範 囲

1．多数の空隙を有する不織布（a）の下面に不織布（b）が重ね合わされ、不織布（a）の上面に不織布（c）が重ね合わされ、不織布（a）と不織布（c）の空隙内および不織布（a）と不織布（c）の積層間に発熱組成物粉体および熱溶融型接着剤粉末が保持され、加熱圧縮機の加熱圧縮により不織布（a）と不織布（c）が接着され、水または無機電解質水溶液が含浸されてなることを特徴とするシート状発熱体。

2．発熱組成物粉体および熱溶融型接着剤粉末が不織布（a）と不織布（c）の空隙内および不織布（a）と不織布（c）の積層間に保持されてなり、加熱圧縮機の加熱圧縮により不織布（a）と不織布（c）が接着され、水または無機電解質水溶液が含浸されてなることを特徴とするシート状発熱体。

3．多数の空隙を有する複数枚の不織布が重ねられており、その少なくとも一層の不織布に発熱組成物粉体および熱溶融型接着剤粉末が保持され、加熱圧縮機の加熱圧縮により該一層の不織布に接する他の不織布と少なくとも一面が接着され、水または無機電解質水溶液が含浸されてなることを特徴とするシート状発熱体。

4．熱溶融型接着剤粉末が、アイオノマー、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロースからなる群の中から選ばれる熱可塑性樹脂のホモポリマー、またはこれら熱可塑性樹脂のポリマーブレンド、およびこれら熱可塑性

樹脂をベースポリマーとしたホットメルトからなる群の中から選ばれる樹脂粉末の少なくとも１種である請求項１～３のいずれか一項に記載のシート状発熱体。

５．熱溶融型接着剤粉末の軟化点が４０～２００℃である請求項１～３のいずれか一項に記載のシート状発熱体。

６．熱溶融型接着剤粉末の添加量が、被酸化性金属粉１００重量部に対して０．１～２０．０重量部である請求項１～３のいずれか一項に記載のシート状発熱体。

７．発熱組成物粉体が、被酸化性金属粉、活性炭、または、被酸化性金属粉、活性炭、無機電解質を主成分として含むものである請求項１～３のいずれか一項に記載のシート状発熱体。

８．加熱圧縮機が少なくとも圧縮面の一面にエンボスを有するものである請求項１～３のいずれか一項に記載のシート状発熱体。

９．不織布（ａ）、不織布（ｂ）、および不織布（ｃ）が、パルプ、綿、麻、レーヨン、アセテートからなる群の中から選ばれる少なくとも１種を主成分とする請求項１～３のいずれか一項に記載のシート状発熱体。

10．多数の空隙を有する不織布（ａ）の下面に不織布（ｂ）を重ね合わせ、水または接着剤を用いてこれらを接着させ、不織布（ａ）の上面に発熱組成物粉体および熱溶融型接着剤粉末を散布して空隙内に保持させ、次いで不織布（ａ）の上

面に不織布（ｃ）を重ね合わせ、加熱圧縮機で加熱圧縮することにより不織布（ａ）と不織布（ｃ）を接着せしめ、さらに水または無機電解質水溶液を含浸させることを特徴とするシート状発熱体の製造方法。

11．多数の空隙を有する不織布（ａ）、または下面に水を付着させた多数の空隙を有する不織布（ａ）の上面から、発熱組成物粉体および熱溶融型接着剤粉末を散布して空隙内に保持させ、不織布（ａ）の上面に不織布（ｃ）を重ね合わせたのち、加熱圧縮機で加熱圧縮することにより不織布（ａ）と不織布（ｃ）を接着せしめ、さらに水または無機電解質水溶液を含浸させることを特徴とするシート状発熱体の製造方法。

12．熱溶融型接着剤粉末が、アイオノマー、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロースからなる群の中から選ばれる熱可塑性樹脂のホモポリマー、またはこれらのポリマーブレンド、およびこれら熱可塑性樹脂をベースポリマーとしたホットメルトからなる群の中から選ばれる樹脂粉末の少なくとも１種である請求項１０または１１に記載のシート状発熱体の製造方法。

13．熱溶融型接着剤粉末の軟化点が４０～２００℃である請求項１０または１１に記載のシート状発熱体の製造方法。

14．熱溶融型接着剤粉末の添加量が、被酸化性金属粉１００重量部に対して０．２～２０．０重量部である請求項１０または１１に記載のシート状発熱体の製造

方法。

15. 発熱組成物粉体が被酸化性金属粉、活性炭、または被酸化性金属粉、活性炭、無機電解質を主成分として含むものである請求項１０または１１に記載のシート状発熱体の製造方法。

16. 加熱圧縮機が少なくとも圧縮面の一面にエンボスを有するものである請求項１０または１１に記載のシート状発熱体の製造方法。

17. 不織布（ａ）、不織布（ｂ）、不織布（ｃ）がパルプ、綿、麻、レーヨン、アセテートからなる群の中から選ばれる少なくとも１種を主成分とするものである請求項１０または１１に記載のシート状発熱体の製造方法。

図 1

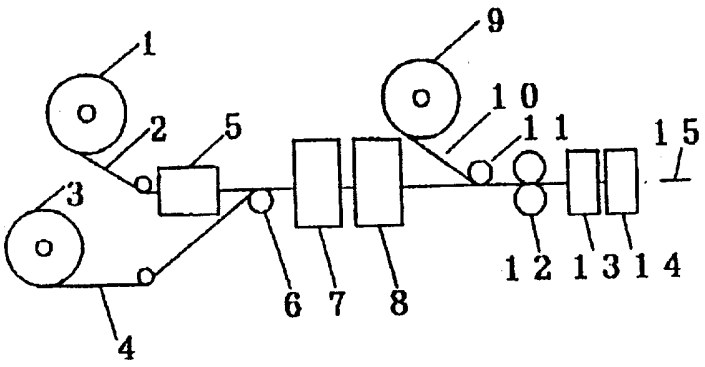


図 2

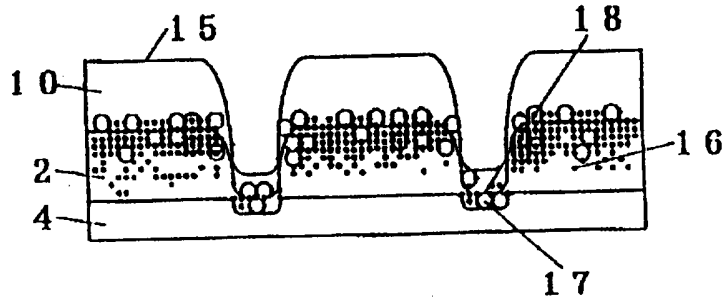
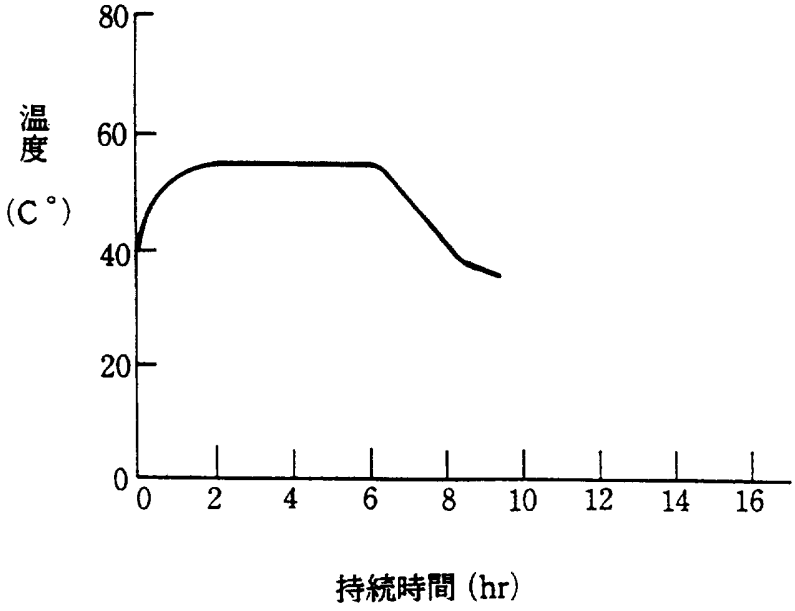


図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP97/02289

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl^6 A61F7/08

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^6 A61F7/00-7/12

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997

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.
A	JP, 7-059809, A (Japan Pionics Co., Ltd.), March 7, 1995 (07. 03. 95), All the items (Family: none)	1 - 17
A	JP, 8-112303, A (Japan Pionics Co., Ltd.), May 7, 1996 (07. 05. 96), All the items (Family: none)	1 - 17

☐ 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 document 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	Date of mailing of the international search report
September 26, 1997 (26. 09. 97)	October 7, 1997 (07. 10. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９７／０２２８９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int Cl[6]　Ａ６１Ｆ　７／０８

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[6]　Ａ６１Ｆ　７／００　－　７／１２

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	１９２６年　－　１９９７年
日本国公開実用新案公報	１９７１年　－　１９９７年
日本国登録実用新案公報	１９９４年　－　１９９７年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ａ	ＪＰ，７－０５９８０９，Ａ（日本パイオニクス株式会社），７．３月．１９９５（０７．０３．９５），全項目　（ファミリーなし）	１－１７
Ａ	ＪＰ，８－１１２３０３，Ａ（日本パイオニクス株式会社），７．５月．１９９６（０７．０５．９６），全項目　（ファミリーなし）	１－１７

☐ 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」先行文献ではあるが、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 ２６．０９．９７	国際調査報告の発送日 07.10.97
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員） 山　中　　真　　４Ｃ　９０５２ 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５３

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９２年７月）