

明 細 書

発明の名称：発熱体、及びこれを備えた温熱具

技術分野

[0001] 本発明は、発熱体、及びこれを備えた温熱具に関する。

背景技術

[0002] 鉄粉等の被酸化性金属、炭素成分及び水を含んで構成されており、被酸化性金属の酸化反応によって発熱する発熱組成物として、例えば、特許文献 1、2 記載のものが知られている。

[0003] 特許文献 1 には、インキ状ないしクリーム状の発熱組成物が記載されている。この発熱組成物によれば、発熱体製造時の粉塵の発生を防止し、又、発熱組成物の発熱反応を抑制して、製造時の発熱反応によるロス、発熱組成物の品質低下や凝固を防止することが可能になるとされている。

[0004] 特許文献 2 には、発熱組成物の固形成分の粒径と余剰水とを適正な範囲にすることにより、成形性、形状維持性を持ち、成形後すぐに空気と接して発熱反応が開始できる発熱特性を持つ発熱組成物及びそれを使用した発熱体が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平 9－7 5 3 8 8 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 4－2 0 8 9 7 8 号公報

発明の概要

[0006] 本発明によれば、

被酸化性金属、吸水剤及び水を含有する発熱層と、

吸水シートから形成される保水層と、

が積層されてなり、

前記吸水剤の含有量が、被酸化性金属 1 0 0 質量部に対して、0. 3～2 0 質量部であり、

前記発熱層において、前記吸水剤の含有量に対する水の含有量の質量比（水／吸水剤）が、0.8～1.3であり、

前記保水層に含まれる水の含有量が、前記保水層の最大吸水量の10～45質量％である、発熱体及びこれを備えた温熱具が提供される。

図面の簡単な説明

[0007] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

[0008] [図1]実施の形態に係る発熱体を模式的に示した断面図である。

[図2]実施の形態に係る発熱体の変形例を模式的に示した断面図である。

[図3]実施の形態に係る発熱体を製造する方法を説明する図である。

[図4]実施の形態に係る温熱具を模式的に示した断面図である。

[図5]実施例の評価結果を示す図である。

[図6]比較例の評価結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 発熱体の製造時、発熱組成物が何らかの理由で1つの個体に多量に充填されてしまったり、特定の箇所に多量に偏在してしまったりする場合、該個体や該箇所において発熱が異常に加速してしまい、異常発熱を起こしてしまうというトラブルがあった。

本発明者は、発熱体の製造時、発熱組成物が何らかの理由で1つの個体に多量に充填されたり、特定の箇所に多量に偏在したりする場合でも、保水層と発熱層との積層構造において、保水層に特定量の水が含有されることで熱容量が高くなり、異常発熱が防止され、良好な発熱特性が安定して得られる発熱体が提供可能であることを知見した。

なお、従来、製造時の製造条件や原料成分の振れ等に起因して、異常発熱を起こす製品が発生してしまう可能性があるという課題については、何ら検討されていない。

本実施形態の発熱体は、

被酸化性金属、吸水剤及び水を含有する発熱層と、
吸水シートから形成される保水層と、
が積層されてなり、

前記吸水剤の含有量が、被酸化性金属 100 質量部に対して、0.3～20 質量部であり、

前記発熱層において、前記吸水剤の含有量に対する水の含有量の質量比（水／吸水剤）が、0.8～1.3 であり、

前記保水層に含まれる水の含有量が、前記保水層の最大吸水量の 10～45 質量％である。

このような発熱体によれば、発熱体の製造時、発熱組成物が何らかの理由で 1 つの個体に多量に充填されたり、特定の箇所に多量に偏在したりする場合でも、保水層と発熱層との積層構造において、保水層に特定量の水が含有されることで熱容量が高くなり、良好な発熱特性が安定して得られる。

[0010] 以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。尚、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

[0011] 図 1 は、実施の形態に係る発熱体 10 を模式的に示した断面図である。発熱体 10 は、発熱層 11 と、保水層 12 とが積層されてなる。発熱層 11 は、被酸化性金属（図 1 中（A））、吸水剤（図 1 中（B））、及び水を含有する。保水層 12 は、吸水シート 102 から形成されたものである。

[0012] 発熱体 10 は、被酸化性金属の酸化反応によって発熱して十分な温熱効果を付与するものであり、JIS 規格 S4100 に準拠した測定において、発熱温度 38～70℃の性能を有することができる。発熱体 10 は、水蒸気の発生を伴う蒸気発熱具であってもよいし、水蒸気の発生を実質的に伴わずに発熱する、いわゆる使い捨てカイロであってもよい。

[0013] 被酸化性金属は、酸化反応熱を発する金属であり、例えば、鉄、アルミニウム、亜鉛、マンガン、マグネシウム、及びカルシウムから選ばれる 1 種又は 2 種以上の粉末や繊維が挙げられる。中でも、取り扱い性、安全性、製造

コスト、保存性及び安定性の点から鉄粉が好ましい。鉄粉としては、例えば、還元鉄粉、及びアトマイズ鉄粉から選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。

[0014] 被酸化性金属が粉末である場合、酸化反応が効率的に行われるという観点から、その平均粒径が $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、平均粒径が $20 \sim 150 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。なお、被酸化性金属の粒径は、粉体の形態における最大長さをいい、篩による分級、動的光散乱法、レーザー回折法等により測定される。

同様の観点から、被酸化性金属の平均粒径は $10 \mu\text{m}$ 以上、さらには、 $20 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また、平均粒径は、 $200 \mu\text{m}$ 以下、中でも、 $150 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0015] 被酸化性金属の含有量は、坪量で表して、 $100 \sim 3000 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、さらに $200 \sim 1500 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。これにより、発熱体１０の発熱温度を所望の温度に上昇させることができる。ここで、発熱体１０中の鉄粉の含有量は、JIS P8128に準じる灰分試験や、熱重量測定器で求めることができる。他に外部磁場を印加すると磁化が生じる性質を利用して振動試料型磁化測定試験等により定量することができる。

同様の観点から、被酸化性金属の含有量は、坪量で表して、 100 g/m^2 以上が好ましく、 200 g/m^2 以上であることが好ましい。また、 $3,000 \text{ g/m}^2$ 以下、中でも、 1500 g/m^2 以下であることが好ましい。

[0016] 吸水剤は、保水能を有するものであり、例えば、炭素成分、繊維材料、吸水性ポリマー、及び吸水性の粉体から選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。

[0017] 炭素成分としては、保水能、酸素供給能、及び、触媒能を有するものであり、例えば、活性炭、アセチレンブラック、及び黒鉛から選ばれる１種又は２種以上を用いることができるが、湿潤時酸素を吸着しやすいことや、発熱層の水分を一定に保てる観点や、保水層１２に含まれる水の含有量を容易に

保水層 12 の最大吸水量の 10～45 質量%にする観点から、活性炭が好ましく用いられる。より好ましくは、椰子殻炭、木粉炭、及びピート炭から選ばれる 1 種又は 2 種以上の微細な粉末状物又は小粒状物が用いられる。中でも、発熱層 11 の水分を一定に保つことで、保水層 12 に含まれる水の含有量を、保水層 12 の最大吸水量の 10～45 質量%に維持するため木粉炭が好ましい。

[0018] 炭素成分は、被酸化性金属と均一に混合される観点のみならず、保水層 12 に含まれる水の含有量を、保水層 12 の最大吸水量の 10～45 質量%に維持する観点から、平均粒径が 10～200 μm のものを用いることが好ましく、平均粒径が 12～100 μm のものを用いることがより好ましい。なお、炭素成分の平均粒径は、粉体の形態における最大長さをいい、動的光散乱法、レーザー回折法等により測定される。炭素成分は粉体状の形態のものを用いることが好ましいが、粉体状以外の形態のものを用いることもでき、例えば、繊維状の形態のものを用いることもできる。

同様の観点から、炭素成分は、平均粒径が 10 μm 以上、中でも、12 μm 以上であることが好ましい。また、炭素成分は、平均粒径が 200 μm 以下であることが好ましく、さらには、100 μm 以下であることが好ましい。

[0019] 繊維材料としては、親水性繊維、中でもセルロース繊維を用いることがより好ましい。セルロース繊維としては、化学繊維（合成繊維）や天然繊維を用いることができる。

[0020] 吸水性ポリマーとしては、自重の 20 倍以上の液体を吸収・保持できる架橋構造を持つ親水性のポリマーが挙げられる。

[0021] 吸水性の粉体としては、バーミキュライト、おがくず、シリカゲル、及びパルプ粉末から選ばれる 1 種又は 2 種以上が挙げられる。

[0022] 吸水剤の含有量は、被酸化性金属 100 質量部に対して、0.3～20 質量部であり、1～15 質量部がより好ましく、3～13 質量部が更に好ましい。こうすることで、得られる発熱体 10 中に、酸化反応を持続させるため

に必要な水分を蓄積できる。また、発熱体 10 への酸素供給が十分に得られて発熱効率が低い発熱体を得られる。また、得られる発熱量に対する発熱体 10 の熱容量を小さく抑えることができるため、発熱温度上昇が大きくなり、所望の温度上昇が得られる。なお、吸水剤の含有量は、坪量で表して、 $4 \sim 290 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、更に $7 \sim 160 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。

なお、吸水剤の含有量は、被酸化性金属 100 質量部に対して、1 質量部以上であることが好ましく、さらには、3 質量部以上であることが好ましい。また、吸水剤の含有量は、被酸化性金属 100 質量部に対して、15 質量部以下であることが好ましく、中でも、13 質量部以下であることが好ましい。

また、吸水剤の含有量は、坪量で表して、 4 g/m^2 以上、さらには、 7 g/m^2 以上であることが好ましく、また、 290 g/m^2 以下であることが好ましく、さらには、 160 g/m^2 以下であることが好ましい。

[0023] 吸水剤中、炭素成分の含有量が、吸水剤の全質量に対して、90 質量%以上であることが発熱層 11 中の水分を制御する点で好ましく、より好ましくは 95 質量%以上であり、更に好ましくは 98 質量%以上であり、吸水剤が炭素成分のみであることがより更に好ましい。

[0024] 更に、吸水剤中、吸水性ポリマーの含有量は、吸水剤全量に対して 10 質量%以下、好ましくは 5 質量%以下、更に好ましくは 2 質量%以下、発熱層 11 中に吸水性ポリマーを含まないことが、得られる発熱量に対する発熱体の熱容量を小さく抑えることができるため、発熱温度上昇が大きくなり、所望の温度上昇が得られる点でより好ましい。

[0025] 発熱層 11 において、吸水剤の含有量に対する水の含有量の質量比（水／吸水剤）が、 $0.8 \sim 1.3$ であり、 $1 \sim 1.2$ であることが好ましく、 $1.5 \sim 1.0$ であることがより好ましい。こうすることで、保水層 12 に含まれる水の含有量を、保水層 12 の最大吸水量の $10 \sim 45$ 質量%に維持できより好ましい。更に、発熱体 10 の通気性が十分に確保されるため、酸素供給が

十分に得られて発熱効率が高い発熱体を得られる。また、得られる発熱量に対する発熱体の熱容量を小さく抑えることができるため、発熱温度上昇が大きくなり、所望の温度上昇が得られる。

なお、吸水剤の含有量に対する水の含有量の質量比（水／吸水剤）は、1以上であることがこのましく、さらには、1.5以上であることが好ましい。また、吸水剤の含有量に対する水の含有量の質量比（水／吸水剤）は、12以下であることが好ましく、さらには10以下であることが好ましい。

[0026] 本発明の発熱体10は、発熱層11と、保水層12とが積層されてなり、保水層12は吸水シート102から形成されている。

保水層12に含まれる水の含有量は、保水層12の最大吸水量の10～45質量%であるが、12～40質量%であることが好ましく、13～30質量%であることが、発熱体の製造時、発熱組成物が1つの発熱体に何らかの理由で多量に充填されたり、特定の箇所に多量に偏在したりする場合でも、異常発熱が防止され、良好な発熱特性が安定して得られる点でより好ましい。なお、最大吸水量は、後述する実施例に記載の方法にて測定される。

同様の観点から、保水層12に含まれる水の含有量は、保水層12の最大吸水量の12質量%以上であることが好ましく、中でも、13質量%以上であることが好ましい。

また、保水層12に含まれる水の含有量は、40質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがさらに好ましい。

[0027] 保水層12は、最大吸水量の10～45質量%の水を吸収保持できる吸水性があれば良く、通気性の有無を問わないが、通気性を有するものが好ましい。

[0028] 最大吸水量の10～45質量%の水を吸収した状態での保水層12の通気度は、500秒／100ml以下が好ましく、1～300秒／100mlがより好ましい。このような通気度とすることで、発熱体10の通気性が十分に確保されるため、酸素供給が十分に得られて発熱効率が高い発熱体を得られ、被酸化性金属の酸化反応が良好となる上、多量の水蒸気を発生すること

を可能とし得る。ここで、本明細書において、通気度は、J I S P 8 1 1 7 によって測定される値であり、一定の圧力のもとで1 0 0 m l の空気が6 . 4 5 c m²の面積を通過する時間で定義される。通気度は、王研式通気度計もしくはそれに準じた測定機で測定することができる。なかでも、3 0 0 秒 / 1 0 0 m l 以下であることがより好ましい。また、過度な温度上昇を防止する観点からは、1 秒 / 1 0 0 m l 以上であることが好ましい。

[0029] 保水層 1 2 は、成分 (a) 繊維材料を含むシート、例えば、一層の繊維シートから構成されていてもよいし、二層以上が積層されていてもよい。繊維シートとしては、具体的には、後述する繊維材料から製造される紙、不織布、又は紙と不織布の積層したものなどが挙げられる。成分 (a) 繊維材料を含むシートとしては、具体的には、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレンシート、ポリプロピレンシートなど吸水性のない素材に繊維材料を積層またはラミネートした紙、不織布などのシート材でも良く、パルプ繊維やレーヨン繊維などの繊維材料に、更に別の繊維材料を積層または混合した抄紙、不織布などのシート材でも良い。保水層 1 2 に成分 (a) 繊維材料を含むシートを用いることで、保水層 1 2 に含まれる水の含有量を、保水層 1 2 の最大吸水量の 1 0 ~ 4 5 質量%にすることが容易にでき、好ましい。

[0030] 保水層 1 2 は、さらに成分 (b) 吸水性ポリマーを含んでいても良い。図 1 中では、成分 (a) 繊維材料、及び、成分 (b) 吸水性ポリマーを含むものを保水層 1 2 とした例が示されている。保水層 1 2 に成分 (b) を含む場合、保水層 1 2 の形態は、(i) 成分 (a) 及び成分 (b) が均一に混合された状態で 1 枚シートとしたもの、(i i) 成分 (a) を含む同一の又は異なるシート間に、成分 (b) が配置されたもの (i i i) 成分 (b) を散布してシート状としたものを例示することができる。中でも、発熱層 1 1 の含水量のコントロールを容易に行うことができるため保水層 1 2 に含まれる水の含有量を保水層 1 2 の最大吸水量の 1 0 ~ 4 5 質量%にすることが容易にでき、好ましいものは、(i i) の形態のものである。なお、(i i) の形態の保水層 1

2は、例えば、成分（a）を含むシート上に成分（b）吸水性ポリマーを均一に散布し、その上から 200 g/m^2 の量の水を噴霧した後、更にその上に成分（a）を含む同一の又は異なるシートを積層し、 $100 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、 5 kg/cm^2 の圧力にてプレス乾燥して含水率が5質量%以下になるまで乾燥して製造することが可能である。

[0031] 成分（a）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く、中でもセルロース繊維を用いることが保水層12への水分移動を促し、保水層12に含まれる水の含有量を、保水層12の最大吸水量の10～45質量%にすることが容易にでき、より好ましい。セルロース繊維としては、化学繊維（合成繊維）や天然繊維を用いることができる。

[0032] セルロース繊維のうち化学繊維としては、例えばレーヨンやアセテートを用いることができる。一方、セルロース繊維のうち天然繊維としては、例えば、各種の植物繊維、木材パルプ繊維、非木材パルプ繊維、木綿繊維、麻繊維、麦藁繊維、ヘンプ繊維、ジュート繊維、カボック繊維、やし繊維、いぐさ繊維から選択される1種又は2種以上を用いることができる。これらのセルロース繊維のうち、木材パルプ繊維を用いることが、保水層12に含まれる水の含有量を、保水層12の最大吸水量の10～45質量%にすることが容易にでき好ましい。

[0033] 各種の繊維材料は、その繊維長が0.5～6mmであることが好ましく、さらに0.8～4mmであることが好ましい。なかでも繊維材料は、繊維長が0.5mm以上であることが好ましく、さらには、0.8mm以上であることが好ましい。また、繊維材料は、繊維長が6mm以下であることが好ましく、4mm以下であることがさらに好ましい。

[0034] 保水層12には、親水性繊維に加え、必要に応じて疎水性繊維、中でも熱融着性繊維を配合してもよい。熱融着性繊維の配合量は、保水層12における繊維の全量に対して0.1～10質量%が好ましく、更に0.5～5質量%であることが好ましい。

同様の観点から、熱融着性繊維の配合量は、保水層 12 における繊維の全量に対して 0.1 質量%以上であることが好ましく、中でも、0.5 質量%以上が好ましい。また、熱融着性繊維の配合量は、保水層 12 における繊維の全量に対して 10 質量%以下であることが好ましく、さらには、5 質量%以下であることが好ましい。

[0035] 成分 (b) 吸水性ポリマーとして、上述の繊維材料と同様、自重の 20 倍以上の液体を吸収・保持できる架橋構造を持つ親水性のポリマーを用いることで、保水層 12 に含まれる水の含有量を、保水層 12 の最大吸水量の 10 ~ 45 質量%に維持でき好ましい。成分 (b) の形状としては、球状、塊状、ブドウ房状、繊維状から選択される 1 種又は 2 種以上が挙げられる。成分 (b) の粒径は、1 ~ 1000 μm であることが好ましく、更に 10 ~ 500 μm であることが好ましい。なお、吸水性ポリマー粒子の粒径は動的光散乱法、レーザー回折法等により測定される。

成分 (b) の粒径は、1 μm 以上であることが好ましく、さらには、10 μm 以上であることが好ましい。また、成分 (b) の粒径は、1000 μm 以下であることが好ましく、さらには、500 μm 以下であることが好ましい。

[0036] 成分 (b) の具体例としては、例えば、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から選択される 1 種又は 2 種以上が挙げられる。中でも、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を用いることが、保水層 12 に含まれる水の含有量を、保水層 12 の最大吸水量の 10 ~ 45 質量%に良好に維持でき好ましい。

[0037] 保水層 12 に占める成分 (b) の割合は、乾燥状態で 10 ~ 70 質量%であることが好ましく、更に 20 ~ 65 質量%であることが、保水層 12 への速やかな水分移動を促し、保水層 12 に含まれる水の含有量を、保水層 12

の最大吸水量の10～45質量%に良好に維持でき好ましい。

同様の観点から、保水層12に占める成分(b)の割合は、乾燥状態で10質量%以上であることが好ましく、さらには、20質量%以上であることが好ましく、70質量%以下であることが好ましく、中でも、65質量%以下であることが好ましい。

[0038] 保水層12は、保水層12に含まれる水の含有量を、保水層12の最大吸水量の10～45質量%に容易に調整できる点から、乾燥状態でその坪量が20～200 g/m²であることが好ましく、更に35～150 g/m²であることが好ましく、更に好ましくは50～140 g/m²である。保水層12に含まれる成分(b)の坪量は、保水層12に含まれる水の含有量を、保水層12の最大吸水量の10～45質量%に維持できる点から、乾燥状態で5～150 g/m²であることが好ましく、更に10～100 g/m²であることが好ましく、更に好ましくは30～90 g/m²である。

保水層12は、乾燥状態でその坪量が20 g/m²以上であることが好ましく、さらには、35 g/m²以上であることが好ましく、中でも、50 g/m²以上であることが好ましい。また、保水層12は、乾燥状態でその坪量が200 g/m²以下であることが好ましく、さらには、150 g/m²以下であることが好ましく、中でも、140 g/m²以下であることが好ましい。

保水層12に含まれる成分(b)の坪量は、乾燥状態でその坪量が5 g/m²以上、さらには、10 g/m²以上であることが好ましく、中でも、30 g/m²以上であることが好ましい。また、保水層12は、乾燥状態でその坪量が150 g/m²以下であることが好ましく、さらには、100 g/m²以下、中でも、90 g/m²以下であることが好ましい。

[0039] 保水層12は、図1に示すように発熱層11が保水層12の片面に形成されたものであっても良く、発熱層11が保水層12の両面に形成されたものであっても良い。また、図2で示すように、保水層12が、第一の吸水シート102aと、第二の吸水シート102bとから形成されていてもよい。この場合、発熱体10は、第一の吸水シート102aと第二の吸水シート10

2 b との間に発熱層 1 1 が挟まれた構造、所謂サンドイッチ構造をとることができる。第一の吸水シート 1 0 2 a と第二の吸水シート 1 0 2 b とは、同一の材料からなるものであってもよいし、異なる材料からなるものであってもよい。例えば、第一の吸水シート 1 0 2 a を二層以上の繊維シートを積層したものや、成分 (a) 繊維材料及び成分 (b) 吸水性ポリマーを含むものとし、第二の吸水シート 1 0 2 b を一層の繊維シートから形成すると、保水層 1 2 に含まれる水の含有量を、保水層 1 2 の最大吸水量の 1 0 ~ 4 5 質量%に制御することがより容易となり、且つ、被酸化性金属の酸化反応が良好となるため、好ましい。この場合、第二の吸水シート 1 0 2 b は、発熱層 1 1 の少なくとも一部を覆うものであればよいが、発熱層 1 1 の全面を覆うことが好ましい。

また、保水層 1 2 に含まれる水の含有量が 1 0 ~ 4 5 質量%となる状態で、第一の吸水シート 1 0 2 a および第二の吸水シート 1 0 2 b は、いずれも、通気度が、5 0 0 秒 / 1 0 0 m l 以下であることが好ましい。なお、下限値はたとえば、1 秒 / 1 0 0 m l である。

[0040] 発熱体 1 0 は、さらに、反応促進剤を含むことができる。反応促進剤は、被酸化性金属の酸化反応を持続させる目的で用いられる。また、反応促進剤を用いることにより、酸化反応に伴い被酸化性金属に形成される酸化被膜を破壊して、酸化反応を促進することができる。反応促進剤には、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属の硫酸塩、及び塩化物から選ばれる 1 種又は 2 種以上が挙げられる。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、第 1 塩化鉄、第 2 塩化鉄等の各種塩化物、及び硫酸ナトリウムから選ばれる 1 種又は 2 種以上を用いることが好ましい。

[0041] 発熱体 1 0 中の反応促進剤の含有量は、十分な発熱量が長時間持続する点から被酸化性金属 1 0 0 質量部に対して 2 ~ 1 5 質量部とすることが好ましく、更に好ましくは 3 ~ 1 3 質量部である。

同様の観点から、発熱体 1 0 中の反応促進剤の含有量は、被酸化性金属 1

00質量部に対して2質量部以上であることが好ましく、さらに3質量部以上であることが好ましい。また、発熱体10中の反応促進剤の含有量は、被酸化性金属100質量部に対して15質量部以下、さらには、13質量部以下であることが好ましい。

下であることが好ましい。

[0042] 発熱体10は、さらに、増粘剤を含むことができる。増粘剤には主として

、水分を吸収して稠度を増大させるか、チキソトロピー性を付与する物質を用いることができ、アルギン酸ソーダ等のアルギン酸塩、アラビアゴム、トラガントゴム、ローカストビーンガム、グアーガム、アラビアガム、カラギーナン、寒天、キサンタンガムなどの多糖類系増粘剤；デキストリン、 α

化澱粉、加工用澱粉などの澱粉系増粘剤；カルボキシメチルセルロース、酢酸エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセル

ロース又はヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース誘導体系増粘剤

；ステアリン酸塩などの金属石鹸系増粘剤；ベントナイトなどの鉱物系増粘

剤等から選ばれた1種又は2種以上の混合物を用いることができる。中でも、良好な塗工性能や保水層12に含まれる水の含有量を、保水層12の最大

吸水量の10～45質量%に維持できる点から、多糖類系増粘剤が好ましく、更に、分子量100万以上5000万以下の多糖類系増粘剤が好ましく、

殊更、分子量200万以上4000万以下の多糖類系増粘剤が好ましく、加えて良好な塗工性能や耐塩性を有する観点から、キサンタンガムが好ましい

[0043] 発熱体10中の増粘剤の含有量は、被酸化性金属100質量部に対して、

0.05～5質量部であることが好ましく、更に0.1～4質量部であることが好ましい。この範囲とすることで、被酸化性金属や吸水剤等の固形分を

安定に分散させることができる。また、チキソトロピー性を付与し、塗工性能をさらに向上させることができる。更に、保水層12に含まれる水の含有

量を、保水層12の最大吸水量の10～45質量%に容易に維持でき好ましい。

同様の観点から、増粘剤の含有量は、被酸化性金属100質量部に対して

、0.05質量部以上であることが好ましく、中でも0.1質量部以上であることが好ましい。また、増粘剤の含有量は、被酸化性金属100質量部に對して5質量部以下であることが好ましく、中でも4質量部以下であることが好ましい。

[0044] 発熱体10には、必要に応じて、界面活性剤、薬剤、凝集剤、着色剤、紙力増強剤、増粘剤、pHコントロール剤、嵩高剤等を含むこともできる。

[0045] つづいて、発熱体10の製造方法の一例について説明する。発熱体10は、例えば、被酸化性金属、吸水剤、及び水を含む発熱粉体水分散物を吸水シート102（図2の発熱体10を形成する場合は、吸水シート102a）に塗布して作製することができる。発熱粉体水分散物は、前述した成分を全て一度に混合することで調製されても良いが、予め、増粘剤を水に溶解したものに反応促進剤を溶解して水溶液を準備し、次に被酸化性金属と吸水剤とをブレ混合したものを水溶液と混合しても良い。

[0046] 反応促進剤は、発熱粉体水分散物中の他の成分と同時に混合しても良いが、発熱粉体水分散物を塗工した後に別途水等に溶解させた反応促進剤を浸透、噴霧又は滴下等により添加しても良いし、反応促進剤の粉末を散布しても良い。

[0047] 吸水シート102（図2の発熱体10を形成する場合は、吸水シート102a）の少なくとも一方の面に、上述の発熱粉体水分散物が塗布されると、吸水シート102に発熱粉体水分散物中の水の少なくとも一部が吸収され、吸水シート102（図2の発熱体10を形成する場合は、吸水シート102a）上に発熱層11が形成される。すなわち、発熱層11は、保水シート102（図2の発熱体10を形成する場合は、吸水シート102a、102b）に吸収されなかった残余の成分から構成される。発熱層11は、保水層12上に存在していてもよいし、図1で示すように発熱層11の下部が保水層102に少なくとも一部埋没していてもよい。また、発熱層11は、保水層12の一方の面に設けられてもよいし、両面に設けられていてもよい。図1には、保水層12の片面に発熱層11が設けられている例を示す。

- [0048] 図3は、この製造方法をより具体的に説明する図である。まず、塗工槽301に、被酸化性金属、吸水剤、水を含む発熱粉体水分散物302を用意する。発熱粉体水分散物302は、攪拌器303により攪拌して、被酸化性金属、及び、吸水剤等、水に不溶な成分をより均一に分散させてもよい。発熱粉体水分散物302は、前述した成分を全て一度に混合することで調製されても良いが、予め、増粘剤を水に溶解したものに反応促進剤を溶解して水溶液を準備し、次に被酸化性金属と吸水剤とをプレ混合したものを水溶液と混合しても良い。
- [0049] ついで、ポンプ304により発熱粉体水分散物302をダイヘッド305までくみ上げる。くみ上げた発熱粉体水分散物302は、ダイヘッド305を用いて、加圧して押し出しながら吸水シート102に塗工する。このとき、発熱粉体水分散物302の塗工坪量は、 $160 \sim 4,800 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $320 \sim 2,200 \text{ g/m}^2$ とすることがより好ましい。
- [0050] なお、図3では、ダイコーティングによる塗工を例示したが、塗工方法は、これに限定されず、例えば、ロール塗布、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を用いることもできる。
- [0051] 発熱粉体水分散物302の塗工後に、発熱体10の発熱層11が形成されていない面から吸引を行ってもよい。こうすることで、保水層12と発熱層11との一体性を増加させることができより好ましい。このとき、吸引する場合の吸引力は、 $100 \sim 10,000 \text{ Pa}$ であることが好ましく、更に $500 \sim 5,000 \text{ Pa}$ 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て測定することができる。
- [0052] 以上の操作により、発熱層11と保水層12とを備える連続長尺物が得られるので、これを任意の大きさに裁断することで、発熱体10が形成される。
- [0053] なお、上述の方法においては、製造過程での被酸化性金属の酸化を抑制するために、必要に応じて非酸化性雰囲気を保つ手段を用いても良い。
- [0054] 図4は、図2で示す発熱体10を備えた温熱具の一例を示す模式的な断面

図である。図示するように、この温熱具 100 は、第 1 の吸水シート 102 a と第 2 の吸水シート 102 b との間に発熱層 11 が挟まれたサンドイッチ構造を有する発熱体 10 と、少なくとも一部に通気性を有し、発熱体 10 を収容する袋体 20 とを備える。

[0055] より具体的には、この温熱具 100 は、発熱層 11 と、保水層 12 とを有する発熱体 10 を、少なくとも一部に通気性を有する袋体 20 に入れて袋体 20 の周囲が接合され密封された構造をとる。温熱具 100 では、発熱層 11 が保水層 12 の間に挟まれているため、袋体 20 に発熱層 11 が付着するのを防止することができる。

[0056] 袋体 20 は、好ましくは、第 1 の袋体シート 20 a と第 2 の袋体シート 20 b とから構成される。

[0057] 第 1 の袋体シート 20 a と第 2 の袋体シート 20 b とは、発熱体 10 の周縁から外方に延出する延出域をそれぞれ有し、各延出域において接合されていることが好ましい。この接合は周縁において連続した気密の接合であることが好ましい。第 1 の袋体シート 20 a と第 2 の袋体シート 20 b との接合によって形成された袋体 20 は、その内部に発熱体 10 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 10 が収容されている。発熱体 10 は、袋体 20 に対して固定された状態であってもよいし、固定されていない状態であってもよい。

[0058] 第 1 の袋体シート 20 a は、その一部又は全部が通気性を有している。第 1 の袋体シート 20 a の通気度 (JIS P 8117) は、1,000~50,000 秒/100 m¹ が好ましく、2,000~35,000 秒/100 m¹ がより好ましく、5,000~20,000 秒/100 m¹ が更に好ましい。

このような通気度を有する第 1 の袋体シート 20 a としては、例えば透湿性は有するが透水性を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。具体的には、ポリエチレンに炭酸カルシウム等を含有させ延伸したフィルムを用いることができる。かかる多孔性シートを用いる場合には、

多孔性シートの外面にニールパンチ不織布、エアスルー不織布、及び、スパンボンド不織布から選択される１種又は２種以上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の袋体シート２０ａの風合いを高めてもよい。第１の袋体シート２０ａは、その一部又は全部が通気性を有する通気性シートであってもよいし、通気性を有しない非通気性シートであってもよいが、第２の袋体シート２０ｂよりも通気性の高いシート（即ち通気度の低いシート）であることが好ましい。

なお、第１の袋体シート２０ａの通気度（ＪＩＳ Ｐ ８１１７）は、５０，０００秒／１００ｍｍ以下であることが好ましく、さらには、３５，０００秒／１００ｍｍ以下、中でも、２０，０００秒／１００ｍｍ以下であることが好ましい。また、第１の袋体シート２０ａの通気度（ＪＩＳ Ｐ ８１１７）は、１，０００秒／１００ｍｍ以上であることが好ましく、さらには、２，０００秒／１００ｍｍ以上、中でも、５，０００秒／１００ｍｍ以上であることが好ましい。

[0059] 第２の袋体シート２０ｂは、その一部又は全部が通気性を有する通気性シートであってもよいし、通気性を有しない非通気性シートであってもよいが、第１の袋体シート２０ａよりも通気性の低いシート（即ち通気度の高いシート）であることが好ましい。

[0060] 第２の袋体シート２０ｂを非通気性シートとする場合、一層又は多層の合成樹脂製のフィルムや、該一層又は多層の合成樹脂製のフィルムの外面にニールパンチ不織布、エアスルー不織布、及びスパンボンド不織布から選択される１種又は２種以上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の袋体シート２０ｂの風合いを高めてもよい。具体的には、ポリエチレンフィルムとポリエチレンテレフタレートフィルムからなる２層フィルム、ポリエチレンフィルムと不織布とからなるラミネートフィルム、ポリエチレンフィルムとパルプシートからなるラミネートフィルムなどが用いられるが、ポリエチレンフィルムとパルプシートからなるラミネートフィルムが殊更に好ましい。

[0061] 第2の袋体シート20bが通気性シートである場合には、第1の袋体シート20aと同一のものをを用いてもよいし、異なるものをを用いてもよい。異なるものをを用いる場合、第2の袋体シート20bの通気性は、第1の袋体シート20aの通気性よりも低いことを条件として、第2の袋体シート20bの通気度は、5,000～150,000秒/100mlが好ましく、8,000～100,000秒/100mlがより好ましい。

第2の袋体シート20bの通気度(JIS P8117)は、150,000秒/100ml以下であることが好ましく、さらには、100,000秒/100ml以下であることが好ましい。また、第2の袋体シート20bの通気度(JIS P8117)は、5,000秒/100ml以上であることが好ましく、さらには、8000秒/100ml以上であることが好ましい。

なかでも、第1の袋体シート20aの通気度を5,000～20,000秒/100mlとし、第2の袋体シート20bの通気度を15,000～80,000秒/100mlとすると、殊更に好ましい。このような通気度とすることで、被酸化性金属の酸化反応が良好となる上、第1の袋体シート20a側から多量の水蒸気を発生することを可能とし得る。

第一の吸水シート102aが第1の袋体シート側20a、第二の吸水シート102bが第2の袋体シート側20bとなるよう、それぞれ入れて、周縁部を密閉シールすると、被酸化性金属の酸化反応が良好となる上、第1の袋体シート20a側から多量の水蒸気を発生することを可能とし得るため、好ましい。

なお、保水層12が発熱層11の片面のみに形成されている場合、例えば、第一の吸水シート102aのみ用いて第二の吸水シート102bを用いない場合、発熱層が第2の袋体シート20bに直接接触してしまう可能性があるため、第2の袋体シート20bの通気性が発熱層の付着により変化してしまう可能性を回避するため、第2の袋体シート20bを非通気性シートとすることが好ましい。

[0062] 袋体20に收容されている発熱体10は、1枚でもよく、複数枚を積層させた多層状態で收容してもよい。

[0063] 袋体20は、前述のとおり、その風合いを高めるため各種の繊維シートをラミネートしても良いが、さらに通気性を有する外装体（図示せず）に收容されることで、その風合いや使用性を高めてもよい。外装体は、好ましくは、第1の外装シートと第2の外装シートとから構成され、第1の外装シートにより袋体20の一方の面を覆い、第2の外装シートにより袋体20の他方の面を覆って、袋体20の周縁から外方に延出する延出域において、第1の外装シートと第2の外装シートとが接合され、好ましくは密閉接合されることによって形成されていることが好ましい。これにより、外装体の内部には、袋体20を收容するための空間が形成され、この空間内に袋体20で包囲された発熱体10を收容することができる。袋体20は、外装体に対して固定された状態であってもよいし、非固定状態であってもよい。

[0064] 外装体シート、すなわち、第1の外装シート及び第2の外装シートの通気性は、第1の袋体シート20aの通気性よりも高いことを条件として、3000秒/100ml以下が好ましく、1~100秒/100mlがより好ましい。このような通気度とすることで、被酸化性金属の酸化反応が良好となる上、多量の水蒸気を発生することを可能とし得る。

[0065] 外装体を構成する第1、第2の外装シートは、通気性を有していれば、例えば、不織布を始めとする各種の繊維シート等、種類は特に限定されないが、例えば、ニードルパンチ不織布、エアスルー不織布、スパンボンド不織布から選択される1種又は2種以上を用いることができる。

[0066] 温熱具100は、袋体20が通気性を有し、外装体も通気性を有することにより、被酸化性金属の酸化反応とともに水蒸気の発生が可能な蒸気温熱具とすることができる。

[0067] 温熱具100は、外装体の外面、例えば、外装体を構成する第1の外装シート又は第2の外装シートの表面に、粘着剤が塗工されて形成された粘着層（図示せず）を有していてもよい。粘着層は、温熱具100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じ物を用いることができる。

[0068] 温熱具 100 は、使用直前まで酸素バリア性を有する包装袋（図示せず）内に密封收容されることが好ましい。

[0069] 温熱具 100 は、人体に直接適用されるか、又は衣類に装着されて、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、目の周囲、腰、肘、膝、大腿、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、温熱具 100 が水蒸気を発生するタイプの温熱具である場合は、加温とともに水蒸気を適用することも可能である。

[0070] なお、上記の発熱体 10 は、図 4 に示す以外の他の構成の温熱具や、他の用途に用いることもできる。

[0071] 以上、図面を参照して本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

[0072] 上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の組成物、製造方法、或いは用途を開示する。

[0073] <1>被酸化性金属、吸水剤及び水を含有する発熱層と、吸水シートから形成される保水層と、が積層されてなり、前記吸水剤の含有量が、被酸化性金属 100 質量部に対して、0.3～20 質量部であり、前記発熱層において、前記吸水剤の含有量に対する水の含有量の質量比（水／吸水剤）が、0.8～1.3 であり、前記保水層に含まれる水の含有量が、前記保水層の最大吸水量の 10～45 質量％である、発熱体。

<2>前記吸水剤は炭素成分を含み、前記炭素成分の含有量が、前記吸水剤の質量に対して、90 質量％以上である、<1>に記載の発熱体。

<3>前記吸水剤が炭素成分を含有し、前記炭素成分の平均粒径が 10～200 μm である、<1>又は<2>に記載の発熱体。

<4>前記発熱層が更に増粘剤を含む、<1>乃至<3>いずれか 1 項に記載の発

熱体。

<5>前記保水層の通気度が、最大吸水量の10～45質量%の水を吸収した状態で500秒/100ml以下である、<1>乃至<4>いずれか1項に記載の発熱体。

<6>前記保水層は、第一の吸水シートと、第二の吸水シートとから形成されており、

前記発熱層が前記第一の吸水シートと前記第二の吸水シートとの間に挟まれている、前記<1>乃至<5>いずれか1項に記載の発熱体。

<7><1>乃至<6>いずれか1項に記載の発熱体と、少なくとも一部に通気性を有し、前記発熱体を収容する袋体と、を備える温熱具。

<8>被酸化性金属の酸化とともに水蒸気を発生するものである、<7>に記載の温熱具。

<9>前記発熱層が増粘剤を含み、増粘剤の含有量が被酸化性金属100質量部に対して0.05～5質量部である<1>乃至<6>のいずれかに記載の発熱体。

<10>前記発熱層が増粘剤を含み、前記増粘剤が分子量100万以上5000万以下の多糖類系増粘剤を含む<1>乃至<6>いずれか、あるいは<9>に記載の発熱体。

<11>被酸化性金属の平均粒径が10～200 μ mである<1>乃至<6>のいずれか、あるいは<9>または<10>に記載の発熱体。

<12>被酸化性金属の含有量が100～3000g/m²である<1>乃至<6>のいずれか、あるいは<9>乃至<11>のいずれかに記載の発熱体。

<13>吸水剤の含有量が被酸化性金属100質量部に対して3～13質量部である<1>乃至<6>のいずれか、あるいは<9>乃至<12>のいずれかに記載の発熱体。

<14>炭素成分の平均粒径が12～100 μ mである<1>乃至<6>のいずれか、あるいは<9>乃至<13>のいずれかに記載の発熱体。

<15>吸水剤の含有量が4～290g/m²である<1>乃至<6>のいずれか、あるいは<9>乃至<14>のいずれかに記載の発熱体。

<1 6>炭素成分の含有量が吸水剤の質量に対して98質量%以上である<1>乃至<6>のいずれか、あるいは<9>乃至<1 5>のいずれかに記載の発熱体。

<1 7>吸水剤中、吸水性ポリマーの含有量は10質量%以下である<1>乃至<6>のいずれか、あるいは<9>乃至<1 6>のいずれかに記載の発熱体。

<1 8>発熱層において質量比（水／吸水剤）が1.5～10である<1>乃至<6>のいずれか、あるいは<9>乃至<1 7>のいずれかに記載の発熱体。

<1 9>保水層に含まれる水の含有量が保水層の最大吸水量の13～30質量%である<1>乃至<6>のいずれか、あるいは<9>乃至<1 8>のいずれかに記載の発熱体。

<2 0>保水層の通気度が最大吸水量の10～45質量%の水を吸収した状態で1～300秒/100mlである<1>乃至<6>のいずれか、あるいは<9>乃至<1 9>のいずれかに記載の発熱体。

<2 1>保水層が繊維材料を含有し、その繊維長が0.5～6mmである<1>乃至<6>のいずれか、あるいは<9>乃至<2 0>のいずれかに記載の発熱体。

<2 2>保水層は熱融着性繊維が配合されており、熱融着性繊維の配合量は保水層における繊維の全量に対して0.1～10質量%である<1>乃至<6>のいずれか、あるいは<9>乃至<2 1>のいずれかに記載の発熱体。

<2 3>保水層が吸水性ポリマーを含有し、吸水性ポリマーの粒径が1～1000 μ mである<1>乃至<6>のいずれか、あるいは<9>乃至<2 2>のいずれかに記載の発熱体。

<2 4>保水層に占める吸水性ポリマーの割合は、乾燥状態で10～70質量%である<1>乃至<6>のいずれか、あるいは<9>乃至<2 3>のいずれかに記載の発熱体。

<2 5>保水層は乾燥状態でその坪量が20～200 g/m²である<1>乃至<6>のいずれか、あるいは<9>乃至<2 4>のいずれかに記載の発熱体。

<2 6>発熱体はさらに反応促進剤を含み、該反応促進剤の含有量は被酸化性金属100質量部に対して2～15質量部である<1>乃至<6>のいずれか、あるいは<9>乃至<2 5>のいずれかに記載の発熱体。

<27><1>乃至<6>のいずれか、あるいは<9>乃至<26>のいずれかに記載の発熱体と、

この発熱体を収容する袋体を備え、

袋体が第1の袋体シートと第2の袋体シートとから構成され、第1の袋体シートの通気度が1000～50000秒/100mlであり、第2の袋体シートの通気度が第1の袋体シートの通気度と同じ又は異なり、異なる場合は第1の袋体シートの通気性よりも低いことを条件として5000～150000秒/100mlである温熱具。
<28>袋体がさらに通気性を有する外装体に収容されている<27>に記載の温熱具。

<29>外装体が第1の外装シートと第2の外装シートとから構成され、その通気性は第1の袋体シートの通気性よりも高いことを条件として3000秒/100ml以下である<28>に記載の温熱具。

<30>外装体の外面に粘着層を有している<28>または<29>に記載の温熱具。

実施例

[0074] 実施例1～3、比較例3

図4で示す構造の温熱具を以下のように作製した。

〔発熱粉体水分散物の調製〕

表1で示す組成比で、被酸化性金属、吸水剤、水、反応促進剤、及び増粘剤を用意し、次の手順で調整した。増粘剤を水に溶解し、次いで反応促進剤を溶解して水溶液を用意した。一方で被酸化性金属、吸水剤をプレ混合した粉体を用意し、水溶液にプレ混合粉体を入れ、ディスクタービン型攪拌羽根で150rpm、10分間攪拌してスラリー状の発熱粉体水分散物を得た。

なお、被酸化性金属、吸水剤、水、反応促進剤、及び増粘剤の種類、製品名及び製造元は以下のとおりである。

被酸化性金属：鉄粉（鉄粉RKH、DOWA I P C R E A T I O N（株）製）平均粒径45μm

吸水剤：活性炭（カルボラフィン、日本エンバイロケミカルズ（株）製）平

均粒径 $40\mu\text{m}$

水：水道水

反応促進剤：塩化ナトリウム（局方塩化ナトリウム、大塚化学（株）製）

増粘剤：キサンタンガム（エコーガムBT、DSP五協フーズ&ケミカル（株）製）分子量2,000,000

[0075] [発熱体の調製]

第一の吸水シートとして、木材パルプ製の紙（坪量 $20\text{g}/\text{m}^2$ 、伊野紙株式会社製）と吸水性ポリマー（球状、平均粒子径 $300\mu\text{m}$ 、アクアリック

CA、株式会社日本触媒製、坪量 $30\text{g}/\text{m}^2$ ）と木材パルプ製の紙（坪量 $30\text{g}/\text{m}^2$ 、伊野紙株式会社製）を積層して一体化したポリマーシート（最大

吸水量の $10\sim 45$ 質量%の水を吸収した状態での通気度 $2\text{秒}/100\text{ml}$

）を用い、第二の吸水シートとして、木材パルプ製の紙（坪量 $50\text{g}/\text{m}^2$ ）、伊野紙株式会社製）を用いた。第一の吸水シートとして用いるポリマーシートを用意し、前述のとおり調製した発熱粉体水分散物を 25cm^2 （ $5\text{cm}\times 5\text{cm}$ ）の第一の吸水シートの表面に厚み略 3mm でそれぞれ塗工し、

$5\text{cm}\times 5\text{cm}$ ）の第一の吸水シートの表面に厚み略 3mm でそれぞれ塗工し、

第二の吸水シート 25cm^2 （ $5\text{cm}\times 5\text{cm}$ ）で塗工面を被覆し、表1で示すように発熱組成物の含有量が異なる発熱体I及び発熱体IIをそれぞれ作製した。

[0076] [温熱具の調製]

通気性を有する袋体（ $6.5\text{cm}\times 6.5\text{cm}$ ：第1の袋体シートの通気度 $5,000\text{秒}/100\text{ml}$ 、第2の袋体シートの通気度 $20,000\text{秒}/100\text{ml}$ ）に実施例1～3、比較例3の発熱体を、第一の吸水シートが第1の袋体シート側、第二の吸水シートが第2の袋体シート側となるよう、それぞれ入れて、周縁部を密閉シールした。さらにエアスルー不織布（通気度 $1\text{秒}/100\text{ml}$ 、 $30\text{g}/\text{m}^2$ ）で作った外装袋（ $7.5\text{cm}\times 7.5\text{cm}$ ）において、片面周辺部に粘着剤を幅 $1\text{cm}\times$ 長さ 4cm 、 $100\text{g}/\text{m}^2$ で塗工して剥離紙をかぶせたものを用意し、その外装袋の中に、発熱体を袋体に収容されたものを入れて、周縁部を密閉シールしたものを温熱具とした。

温熱具は、後述する評価を実施するまで、酸素遮断袋に入れた。なお、表1中、発熱体Ⅰから得られた温熱具を温熱具Ⅰとし、発熱体Ⅱから得られた温熱具を温熱具Ⅱとして示した。なお、一連の作業は窒素気流下でおこなった。

[0077] 比較例1、2

発熱体として、以下に示すように調製した発熱粉体を用いた以外は、実施例1～3と同様にして温熱具を作製した。

〔発熱粉体の調製〕

表1で示す組成比で、被酸化性金属、吸水剤、水、及び反応促進剤、を混合して発熱組成物を調製した。具体的には、鉄粉と活性炭をプレ混合したものに、食塩水を添加して10分間攪拌して発熱組成物を調製した。なお、一連の作業は窒素気流下でおこなった。

[0078] 比較例4

発熱体として、以下に示すように調製した抄紙発熱体を用いた以外は、実施例1～3と同様にして温熱具を作製した。

〔抄紙発熱体の調製〕

被酸化性金属：鉄粉（同和鉄粉鋳業（株）製、商品名「RKH」）、83質量%

木質パルプ：パルプ繊維（NBKP、製造者：フレッチャー チャレンジ カナダ、商品名「Mackenzi」、CSF200ml）、8質量%

吸水剤：活性炭（平均粒径40 μ m、カルボラフィン、日本エンバイロケミカルズ（株）製）、9質量%

上記原料組成物100質量部に対し、凝集剤：カルボキシメチルセルロースナトリウム（第一工業薬品（株）製、商品名「セロゲン WS-C」）0.2重量部、及びポリアミドエピクロロヒドリン樹脂（日本PMC（株）製、商品名「WS552」）0.3質量部

水：工業用水、固形分濃度0.3質量%となるまで添加

<抄紙条件>

上記原料組成物を用い、傾斜型短網抄紙機によって、抄紙して湿潤状態の成形シートを作製した。

〈乾燥条件〉

フェルトで挟持して加圧脱水し、そのまま120℃の加熱ロール間に通し、含水率が5質量%以下になるまで乾燥した。そして、坪量450 g/m²、厚さ0.25 mmの抄造シート（発熱中間シート）を得た。

〈電解液添加条件〉

乾燥した抄造シート（発熱中間シート）に下記電解液を塗布することによって該電解液を発熱中間シート100質量部に対して42質量部添加して抄紙発熱体を得た。

〈電解液〉

電解質：精製塩（NaCl）

水：工業用水

電解液濃度：5質量%

[0079] 〔評価〕

実施例1～3及び比較例1～4の発熱体、及び、これを備えた温熱具について、以下のように評価した。評価結果は、表1に示した。

1. 水分量測定

実施例1～3、及び、比較例3の発熱体についての発熱層の水分率及び水分量、保水層の水分量、保水層の最大吸水量は、以下のように測定した。

〈1〉発熱層の水分率（ R_{H_2O} ）及び水分量（ W_{11} ）

保水層上に形成された発熱層を2 g採取して、水分計（ケット水分計 FD-240、（株）ケット科学研究所製）を用い、120℃、15分加熱乾燥したとき、放出された水分量を測定して、発熱層の水分率 R_{H_2O} を測定した。発熱層の水分量は、下記式（2）にて算出した。

・ 発熱層の水分率（ R_{H_2O} ）＝放出された水分量／検体量（2 g）・・・（式1）

・ 発熱層の水分量（ W_{11} ）

＝発熱組成物の含有量×発熱組成物の固形分率（水を除く組成比の合計値／組成比の合計値）×測定した水分率 R_{H_2O} ／（1－測定した水分率 R_{H_2O} ）（式2）

＜2＞保水層の水分量（ W_{12} ）

保水層の水分量は、下記式（3）にて算出した。

・ 保水層の水分量（ W_{12} ）

＝発熱組成物の含有量×発熱組成物の水分率（水の組成比／組成比の合計値）－（＜1＞発熱層の水分量）・・・（式3）

＜3＞保水層の最大吸水量（ W_{max} ）

保水層の最大吸水量（ W_{max} ）は下記のとおり、JIS L 1906の記載の測定方法で測定した。

発熱粉体水分散物を塗工する前の第一吸水シート（木材パルプ製の紙（坪量 20 g/m^2 、伊野紙株式会社製）／吸水性ポリマー（アクアリックCA、株式会社日本触媒製、坪量 30 g/m^2 ）／木材パルプ製の紙（坪量 30 g/m^2 、伊野紙株式会社製）、厚み 0.5 mm ）、及び、第二吸水シート（木材パルプ製の紙（坪量 50 g/m^2 ））を 25 cm^2 のサイズにカットした質量（ W_0 ）を測定した後、5質量％塩化ナトリウム水溶液に5分間浸漬した。ピンセットで取り出して、1分間空気中に吊り下げ放置して抱えきれない水分をしたたり落とした後、質量（ W_1 ）を測定し、下記の式より最大吸水量（ W_{max} ）を算出した。

$$W_{max} = W_1 - W_0$$

その結果、実施例における保水層（第一の吸水シート＋第二の吸水シート）の最大吸水量（ W_{max} ）は、 $2.62\text{ g/}25\text{ cm}^2$ であった。

[0080] 2. 発熱測定

JIS S 4100に準拠した測定機を用いて、温熱具の第1の袋体シート側を測定面に貼り付けて、発熱測定を行った。具体的には、最高温度（℃）について評価した。

[0081]

[表1]

[0082] 実施例 1 ～ 3 の発熱体は、発熱組成物の含有量の変化によらず、最高温度はほぼ一定に保たれ良好な発熱特性が得られたが、比較例 1 ～ 4 の発熱体については、発熱組成物の含有量の増加（I（3 g）⇒II（4 g））に伴い異常発熱（最高温度の上昇）が見られた。

実施例 1 ～ 3 の発熱体においては、発熱組成物の含有量、中でも、被酸化性金属量のぶれによらず、過度な発熱が起こりにくいので、製造安定性に優れた発熱体であるといえる。

これに対し、比較例 1 ～ 4 の発熱体については、発熱組成物の含有量の増加に伴い過度な温度上昇が見られ、製造安定性が良好ではなかった。

[0083] 図 5 には、実施例 1 ～ 3 の温熱具について、発熱体中の発熱組成物の含有量と、最高温度（℃）との関係を示す。図 6 には、比較例 1、2、4 の温熱具について、発熱体中の発熱組成物の含有量と、最高温度（℃）との関係を示す。図 6（a）が比較例 1、2 の温熱具の評価結果であり、図 6（b）が比較例 4 の温熱具の評価結果である。実施例 1 ～ 3 の温熱具では、発熱体中の発熱組成物の含有量が変化しても、最高温度に大きな変化が見られないが、比較例 1、2、4 の温熱具では、発熱体中の発熱組成物の含有量が増えるにつれ、最高温度が上昇した。

請求の範囲

- [請求項1] 被酸化性金属、吸水剤及び水を含有する発熱層と、
吸水シートから形成される保水層と、
が積層されてなり、
前記吸水剤の含有量が、被酸化性金属 100 質量部に対して、0.3～20 質量部であり、
前記発熱層において、前記吸水剤の含有量に対する水の含有量の質量比（水／吸水剤）が、0.8～1.3 であり、
前記保水層に含まれる水の含有量が、前記保水層の最大吸水量の 10～45 質量％である、発熱体。
- [請求項2] 前記吸水剤は炭素成分を含み、前記炭素成分の含有量が、前記吸水剤の質量に対して、90 質量％以上である、請求項 1 に記載の発熱体。
- [請求項3] 前記吸水剤が炭素成分を含有し、前記炭素成分の平均粒径が 10～200 μm である、請求項 1 又は 2 に記載の発熱体。
- [請求項4] 前記発熱層が更に増粘剤を含む、請求項 1 乃至 3 いずれか 1 項に記載の発熱体。
- [請求項5] 前記保水層の通気度が、最大吸水量の 10～45 質量％の水を吸収した状態で 500 秒／100 ml 以下である、請求項 1 乃至 4 いずれか 1 項に記載の発熱体。
- [請求項6] 前記保水層は、第一の吸水シートと、第二の吸水シートとから形成されており、
前記発熱層が前記第一の吸水シートと前記第二の吸水シートとの間に挟まれている、請求項 1 乃至 5 いずれか 1 項に記載の発熱体。
- [請求項7] 請求項 1 乃至 6 いずれか 1 項に記載の発熱体と、
少なくとも一部に通気性を有し、前記発熱体を収容する袋体と、
を備える温熱具。
- [請求項8] 被酸化性金属の酸化とともに水蒸気を発生するものである、請求項

7 に記載の温熱具。

[請求項9] 前記発熱層が増粘剤を含み、
 増粘剤の含有量が被酸化性金属 100 質量部に対して 0.05 ～ 5
質量部である請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の発熱体。

[請求項10] 前記発熱層が増粘剤を含み、
 前記増粘剤が分子量 100 万以上 5000 万以下の多糖類系増粘剤
を含む請求項 1 乃至 6、請求項 9 のいずれかに記載の発熱体。