(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4070439号
(P4070439)

(45)発行日　平成20年4月2日(2008.4.2)　(24)登録日　平成20年1月25日(2008.1.25)

(51)Int.Cl.			F I		
A61F	7/08	(2006.01)	A61F	7/08	334X
D21J	1/04	(2006.01)	D21J	1/04	
D21J	1/06	(2006.01)	D21J	1/06	
D21J	7/00	(2006.01)	D21J	7/00	
F24J	1/00	(2006.01)	F24J	1/02	

請求項の数 2　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願2001-304271(P2001-304271)
(22)出願日　平成13年9月28日(2001.9.28)
(65)公開番号　特開2003-102762(P2003-102762A)
(43)公開日　平成15年4月8日(2003.4.8)
審査請求日　平成14年9月6日(2002.9.6)
審判番号　不服2005-15705(P2005-15705/J1)
審判請求日　平成17年8月17日(2005.8.17)

(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１４番１０号
(74)代理人　100076532
弁理士　羽鳥　修
(72)発明者　松井　邦夫
栃木県芳賀郡市貝町赤羽２６０６　花王株式会社研究所内
(72)発明者　熊本　吉晃
栃木県芳賀郡市貝町赤羽２６０６　花王株式会社研究所内
(72)発明者　石川　雅隆
栃木県芳賀郡市貝町赤羽２６０６　花王株式会社研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】発熱成形体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
被酸化性金属粉末、保水剤、繊維状物、電解質及び水を含む原料組成物を抄紙して中間成形体を形成する抄紙工程と、該中間成形体をその表裏面において挟持して押圧しながら加熱乾燥する乾燥工程とを具備する発熱成形体の製造方法であって、
前記乾燥工程は空気中で行われ、
前記乾燥工程における押圧力が５００Ｐａ～２０ＭＰａであり、且つ乾燥温度が６０～３００℃であり、該乾燥工程による乾燥後の前記中間成形体の含水率を１０～６０％とする発熱成形体の製造方法。
【請求項２】
前記抄紙工程で形成された前記中間成形体を加熱乾燥する前に含水率７０％以下に脱水する工程を具備している請求項１記載の発熱成形体の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、空気中の酸素と被酸化性金属粉末との酸化反応に伴う発熱を利用した発熱成形体の製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】
空気中の酸素と被酸化性金属粉末との酸化反応に伴う発熱を利用した発熱成形体の製造方

法に関する従来技術としては、例えば、特開平１－２０１２５３号公報に記載の技術が知られている。
この技術は、水に繊維状物質を懸濁させ、これに鉄粉等の被酸化性金属、保水剤として活性炭、反応助剤として電解質等を加えて原料スラリーとし、該原料スラリーから抄紙して吸引脱水後、プレス加工によって所定の含水率のシート状に脱水成形して発熱成形体を製造するようにしたものである。
【０００３】
ところで、上述の従来技術では、原料スラリーに反応助剤である電解質が添加されているため、抄紙後の脱水成形時には既に被酸化性金属の酸化が始まっており、この酸化反応を抑えるために、製造工程を窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行わなければならない等製造設備が複雑にならざるを得なかった。また、プレス脱水のみで速やかに含水率５０％以下に低下させることは実用上困難であり、発熱成形体の含水率を成形中に速やかに低く調整し、酸化反応を抑え得る発熱成形体の製法が望まれていた。
【０００４】
従って、本発明の目的は、簡便な製造設備で、含水率を速やかに低く調整可能であり、良好な発熱特性を有する発熱成形体を製造することができる発熱成形体の製造方法を提供することにある。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、被酸化性金属粉末、保水剤、繊維状物、電解質及び水を含む原料組成物から中間成形体を抄紙した後に、該中間成形体を、前記被酸化性金属が高い加熱反応性を示すと考えられる加熱下における所定の乾燥条件で乾燥することにより、成形後における含水率を低く抑えることができ、且つ発熱特性に優れる発熱成形体を製造し得ることを知見した。
【０００６】
本発明は、上記知見に基づきなされたものであり、被酸化性金属粉末、保水剤、繊維状物、電解質及び水を含む原料組成物を抄紙して中間成形体を形成する抄紙工程と、該中間成形体をその表裏面において挟持して押圧しながら加熱乾燥する乾燥工程とを具備する発熱成形体の製造方法であって、前記乾燥工程は空気中で行われ、前記乾燥工程における押圧力が５００Ｐａ～２０ＭＰａであり、且つ乾燥温度が６０～３００℃であり、該乾燥工程による乾燥後の前記中間成形体の含水率を１０～６０％とする発熱成形体の製造方法を提供するものである。
【０００７】
【発明の実施の形態】
以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき図面を参照しながら説明する。
【０００８】
本発明においては、先ず、少なくとも被酸化性金属粉末、保水剤、繊維状物、電解質及び水を含む原料組成物から抄紙工程で中間成形体を抄紙し形成する。
【０００９】
前記原料組成物に含まれる前記被酸化性金属粉末には、従来から発熱成形体に用いられている被酸化性金属粉末を特に制限無く用いることができる、該被酸化性金属粉末としては、例えば、鉄粉、アルミニウム粉、亜鉛粉、マンガン粉、マグネシウム粉、カルシウム粉等が挙げられ、これらの中でも取り扱い性、安全性、製造コストの点から鉄粉が好ましく用いられる。該被酸化性金属粉末には、繊維状物への定着性、反応のコントロール等が良好なことから粒径（以下、粒径というときには、粉末の形態における最大長さをいう。）が０．１～３００μｍのものを用いることが好ましく、粒径が０．１～１５０μｍものを５０重量％以上含有するものを用いることがより好ましい。
【００１０】
電解質、水を除いた前記原料組成物中の前記被酸化性金属粉末の配合量は、１０～９０重量％であることが好ましく、３０～８０重量％であることがより好ましい。１０重量％未

満であると、得られる発熱成形体の温度上昇が実質的に得られない場合があり、９０重量％を超えると、粉末の脱落が発生したり、得られる成形体の通気性が損なわれる場合がある。

【００１１】

前記原料組成物に含まれる前記保水剤としては、従来から発熱成形体に用いられている保水剤を特に制限無く用いることができる。該保水剤は、水分保持剤として働く他に、被酸化性金属粉末への酸素保持／供給剤としての機能も有している。該保水剤としては、例えば、活性炭（椰子殻炭、木炭粉、暦青炭、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、これらの中でも保水能、酸素供給能、触媒能を有する点から活性炭が好ましく用いられる。該保水剤には、被酸化性金属粉末との有効な接触状態を形成できる点から粒径が０．１～５００μｍのものを用いることが好ましく、０．１～２００μｍのものを５０重量％以上含有するものを用いることがより好ましい。

【００１２】

電解質、水を除いた前記原料組成物中の前記保水剤の配合量は、０．５～６０重量％であることが好ましく、１～５０重量％であることがより好ましい。０．５重量％未満であると、反応を持続するために必要な水分を蓄積できない場合があり、６０重量％を超えると、得られる発熱成形体の発熱量に対する熱容量が大きくなり、発熱温度上昇が小さくなる場合がある。

【００１３】

前記原料組成物に含まれる前記繊維状物には、天然、合成の繊維状物を特に制限無く用いることができる。該繊維状物としては、例えば、天然繊維状物としては植物繊維（コットン、カボック、木材パルプ、非木材パルプ、落花生たんぱく繊維、とうもろこしたんぱく繊維、大豆たんぱく繊維、マンナン繊維、ゴム繊維、麻、マニラ麻、サイザル麻、ニュージーランド麻、羅布麻、椰子、いぐさ、麦わら等）、動物繊維（羊毛、やぎ毛、モヘア、カシミア、アルカパ、アンゴラ、キャメル、ビキューナ、シルク、羽毛、ダウン、フェザー、アルギン繊維、キチン繊維、ガゼイン繊維等）、鉱物繊維（石綿等）が挙げられ、合成繊維状物としては、例えば、半合成繊維（アセテート、トリアセテート、酸化アセテート、プロミックス、塩化ゴム、塩酸ゴム等）、合成高分子繊維（ナイロン、アラミド、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、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアクリロニトリル、アクリル、ポリエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリウレタン、レーヨン、ビスコースレーヨン、キュプラ等）、金属繊維、炭素繊維、ガラス繊維等が挙げられる。また、これらの回収再利用品を用いることもできる。そして、これらの中でも、前記原料組成物に含まれる粉末との定着性、得られる発熱成形体の柔軟性、空隙の存在からくる酸素透過性、製造コスト等の点から、木材パルプ、コットン、ポリエステルが好ましく用いられる。該繊維状物には、平均繊維長が０．１～５０ｍｍのものを用いることが好ましく、０．２～２０ｍｍのものを用いることがより好ましい。繊維長が短すぎると得られる発熱成形体の強度が十分に確保できない場合があり、繊維長が長すぎると水分中での分散性が低下して均一な肉厚の発熱成形体が得られない場合がある。

【００１４】

電解質、水を除いた前記原料組成物中の前記繊維状物の配合量は、２～８０重量％であることが好ましく、５～５０重量％であることがより好ましい。２重量％未満であると、前記原料組成物に含まれる被酸化性粉末等の他の成分を保持できなくなり、脱落を起こす場合があり、８０重量％を超えると、得られる発熱成形体の発熱量に対する熱容量が大きくなり、温度上昇が小さくなる場合がある。

【００１５】

前記原料組成物に含まれる前記電解質には、従来から発熱成形体に用いられているものを特に制限無く用いることができる。該電解質としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は重金属の硫酸塩、炭酸塩、塩化物若しくは水酸化物等が挙げられる。そし

てこれらの中でも、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、塩化鉄（第１、第２）等の各種塩化物が好ましく用いられる。

【００１６】

前記原料組成物中の前記電解質の配合量は、対水重量比で０．５～３０％であることが好ましく、３～２５％であることがより好ましい。０．５％未満であると、得られる発熱成形体の酸化反応が抑制される場合があり、３０％を超えると、余分な電解質が析出し、得られる発熱成形体の通気性を損なう場合がある。

【００１７】

本発明においては、前記被酸化性金属、前記繊維状物、前記保水剤、前記電解質に加えて、前記原料組成物に、サイズ剤、着色剤、紙力増強剤、歩留向上剤、填料、増粘剤、ｐＨコントロール剤、嵩高剤等の紙の抄造の際に通常用いられる添加物を特に制限無く添加することができる。該原料組成物中の該添加物の配合量は、添加する添加物に応じて適宜設定することができる。

【００１８】

次に、前記原料組成物を抄紙して所定の形態の中間成形体を成形する。

中間成形体の抄紙方法は、シート状、立体形状等の成形する発熱成形体の形態に応じて、抄紙に用いられる従来の抄紙方法を特に制限無く用いることができる。該抄紙方法としては、例えば、中間成形体をシート状とする場合には、連続抄紙式である円網抄紙機、長網抄紙機、短網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機などを用いた抄紙方法、バッチ方式の抄紙方法である手漉法等が挙げられ、中間成形体を立体形状とする場合には、例えば、特許３１５５５２２号公報（第２頁４段１７行～第４頁８段２３行）に記載のいわゆる注入法、例えば、特許３１５５５０３号公報（第２頁４段４行～第４頁７段６行）に記載のいわゆるコア抄紙法、例えば、特許３０７２０８８号公報（第２頁４段４行～第３頁５段４３行）に記載のいわゆる水中貼り合わせ法）等が挙げられる。また、抄紙工程においては、成形体の表面にさらに前記繊維状物を漉き合わせることもできる。

【００１９】

中間成形体は、抄紙後における形態を保つ（保形性）点や、機械的な強度を維持する点から、好ましくは含水率（重量含水率、以下同じ。）が７０％以下、より好ましくは６０％以下となるまで脱水させることが好ましい。中間成形体の脱水方法は、当該中間成形体の形態や抄紙方法に応じて適宜選択することができる。該脱水方法としては、例えば、該中間成形体がシート状の成形体の場合には、吸引による脱水のほか、加圧空気を吹き付けて脱水する方法、加圧ロールや加圧板で加圧して脱水する方法等が挙げられ、また、該中間成形体が抄紙型を用いて得られる成形体の場合には、抄紙型内に抄紙された中間成形体に加圧空気等を吹き付けて脱水する方法、抄紙型内に抄紙された中間成形体を抄紙型の内面に押圧して脱水する方法等の脱水方法が挙げられる。

【００２０】

次に、抄紙工程で形成された前記中間成形体をその表裏面において挟持して押圧しながら、乾燥工程で加熱乾燥する。このように中間成形体をその表裏面において挟持した状態で押圧しながら加熱乾燥することで、表裏面における空気中の酸素と当該中間成形体中の前記被酸化性金属粉末との接触が抑えられるとともに、加熱乾燥に伴って中間成形体内から発生する水蒸気によって当該中間成形体内の被酸化性金属粉末と空気中の酸素との接触が極力抑えられる。このため、乾燥工程において従来のような不活性ガス雰囲気にする必要が無く、設備を大幅に簡素化することができる。また、押圧状態下で加熱乾燥するため、成形体の含水率を、目的とする発熱成形体の含水率まで素早く到達させることができ、この点においても当該発熱成形体の製造中における被酸化性金属粉末の酸化を極端に抑えることができる。

【００２１】

乾燥工程において前記中間成形体を挟持して押圧する際の圧力は、成形性の点で５００Ｐａ～２０ＭＰａであり、更に水分除去性、形状転写性、成形性の点で０．２ＭＰａ～２

０ＭＰａであることが好ましく、０．５ＭＰａ～８ＭＰａであることがさらに好ましい。押圧力が５００Ｐａ未満であると、空気中の酸素と中間成形体との隔離が不十分となり、酸化反応が進行してしまう場合があり、２０ＭＰａを超えると、中間成形体の構造が密になりすぎて通気性が損なわれたり、成形体の柔軟性が損なわれたりする場合がある。

【００２２】

前記中間成形体の挟持手法は、該中間成形体の形態、乾燥前の中間成形体の処理方法、乾燥前の含水率、機械的強度等に応じて適宜選択することができる。該挟持手法には、例えば、プレス機による方法、加圧ロールや加圧板で挟持する方法、キャンバーで挟持する方法、弾性体を加圧接触させる方法等が挙げられる。

【００２３】

また、乾燥工程における乾燥温度は、６０～３００℃であり、８０～２５０℃であることが好ましく、１００～２００℃であることがさらに好ましい。乾燥温度が６０℃未満であると、中間成形体から発生する水蒸気による被酸化性金属粉末と空気中の酸素との隔離が不十分となる場合があり、３００℃を超えると、中間成形体の含水率のコントロールが困難となったり、急激な水分の気化によって成形体の構造が破壊する場合がある。

【００２４】

該中間成形体の乾燥方法は、中間成形体の形態、乾燥前の中間成形体の処理方法、乾燥前の含水率、乾燥後の含水率に応じて適宜選択することができる。該乾燥方法としては、例えば、加熱構造体（発熱体）との接触、加熱空気や蒸気（過熱蒸気）の吹き付け、真空乾燥、電磁波加熱、通電加熱等の乾燥方法が挙げられる。また、前述の脱水方法と組み合わせて同時に実施することもできる。

【００２５】

本発明においては、乾燥後における中間成形体（発熱成形体）の含水率は、１０～６０％であり、３０～４０％であることが好ましい。含水率が１０％未満であると、使用時に酸化反応が促進せず実質的に温度上昇が得られない場合があり、含水率が６０％を超えると、被酸化性粉末と酸素との接触が十分得られなくなり、実質的に温度上昇が得られないか、温度上昇が発現するのに時間がかかる場合がある。

【００２６】

上述のように中間成形体を乾燥させた後、必要に応じて含水率を調整、安定化させて発熱成形体とすることができる。そして必要に応じ、トリミング、積層化等を施し、所定の大きさに加工することができる。

【００２７】

このようにして得られた発熱成形体は、例えば、シート状の形態においては、厚さが０．１～１０ｍｍ、坪量が１００～５０００ｇ／ｍ^2、発熱到達温度が３０～１５０℃の良好な発熱成形体である。

【００２８】

このようにして得られた発熱成形体は、さらに、酸素透過性を有する被覆層で被覆することができる。該被覆層は、その全面に酸素透過性を有していてもよく、部分的に酸素透過性を有していてもよい。該被覆層には酸素透過性を有するものであれば特に制限なく用いることができる。該被覆層は、例えば、紙、不織布、多微孔質膜、微細な孔を設けた樹脂フィルム等を積層して設けることができ、また、合成樹脂塗料やエマルション塗料等を発熱成形体に含浸被覆させて設けることもできる。

得られた発熱成形体は、使用するまでに酸素と接触するのを避けるため、非酸素透過、非水分透過性の包装袋等に収容されて提供される。

【００２９】

以上説明したように、本実施形態の発熱体の製造方法によれば、従来のような不活性ガス雰囲気下等での製造工程が不要であり簡便な製造設備で、発熱成形体の含水率を成形中に速やかに低く調整でき、良好な発熱特性の発熱成形体を製造することができる。

【００３０】

本発明は、前記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲にお

いて適宜変更することができる。
【００３１】
本発明は、シート状の発熱成形体の他、立体形状を有する発熱成形体にも適用することができる。
【００３２】
【実施例】
下記実施例１～３及び比較例１のように、発熱成形体を作製し、得られた発熱成形体について、下記のようにして発熱特性（発熱成形体の温度）を調べた。これら実施例及び比較例の発熱特性を図１及び図２に示した。
〔実施例１～３〕
＜原料組成物配合＞
被酸化性金属粉末：鉄粉（平均粒径４５μｍ）、１５ｇ
繊維状物：パルプ繊維（平均繊維長１．３ｍｍ）、２．２５ｇ
保水剤：活性炭（平均粒径４０μｍ）、７．５ｇ
電解質：ＮａＣｌ、２５ｇ
水：蒸留水、５００ｍｌ
＜抄紙条件＞
上記原料からなるスラリーを直径１７０ｍｍのブフナーロートを用いて＃５０メッシュの網の上に堆積させた。
＜脱水条件＞
抄紙工程に引き続き、前記ブフナーロートを用いて１分間吸引脱水し、含水率７０％の中間成形体を得た。
＜乾燥条件＞
得られた中間成形体をプレス機によって表１に記載した押圧力、乾燥温度に設定し、目標含水率４０％となるように乾燥時間を調整し、シート状に成形した。
＜中間成形体の形態＞
得られた中間成形体は、厚みが２．８～２．９ｍｍ、坪量が１８５０～１９１０ｇ／m^2であった。
【００３３】
〔比較例１〕
実施例１と同様の原料組成物を用いて、実施例１と同様にして抄紙し、脱水吸引した後、プレス機で表１に示す条件で押圧しながら脱水及び乾燥したが、含水率は４０％に達しなかったので、さらにこの発熱成形体を２５℃、相対湿度５０％の環境下で、到達含水率が約４０％となるように含水率を１時間調整した。
【００３４】
〔発熱特性の測定〕
実施例１～３及び比較例１で得られたそれぞれの発熱成形体について、５０ｍｍ×５０ｍｍの寸法に裁断し、気温２５℃、相対湿度５０％の空気中において発泡スチロール上で発熱させたときの発熱特性（発熱成形体の温度）を調べた。
【００３５】
【表１】

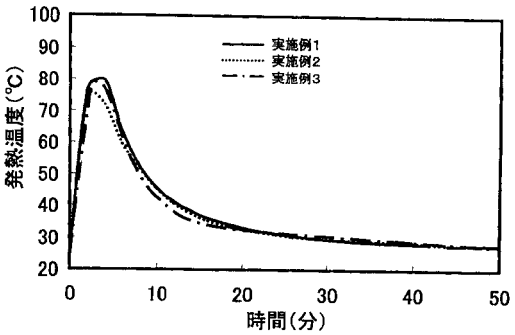
		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
スラリー配合(g)	鉄粉	15			
	活性炭	7.5			
	パルプ	2.25			
	水	500			
	NaCl	25			
脱水及び乾燥条件	吸引脱水	有り			
	押圧力(MPa)	1.96			9.8
	温度(℃)	70	100	200	25
	時間(sec)*1	600	120	10	－*2
発熱成形体含水率(%)		40			42.3*3

*1：到達含水率（４０％）までの所要時間
*2：1200秒以上、常温にてプレス脱水したが目標含水率40%に達せず。
*3：プレス機を用いて脱水した後、２５℃、相対湿度50%の環境下で含水率を約１時間調整。

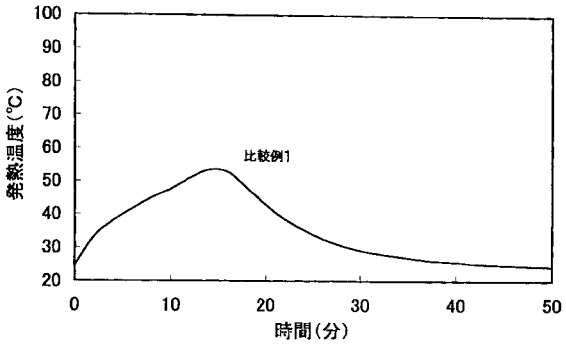
【００３６】
図１に示すように、実施例１～３で得られた発熱成形体は、安定した発熱特性を示すとともに、発熱温度も充分な温度に達することが確認された。これに対し、図２に示すように、比較例１で得られた発熱成形体は、発熱温度が実施例に比べてかなり低いものであった。

【００３７】
【発明の効果】
本発明によれば、簡便な製造設備で、発熱成形体の含水率を成形中に速やかに低く調整可能であり、良好な発熱特性を有する発熱成形体を製造することができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の実施例により得られた発熱成形体の発熱特性を示す図である。
【図２】比較例により得られた発熱成形体の発熱特性を示す図である。

【図１】


100
90
80
70
60
50
40
30
20
0
10
20
30
40
50
発熱温度(℃)
時間(分)
実施例1
実施例2
実施例3

【図２】


100
90
80
70
60
50
40
30
20
0
10
20
30
40
50
発熱温度(℃)
時間(分)
比較例1

フロントページの続き

合議体
審判長　山崎　豊
審判官　鏡　宣宏
審判官　増沢　誠一

(56)参考文献　特開平１－２０１２５３（ＪＰ，Ａ）
特開平６－１５８６００（ＪＰ，Ａ）
特許第３１５５５２２（ＪＰ，Ｂ２）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
A61F7/08