



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0045029
(43) 공개일자 2023년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61F 7/03 (2006.01) B65D 81/26 (2006.01)
(52) CPC특허분류
A61F 7/03 (2013.01)
B65D 81/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7006346
(22) 출원일자(국제) 2021년08월02일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년02월22일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/028647
(87) 국제공개번호 WO 2022/034827
국제공개일자 2022년02월17일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-135953 2020년08월11일 일본(JP)

(71) 출원인
페릭가부시키가이샤
일본국 도쿄도 츄오쿠 츠키지 3초메 12반 3고
(72) 발명자
미야시타 히로카즈
일본국 도쿄도 츄오쿠 츠키지 3초메 12반 3고,
씨/오 페릭가부시키가이샤
이케자와 마사요시
일본국 도쿄도 츄오쿠 츠키지 3초메 12반 3고,
씨/오 페릭가부시키가이샤
미야시타 에이지
일본국 도쿄도 츄오쿠 츠키지 3초메 12반 3고,
씨/오 페릭가부시키가이샤
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 10 항

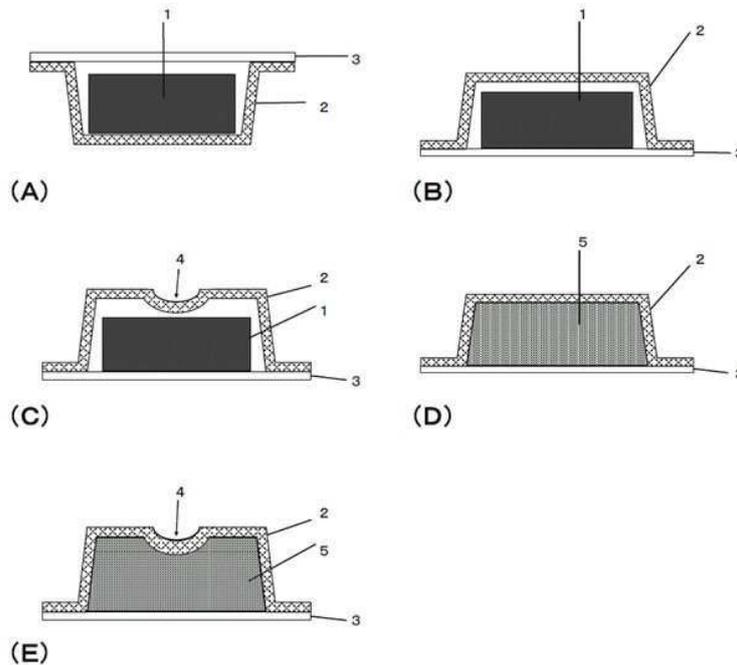
(54) 발명의 명칭 **발열체의 제조방법 및 발열체**

(57) 요약

제조 중 또는 외봉에의 밀봉 전에 일어나는 발열 조성물 또는 발열체의 발열 개시를 지연시키거나 일어나지 않도록 하고, 발열 성능이 좋은 제품을 제조 속도를 떨어뜨리지 않고 효율적으로 제조하는 방법을 제공한다. 백 또는 용기 내에서의 발열 조성물의 편향 또는 발열 조성물이 충전되지 않는 부분의 발생을 회피할 수 있는 제조방법을

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



제공한다.

본 발명의 일 형태는 공기 중의 산소와 반응하여 발열하는 발열 조성물을 포함하는 발열체의 제조방법으로서, 상기 발열 조성물의 비수용성 성분을 포함하는 혼합물로 이루어지는 발열 조성물 전구체를 적어도 일부가 투수성 포장재로 이루어지는 통기성의 봉지 또는 용기에 봉입하는 단계, 및 상기 발열 조성물 전구체에, 상기 투수성 포장재에 접하는 분출구로부터 상기 투수성 포장재를 통해 상기 발열 조성물의 액체 성분을 주입하는 단계를 포함하는 방법.

명세서

청구범위

청구항 1

공기 중의 산소와 반응하여 발열하는 발열 조성물을 포함하는 발열체의 제조방법으로서, 상기 발열 조성물의 비수용성 성분을 포함하는 혼합물로 이루어지는 발열 조성물 전구체를, 적어도 일부가 투수성 포장재로 이루어지는 통기성의 봉지 또는 용기에 봉입하는 단계, 및

상기 발열 조성물 전구체에, 상기 투수성 포장재에 접하는 분출구로부터 상기 투수성 포장재를 통해 상기 발열 조성물의 액체 성분을 주입하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 비수용성 성분이 피산화 금속분말, 활성탄 및 팽윤제를 포함하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 액체 성분이 물 또는 염 또는 하나 이상의 수용성 성분을 포함하는 수용액인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 투수성 포장재가 내수압 30KPa 이하의 포장재 인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 발열 조성물 전구체가 결합제를 더 포함하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 발열 조성물 전구체는 상기 액체 성분 주입 전의 부피와 비교하여, 상기 액체 성분을 주입한 후, 1.1 배 내지 4 배의 부피로 팽창하는 전구체 인 것을 특징으로 하는 전구체 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 발열 조성물 전구체가 성형된 고체 형태인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 투수성 포장재가 부직포 또는 부직포를 포함하는 방법.

청구항 9

공기 중의 산소와 반응하여 발열하는 발열 조성물을 포함하는 발열체의 제조방법으로서, 상기 발열 조성물의 비수용성 성분을 포함하는 혼합물로 이루어지는 발열 조성물 전구체를, 적어도 일부가 투수성 포장재로 이루어지는 통기성의 봉투 또는 용기에 봉입하는 단계,

상기 발열 조성물 전구체에 상기 투수성 포장재에 접하는 분출구로부터 상기 투수성 포장재를 통해 상기 발열 조성물의 액체 성분을 주입하는 단계, 및

상기 액체 성분을 주입하는 단계 후에, 얻어진 발열체를 산소를 차단하는 기밀성 외봉에 봉입하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

공기 중의 산소와 반응하여 발열하는 발열 조성물과, 상기 발열 조성물이 봉입된 적어도 일부가 투수성 포장재로 이루어지는 통기성의 백 또는 용기를 포함하는 발열체로서,

상기 발열 조성물의 비수용성 성분을 포함하는 혼합물로 이루어지는 발열 조성물 전구체가 상기 백 또는 용기에 봉입된 후에,

상기 발열 조성물 전구체에 상기 투수성 포장재를 통해 상기 발열 조성물의 액체 성분을 주입함으로써 제조된 것을 특징으로 하는 발열체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산소와 반응하여 발열하는 발열 조성물을 포함하는 화학 회로(핫팩), 온습포 구조물, 뜸구 등의 발열체의 제조방법, 및 발열체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 공기 중의 산소와 반응하여 발열하는 발열 조성물을 사용한 발열체는 온습포나 경락 자극용 온열구와 같은 의료 기기에 있어서, 혹은 일회용 핫팩과 같은 일용품 등에 있어서 널리 사용되고 있다.

[0003] 이러한 열기구에 사용되는 발열체의 발열 조성물은 일반적으로 철, 염류, 활성탄, 물 및 필요에 따라 다른 추가 성분을 포함한다. 발열 조성물의 제조시, 철분 등의 미세한 분체의 원료는 날아오르기 쉽고 취급하기 어렵고, 분진에 의한 위험이 생기기 쉽다. 따라서 물 또는 염류 수용액이 초기 단계에서 다른 원료에 첨가된다. 전형적인 예로서, 일회용 핫팩과 같은 제품은 미리 철분, 활성탄 등의 분말에 염수를 혼합하여 발열 조성물 원료의 혼합물을 제조하고, 이 혼합물을 통기성을 갖는 백에 충전하여 발열체를 제조하고, 마지막으로 이것을 산소를 차단하는 기밀성 외봉에 밀봉함으로써 제조된다.

[0004] 하지만, 철분 등의 성분에 물을 첨가하면, 산소의 존재하에서는 발열 반응(철의 산화 반응)이 즉시 개시된다. 따라서, 이 제조방법의 경우, 외부 백에 밀봉되기 전에 발열 성능이 저하된다. 이것은 뜸구로서 사용하는 발열체와 같이, 사용하는 발열 조성물의 양이 소량인 경우에 특히 현저하다. 또한, 통기성이 높은 포장재가 사용되는 발열체(예를 들면 신발용 일회용 핫팩, 뜸구 등)를 이 방법으로 제조하는 경우, 제조된 발열체를 외봉에 봉입할 때까지의 반송 공정에 있어서 물이 포장재에서 스며 나거나 수증기가 나오고 외부 봉지 봉입 후에 결로가 될 수 있다. 이러한 단점을 개선하는 관점에서, 가능한 한, 후의 공정에서 물을 첨가하는 것이 바람직하다.

[0005] 발열체를 제조하는 방법으로서 철분, 활성탄, 보수제 등의 비수용성 성분과 소량의 물만을 미리 혼합하고, 필요량의 물을 후공정에서 추가로 첨가하는 방법도 알려져 있다(특허문헌 1). 또한, 철분, 활성탄, 보수제 등의 비수용성 성분만의 혼합물을 정제(태블릿)형으로 성형하고, 포장재로 구성된 용기에 충전한 후, 주사기로 물을 주입하는 제조방법도 존재한다(특허문헌 2).

[0006] 상기와 같은 방법은 제조 중 또는 외봉 봉입 전에 일어나는 발열 개시를 늦추는데는 어느 정도의 효과가 있을 수 있지만, 공정이 늘어나고, 제조 속도를 낮출 필요가 생기는 것 등의 공업 생산상의 단점이 발생한다. 또한, 주사기를 사용하는 방법은 포장재에 침공이 남기 때문에, 통기성이 낮은 포장재를 필요로 하는 발열체에는 적용

할 수 없다.

[0007] 또한, 종래의 방법으로 발열체를 제조하는 경우에는 발열 조성물이 밀봉 부분에 끼워져서 밀봉 불량을 회피하는 등의 목적을 위해, 봉지 또는 용기를 용량 가득 발열 조성물로 채울 수 없었다. 그 때문에, 봉투 또는 용기 내에서 발열 조성물이 치우치거나, 내봉지나 용기의 가장자리, 모서리 등에 발열 조성물이 충전되지 않는 부분이 생기거나, 발열이나 사용자가 느끼는 온도가 부분에 의해 불균일해지는 등의 불편이 생겼다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) <특허문헌 1> 특표평 11-508786호 공보
 (특허문헌 0002) <특허문헌 2> 국제공개 WO 2016/063815호 공보
 (특허문헌 0003) <특허문헌 3> 특개평 9-75388호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 종래의 발열체의 제조방법의 문제를 해결하는 것, 구체적으로는, 제조 중에 또는 외봉에 의 밀봉 전에 일어나는 발열 조성물 또는 발열체의 발열 개시를 지연시키거나 일어나지 않도록 하고, 발열 성능이 좋은 제품을 제조하는 방법, 및 이러한 제품을 제조 속도를 저하시키지 않고 효율적으로 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명은, 종래의 방법으로 발열체를 제조한 경우에 발생하고 있던, 봉투 또는 용기 내에서의 발열 조성물의 편향 또는 발열 조성물이 충전되지 않는 부분의 발생을 회피할 수 있는 제조방법의 제공도 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명에 따르면,
 [0012] [1] 공기 중의 산소와 반응하여 발열하는 발열 조성물을 포함하는 발열체의 제조방법으로서, 상기 발열 조성물의 비수용성 성분을 포함하는 혼합물로 이루어지는 발열 조성물 전구체를, 적어도 일부가 투수성 포장재로 이루어지는 통기성의 봉지 또는 용기에 봉입하는 단계, 및
 [0013] 상기 발열 조성물 전구체에 상기 투수성 포장재에 접하는 분출구로부터 상기 투수성 포장재를 통해 상기 발열 조성물의 액체 성분을 주입하는 단계
 [0014] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법;
 [0015] [2] 상기 비수용성 성분이 피산화 금속분말, 활성탄 및 팽윤제를 포함하는 상기 [1]에 기재된 방법;
 [0016] [3] 상기 액체 성분이 물 또는 염류 또는 1 이상의 수용성 성분을 포함하는 수용액인 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 방법;
 [0017] [4] 상기 투수성 포장재가 내수압 30KPa 이하의 포장재인, 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 방법;
 [0018] [5] 상기 발열 조성물 전구체가 결합제를 더 포함하는 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 방법;
 [0019] [6] 상기 발열 조성물 전구체가 상기 액체 성분 주입 전의 체적과 비교하여 상기 액체 성분을 주입된 후에 1.1 배 내지 4배의 체적으로 팽창하는 전구체인, 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 방법;
 [0020] [7] 상기 발열 조성물 전구체가 성형된 고형 형태인, 상기 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 방법;
 [0021] [8] 상기 투수성 포장재가 부직포이거나 부직포를 포함하는 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 방법;
 [0022] [9] 공기 중의 산소와 반응하여 발열하는 발열 조성물을 포함하는 발열체의 제조방법으로서, 상기 발열 조성물의 비수용성 성분을 포함하는 혼합물로 이루어지는 발열 조성물 전구체를, 적어도 일부가 투수성 포장재로 이루어지는 통기성의 봉투 또는 용기에 봉입하는 단계,

- [0023] 상기 발열 조성물 전구체에 상기 투수성 포장재에 접하는 분출구로부터 상기 투수성 포장재를 통해 상기 발열 조성물의 액체 성분을 주입하는 단계, 및
- [0024] 상기 액체 성분을 주입하는 단계 후에, 얻어진 발열체를 산소를 차단하는 기밀성 외봉에 봉입하는 단계
- [0025] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법;
- [0026] [10] 공기 중의 산소와 반응하여 발열하는 발열 조성물과, 상기 발열 조성물을 봉입된 적어도 일부가 투수성 포장재로 이루어지는 통기성의 봉지 또는 용기를 포함하는 발열체로서,
- [0027] 상기 발열 조성물의 비수용성 성분을 포함하는 혼합물로 이루어지는 발열 조성물 전구체가 상기 백 또는 용기에 봉입된 후에,
- [0028] 상기 발열 조성물 전구체에 상기 투수성 포장재를 통해 상기 발열 조성물의 액체 성분을 주입함으로써 제조된 것을 특징으로 하는 발열체가 제공된다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 의하면, 발열체가 외봉에 봉입되기 직전에, 포장재 내에 있는 발열 조성물 전구체에 포장재 밖으로부터 포장재를 통해 소정량의 액체를 주입할 수 있다. 그 때문에, 발열체의 제조 중 또는 외봉 봉입 전의 발열에 의한 성능 저하를 방지할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 소정량의 액체를 고정밀도로, 고속으로 주입할 수 있기 때문에, 발열 성능이 우수한 발열체를 간편하고 효율적으로 제조할 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명에 의하면, 봉지 또는 용기에 봉입한 후에, 발열 조성물 전구체가 액체를 흡수하고, 봉투 또는 용기의 형상에 맞추어 균일하게 분산 또는 팽창할 수 있다. 따라서, 밀봉 불량 걱정 없이 봉투 또는 용기에 발열 조성물을 균일하게 틈새로 충전할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 발열 조성물을 미리 봉투 또는 용기와 동일한 형태로 성형할 필요가 없고, 종래에는 불가능했던 복잡한 형상의 봉투 또는 용기에도 용이하게 발열 조성물을 균일하게 채울 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 (A) 실시예 및 비교예에서 제조한 용기 본체의 형태(선단이 절단된 원추형) 및 크기를 나타내는 측면에서 본 모식도, 및 (B) 가중화 흡염수량 측정에 사용한 장치를 설명하는 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 발열체인 경락 자극용 온열구(뜸구)의 구조의 예를 나타내는 도면(단면도)이고, (A)는 발열 조성물 전구체(정제형)를 용기에 봉입한 직후, (B) 및 (C)는 액체 성분의 주입을 위해 상하를 반전한 곳이고(모두 액체 성분의 주입 전), (B)는 액체 성분을 주입하는 부분이 평평한 용기, (C)는 액체 성분을 주입하는 부분이 오목한 용기이고, 패널 (D) 및 (E)는 각각 (B) 및 (C)의 액체 성분 주입 후를 나타내는 도면이다.
(1: 발열 조성물 전구체 정제, 2: 용기 본체, 3: 상부 부재, 4: 함몰부, 5: 발열 조성물.)
- 도 3은 실시예 1 내지 5(실선) 및 비교예 1 내지 5(점선)의 발열체의 발열 패턴(모두 n=3의 평균)을 나타내는 도면이고, 패널 (A)는 실시예 1과 비교예 1, (B)는 실시예 2와 비교예 2, (C)는 실시예 3과 비교예 3, (D)는 실시예 4와 비교예 4, 및 (E)는 실시예 5와 비교예 5를 각각 대비하여 나타낸다.
- 도 4는 흡수성 폴리머의 함유량이 다른 실시예의 발열체의 발열 패턴(모두 n=3의 평균)을 나타내는 도면이고, 패널 (A)는 실시예 6 내지 9, 패널 (B)는 실시예 1 내지 9의 발열 패턴을 나타낸다.
- 도 5는 흡염수 배율이 다른 흡수성 폴리머를 사용한 실시예 10 내지 12의 발열체의 발열 패턴(모두 n=3의 평균)을 나타내는 도면이다.
- 도 6은 내수압이 다른 포장재를 사용한 실시예 13 내지 17의 발열체의 발열 패턴(모두 n=3의 평균)을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 발열 조성물
- [0033] 본 발명에 사용되는 발열 조성물은 피산화 금속분말, 1종 이상의 염류, 활성탄 및 물을 함유한다. 또한, 발열 조성물은 필요에 따라 이하에 설명하는 부가적인 각종 성분을 함유한다.

- [0034] 피산화 금속분말로서는 일반적으로는 철분이 사용되지만, 산화열을 발생하는 것이면, 그 이외의 것이어도 된다. 예를 들어, 철분(환원철, 주철, 아토마이즈철, 황산철), 알루미늄분말, 아연분말 등일 수 있다. 전형적으로, 산화 금속분말은 발열 조성물의 중량을 100 %로 하여 약 10 중량 % 내지 약 80 중량 %, 바람직하게는 약 15 중량 % 내지 약 70 중량 %의 범위로 함유된다. 또한, 본 명세서에 있어서 「%」는 특별히 언급하지 않는 한 「중량%」를 나타낸다.
- [0035] 염류로서는 금속의 산화 반응으로 생기는 산화 피막을 파괴하여 계속적으로 반응시킬 수 있는 전해질이면 되고, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 망간, 구리 등의 염화물, 황산염, 탄산염, 아세트산염, 질산염 등의 염, 또는 이들의 혼합물이 일반적으로 사용된다. 이들 염 중에서, 염화나트륨, 염화칼슘, 염화마그네슘, 염화제2구리 및 이들을 포함하는 혼합물이 바람직하다. 전형적으로, 염은 발열 조성물의 중량을 100 %로 할 때, 약 0.5 중량 % 내지 약 10 중량 %, 바람직하게는 약 1 중량 % 내지 약 5 중량 % 범위로 함유한다.
- [0036] 활성탄으로서의 야자 껍질, 목재 등의 식물성 원료 유래의 활성탄이 일반적으로 사용되지만, 동물성 원료 그 외의 원료 유래의 것이어도 된다. 활성탄은 전형적으로 발열 조성물의 중량을 100%로 할 때, 약 0.5 중량% 내지 약 25 중량%, 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%, 가장 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 15 중량%의 범위로 함유된다.
- [0037] 물은 특별히 제한은 없고, 수돗물, 공업용수 등을 사용할 수 있다. 전형적으로, 물은 발열 조성물의 중량을 100 %로 할 때, 약 1 중량 % 내지 약 40 중량 %, 바람직하게는 약 10 중량 % 내지 약 30 중량 % 범위로 함유한다.
- [0038] 본 발명에 사용되는 발열 조성물은 팽윤제를 더 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 팽윤제의 예는 흡수성 중합체를 포함한다. 팽윤제는 액체를 흡수하여 체적이 팽창하는 성질을 갖는 것이면 되고, 젤라틴, 한천 등의 친수성 고분자여도 되지만, 무기염류로 팽윤이 억제되기 어려운 소수성 고분자가 바람직하고, 특히 소수성 아크릴산 중합체가 바람직하다. 팽윤제는 발열 조성물의 중량을 100%로, 0 내지 약 45 중량%일 수 있고, 전형적으로 약 0.1 중량% 내지 약 30 중량%, 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%, 가장 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 범위로 함유된다.
- [0039] 또한, 분말 원료를 고체 형태로 성형하기 위해 결합제를 함유시킬 수 있다. 바인더는 셀룰로오스 (예 : 결정 셀룰로오스), 유당, 전분, 텍스트린, 자당 에스테르, 테프론 (등록 상표), 폴리에틸렌 글리콜, 카르복시 메틸 셀룰로오스, 규산 칼슘, 합성 하이드로탈사이트, 메타규산알루미늄에이트마그네슘, 건조 수산화알루미늄겔, 옥수수 전분, 탄산칼슘, 아라비아 고무, 젤라틴, 과감, 카올린 제2인산칼슘, 제3인산칼슘, 폴리에틸렌옥사이드, 잔탄검, 메타아크릴산암모늄 공중합체, 비닐아세테이트 공중합물, 시럽, 포비돈, 락티톨, 황산칼슘, 알긴산 등을 들 수 있다. 예를 들어, 타정 성형하여 정제형의 고품으로 하기 위해서는, 발열 조성물의 중량을 100%로 하고, 결합제를 10중량% 내지 약 30중량%, 바람직하게는 약 10중량% 내지 약 25중량%, 가장 바람직하게는 약 10 중량 % 내지 약 20 중량 %의 범위로 함유시킴으로써 원하는 적절한 경도를 갖는 정제가 될 수 있다.
- [0040] 또한, 온도 제어제(특허문헌 2)를 함유시켜도 된다. 온도 제어제로서는 35℃이상 70℃이하의 용점을 갖고 20℃에서의 수용해도가 5g/100mL 이하의 지방족 화합물, 구체적으로는 고급 α-올레핀 중합체(탄소수 10~35)의 α-올레핀 2종 이상의 공중합체 또는 탄소수 10 내지 35의 α-올레핀 1종 이상과 다른 올레핀 1종 이상의 공중합체, 바람직하게는 일정한 장쇄 α-올레핀을 측쇄에 갖는 측쇄 결정성 폴리올레핀), 식물성, 동물성 또는 식유계 등의 각종 파라핀 왁스, 미리스틴산 미리스틸, 폴리에스테르 폴리올, 폴리옥시에틸렌 지방산 디에스테르 등을 사용할 수 있다. 온도 조절제는 발열 조성물의 중량을 100%로 0 내지 약 40 중량%일 수 있고, 전형적으로 약 0.1 중량% 내지 약 35 중량%, 바람직하게는 약 0.5 중량 % 내지 약 30 중량 %의 범위로 함유된다.
- [0041] 또한, 보존 기간 중에 외봉이 수소 가스로 부풀리지 않도록 pH 조절제를 함유시켜도 된다. pH 조절제로서는 아황산나트륨이나 폴리인산나트륨, 티오황산나트륨 등을 들 수 있다. pH 조절제는 발열 조성물의 중량을 100%로 하여 약 0.01 중량% 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 2 중량%의 범위로 함유된다.
- [0042] 본 발명의 발열 조성물로서, 결합제를 함유하는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 배합의 일례는 발열 조성물의 중량을 100%로 하여 피산화 금속분말 15중량% 내지 60중량%, 염류 1중량% 내지 4중량%, 활성탄 2중량% 내지 10 중량%, 물 10중량% 내지 40 중량%, 팽윤제 1 중량% 내지 10 중량%, 결합제 12 중량% 내지 20 중량%, 및 온도 제어제 0 중량% 내지 25 중량%이다.
- [0043] 발열 조성물에는 필요에 따라 다른 여러 가지 성분을 부가적으로 함유시킬 수 있다. 다른 부가적인 성분은 산화 반응 촉진제, 수소 가스 억제제, 증량제, 충전제, 응결 방지제, 증점제 및 계면 활성제 등을 포함한다. 이들 성분으로서 발열 조성물에 사용될 수 있는 특정 물질은 공지되어 있다.

- [0044] 발열 조성물 전구체의 제조
- [0045] 발열 조성물의 구성 성분은 상온에서 고체의 성분(이하 「고체 성분」이라고 하는 경우가 있다)과 상온에서 액체의 성분(이하 「액체 성분」이라고 하는 경우가 있다)으로 나눌 수 있다. 전자는 또한 물에 용해되지 않는 비수용성 성분(피산화 금속분말, 활성탄, 팽윤제, 온도 제어제 등)과 물에 용해하는 수용성 성분(염류, pH 조정제 등)으로 나뉘어진다. 본 발명의 방법에 있어서는 이 중, 비수용성 성분만, 또는 비수용성 성분 및 1 이상의 수용성 성분을 혼합하여, 발열 조성물 전구체를 제조한다. 즉, 본 발명에 관하여, 발열 조성물 전구체는 비수용성 성분으로 이루어지는 또는 비수용성 성분 및 1 이상의 수용성 성분을 포함하는 발열 조성물 원료의 상온에서 고체의 성분의 혼합물로서, 상온에서 액체의 성분(물만, 일부 또는 전부의 수용성 성분의 수용액, 또는, 일부 또는 전부의 수용성 성분 및 물 이외의 상온에서 액체의 성분을 포함하는 수용액)을 포함하지 않는 것을 가리킨다.
- [0046] 발열 조성물 전구체는 상기와 같은 필수 성분 및 필요에 따라 선택된 임의의 성분 중, 비수용성 성분(및 경우에 따라서 1 이상의 수용성 성분)을 공지의 방법으로 혼합하는 것에 의해 제조될 수 있다.
- [0047] 발열 조성물 전구체는 분체(혼합 분말 그대로)여도 되지만, 분진의 비산을 저감하기 위해서는, 이것을 공지의 방법으로 성형하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 발열 조성물 전구체는 압연 및/또는 타정 등에 의해 원반, 각기둥, 피라미드형, 입방체, 직육면체, 원기둥, 원뿔 및 타원기둥, 중앙부에 구멍이 있는 트로치 형상 등의 형태로 성형할 수 있다. 모서리가 없는 바닥면을 갖는 형상(원통, 원뿔, 타원기둥 등)이 바람직하다. 이러한 고품 형태의 발열 조성물 전구체는 봉지 또는 용기에 봉입할 때, 쉘 부분에 분말이 부착됨으로써 쉘 불량(회피되어, 소정량을 용이하게 봉입할 수 있으므로, 발열 온도의 변동을 없애주기 위해서도 바람직하다.
- [0048] 성형된 발열 조성물 전구체는 발열체의 용도에 따르는 크기 및 형태일 수 있다. 예를 들어, 뜰구로서 사용되는 발열체를 제조하는 경우, 발열 조성물 전구체는 직경 2mm 내지 30mm, 높이 2mm 내지 15mm의 원주형일 수 있다.
- [0049] 봉지 또는 용기
- [0050] 발열 조성물 전구체는 적어도 일부가 통기성을 갖는 백 또는 용기에 충전된다. 따라서, 발열 조성물 전구체의 제조 전후에, 또는 발열 조성물 전구체의 제조와 병행하여, 백 또는 용기, 또는 그 부재를 제조 또는 준비한다. 바람직하게는, 백 또는 용기 또는 그 부재는 발열 조성물 전구체가 제조된 직후에 백 또는 용기에 캡슐화될 수 있도록 미리 제조되거나 병렬로 제조된다.
- [0051] 백 또는 용기의 형상은 평면적(편평)이어도 되고, 입체적이어도 된다. 본 발명에 의하면, 봉투 또는 용기 중에서, 봉투 또는 용기의 형태에 맞도록 발열 조성물이 팽윤하기 때문에, 구형이나, 요철이 많은 입체 또는 편평 형상 등의 임의의 형태를 자유롭게 선택할 수 있다.
- [0052] 발열 조성물의 상온에서 액체 성분은 봉지 또는 용기 외부로부터 포장재를 통과하여 봉투 또는 용기에 주입되어 발열 조성물 전구체에 흡수된다. 주머니 또는 용기는 일반적으로 적어도 두 개의 부재로 구성되며, 하나는 주머니 또는 용기의 액체 성분을 주입하는 부분을 갖는 부재이고, 다른 하나 이상은 액체 성분의 주입에 관여하지 않는 부재이다. 예를 들어, 전자는 편평한 주머니의 한면 또는 용기의 몸체이고 후자는 편평한 주머니의 다른면 또는 용기의 상단 부재(뚜껑 부재)이다.
- [0053] 봉지 또는 용기의 액체 성분을 주입하는 부분을 구성하는 포장재는 투수성 포장재일 필요가 있다. 이 부분을 구성하는 포장재는 투수성을 갖는 통기성 포장재일 수 있다. 구체적으로는, 이 부분을 구성하는 포장재는 주입시의 수압보다 낮은 내수압을 갖는 것이면 된다. 후술하는 주입시의 수압과의 관계에서, 포장재의 내수압은 예를 들면 0.1 내지 100KPa일 수 있고, 0.1 내지 30KPa, 0.5 내지 30KPa, 또는 1 내지 30KPa가 바람직하다.
- [0054] 백 또는 용기의 액체 성분을 주입하는 부분을 갖는 부재의, 액체를 주입하는 부분 이외, 및 액체 성분의 주입에 관여하지 않는 부재는 투수성 포장재여도 비투수성 포장재여도 좋고, 통기성 포장재이어도 비통기성 포장재여도 된다.
- [0055] 봉투 또는 용기를 구성하는 통기성 포장재는 그 선택에 의해 발열체의 발열 특성(발열의 상승 속도, 발열 지속 시간, 인체나 의류 등의 가온 대상에의 전열성 등)이 변화하기 때문에, 사용 목적에 따라 원하는 범위가 되도록 공지된 것을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [0056] 통기성 포장재로서는 일반적인 인체용 핫팩 등에는 10,000 내지 40,000초/100cc(JIS P8117, 걸리법), 신발용 핫팩에서는 2,000 내지 7,000초/100cc 물건이 사용된다. 경락 자극용 온열구와 같이 고온 및/또는 단시간에 사용하도록 설계하는 발열체의 경우에는, 0 내지 10,000초/100cc의 포장재를 사용할 수 있다. 따라서, 주머니 또는

용기를 구성하는 통기성 포장재의 통기성은 일반적으로 0 내지 40,000초/100cc일 수 있다.

- [0057] 본 발명에 있어서 백이나 용기에 사용되는 통기성 포장재는 전면 또는 부분적으로 통기성을 갖는 필름 또는 시트이면 되고, 목적에 따라, 또한, 적절한 필요한 발열량, 온도, 사용하는 발열 조성 물체 등에 따라 적절하게 선택할 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서 「필름」은 주로 단층(단층 및 적층을 포함한다; 이하 동일) 또는 비교적 얇은 것, 「시트」는 주로 단층 또는 2 이상의 단층의 적층체 또는 비교적 두꺼운 것을 가리키지만, 엄밀하게는 구별하지 않는 것으로 한다.
- [0058] 본 발명에 있어서는, 통기성 필름 또는 시트로서는 연신 필름, 바람직하게는 연신된 다공질 필름 또는 이것을 포함하는 시트가 바람직하게 사용된다. 연신 다공질 필름은 일반적으로 무기질 충전체를 포함하고, 연신에 의해 연통 구멍이 형성됨으로써 통기성이 발현되지만, 이 구멍 직경 등을 제어함으로써 통기도를 제어할 수 있다.
- [0059] 필름을 구성하는 수지로서는 일반적으로 열가소성 합성 수지 등이 사용된다. 구체적으로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리비닐알코올, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 폴리카보네이트 등이 단독으로 또는 조합으로 적합하게 사용된다.
- [0060] 이러한 단층 또는 적층의 다공질 필름 또는 시트는 단독으로 또는 직포 또는 부직포 등과 조합하여 사용된다. 또는, 단층 또는 적층의 무공 필름 또는 시트를, 단독으로, 또는 직포 혹은 부직포 등과 조합한 것에 바늘 구멍을 뚫은 것이 사용된다. 필름 또는 시트의 적층은 종래 공지된 임의의 방법을 적용하여 실시할 수 있다.
- [0061] 본 발명에서 주머니 또는 용기에 사용되는 투수성 및/또는 통기성 포장재로서, 부직포는 단독으로 또는 필름 또는 시트와 조합하여 사용된다. 부직포로서는 종래, 발열체 및 의료용 온열 공구 등의 기술 분야에서 사용되는 것을 적합하게 사용할 수 있다. 예를 들면, 나일론, 비닐론, 폴리에스테르, 레이온, 아세테이트, 아크릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐 등의 인공 섬유, 면, 대마, 실크, 울 등의 천연 섬유를 포함하는 것을 들 수 있고, 스펀본드, 서멀 본드, 스펀 레이스 등의 형태의 부직포를 들 수 있다. 부직포의 목부는 부직포 재질의 비중이나 교각법의 차이에 의한 부피 높이에 따라 달라지지만, 일반적으로 약 10g/m² 내지 약 800g/m² 정도의 것이 적합하고, 특히 약 20g/m² 내지 약 500g/m²가 바람직하다. JIS P8117, 걸리법으로 측정된 경우의 통기도는 0 내지 100초/100cc 정도의 것이 적합하고, 특히 0 내지 50초/100cc 정도의 것이 바람직하다.
- [0062] 백 또는 용기의 크기 및 형태는 발열체의 용도 등에 따라 임의로 선택할 수 있다. 정제형, 큐브형과 같이, 두께가 있는 형태로 성형한 고품의 발열 조성물 전구체는 편평형의 봉지가 아니고, 예를 들면 수mm 내지 수cm 정도의 두께가 있는 용기에 수용하는 것일 수 있다. 이 경우, 상부 부재(뚜껑) 및/또는 용기 본체로서, 상기와 같은 각종 재질의 포장재를 적절히 사용하고, 열 성형, 진공 성형 등의 방법에 의해, 깊이가 있는 투수성 및/또는 통기성 포장재의 컵을 형성할 수 있다.
- [0063] 발열 조성물 전구체(예를 들어, 원통형의 정제)가 액체 성분의 주입 후 팽창하는 것이나, 충전성, 액체 성분이 주입시에 발열 조성물 전구체에 흡수되기 전에 넘칠 우려가 있는 것을 감안하면, 공간(정제와의 간극)이 있는 것이 좋기 때문에, 봉투 또는 용기의 주입면(상면)의 직경 및/또는 높이는 발열 조성물 전구체 정제의 직경 및/또는 높이보다 약간 큰 것이 바람직하다 (예를 들어, 도 2, 패널 (A), (B), (C) 참조). 중앙부에 구멍이 있는 트로치(또는 도넛) 형상이면, 구멍이 열린 부분에 충분한 공간을 확보할 수 있기 때문에, 주입면(상면)의 직경 및/또는 높이는 크게 할 필요는 없다.
- [0064] 주입 후, 외부에 봉입된 후에, 외부와 발열체 전면(주입면)의 접촉면으로부터 물이 누설되지 않도록 하기 위해, 및/또는 주입 후의 물의 불어남을 방지 이를 위해, 발열 조성물 전구체의 중앙부(분출구의 위치와 대응하는 위치)에 함몰부를 설치하는 것이 바람직하다(예를 들어 도 2, 패널(C) 참조).
- [0065] 비통기성 포장재는 상기와 같은 수지의 단층 또는 적층 필름 또는 시트일 수 있고, 발열 조성물 수용 포체의 형상에 적합함에 있어서, 재질, 두께, 구성 등에 관하여 특히 제한은 없다.
- [0066] 상기와 같은 포장재를 사용하여 제작된 백 또는 용기의 각 부재에 의해 형성되는 공간에, 별도 제조된 발열 조성물 전구체를 넣은 후, 이 기술 분야에서 통상 사용되는 방법에 의해 부재의 주연부를 접착함으로써, 봉지 또는 용기에 발열 조성물 전구체를 봉입할 수 있다. 예를 들어, 액체 성분을 주입하는 부분을 갖는 부재와 액체 성분의 주입에 관여하지 않는 부재 사이에 발열 조성물 전구체를 놓고, 중첩 부재의 주연부를 히트 실링 또는 점착제로 접착하거나, 미리 양 부재를 겹쳐서 일부를 남기고 히트 실링 또는 점착제로 접착하고, 열려 있는 부분으로부터 발열 조성물 전구체를 투입한 후, 이 개구부도 접착함으로써, 발열 조성물 전구체를 봉입할 수 있다.

- [0067] 액체 성분의 주입
- [0068] 백 또는 용기에 봉입된 발열 조성물 전구체에, 백 또는 용기의 액체 성분을 주입하는 부분의 포장재를 통해, 발열 조성물의 액체 성분을 주입한다. 이것에 의해, 백 또는 용기 내에서 발열 조성물이 완성된다.
- [0069] 액체 성분은 물 또는 염류 수용액과 같은 하나 이상의 수용성 성분을 포함하는 수용액일 수 있지만, 바람직하게는 물이다.
- [0070] 액체 성분의 주입은 소정량을 주입할 수 있는 기계를 사용하여 행할 수 있다. 이러한 기계에서는, 일반적으로, 주입해야 할 액체 성분을 수용한 용기(접시, 탱크 등)로부터, 유로를 통해 액체 성분을 분출구로 반송하고, 펌프 등을 사용하여 소정의 압력으로 소정량 액체 성분을 주입 헤드의 토출구로부터 토출시킨다. 펌프로서는 정량 펌프를 사용할 수 있고, 왕복 펌프(플런저 펌프, 피스톤 펌프, 다이어프램 펌프 등), 회전 펌프(기어 펌프, 나사 펌프 등)의 임의의 것을 사용할 수 있다. 주입압은 1 내지 200KPa가 바람직하다.
- [0071] 액체 성분이 주입 헤드 입구로부터 주입 헤드 출구(즉, 분출구)에 도달할 때까지의 유로의 단면 형상 및/또는 분출구의 형상은 원형, 각형 등 어느 것이어도 좋다. 압력을 분출구에 효과적으로 가하기 위해서는, 유로는 원관의 경우 직경 약 0.5mm 내지 5mm 정도, 각관의 경우 약 0.5mm 내지 5mm 각 정도가 바람직하다.
- [0072] 액체 성분의 주입 후, 발열 조성물 전구체는 액체를 신속하게 흡수하여 백 또는 용기 내에서 팽창한다. 이 팽창률은 발열 조성물 전구체를 봉지 또는 용기에 봉입하지 않고, 액체 주입 전의 발열 조성물 전구체의 체적과, 액체 주입 및 팽창 후(액체의 흡수 및 팽창이 정지한 시점)에 있어서의 발열 조성물 전구체의 체적을 각각 산출 또는 측정하여 비교함으로써 측정할 수 있다. 팽창의 정도는 발열 조성물의 조성, 구체적으로는 주입하는 액체의 양, 팽윤제의 함유량 및 선택된 물질의 물성 등에 의해 영향을 받기 때문에, 이들을 적절히 선택함으로써, 원하는 범위로 조정할 수 있다. 팽창률은 통상 약 1.1배 내지 약 4배 정도이며, 주머니 또는 용기 내에 발열 조성물을 틈없이 충전하기 위해서는 약 1.2 내지 약 4배 정도가 바람직하다.
- [0073] 소정량의 액체를 고속으로 정확하게 주입하기 위해서는, 주입부의 투수성 포장재와 분출구가 접하고 있을 필요가 있다. 따라서, 주입부의 투수성 포장재와 접하는 분출구는 재질은 상관없지만, 주입 압력이 빠져나가지 않도록 추종성, 밀착성이 우수한 소재로 형성되는 것이 바람직하다. 예를 들면, 유로를 구성하는 금속제 관의 앞에, 링 형상, 튜브 형상 등의 유연성 또는 탄력성을 갖는 소재의 완충 부재를 장착해도 된다. 이러한 완충 부재의 형상은 사복형 또는 돛형일 수 있다. 완충 부재의 바람직한 재질로는 실리콘 고무, 우레탄 고무, 니트릴 고무 등을 들 수 있다.
- [0074] 주입부의 투수성 포장재와 접하는 분출구는 유로의 단면보다 큰 것이 바람직하다. 원형의 경우 직경 약 2mm 내지 50mm가 바람직하다. 직경이 커지면, 분출 주입 후의 액적이 표면 장력으로 분출구의 내측 또는 외측에 모여, 발열 조성물 전구체에의 주입 정밀도가 저하되는 문제가 발생한다.
- [0075] 또한, 발열 조성물 전구체와 주입부의 투수성 포장재와의 거리는 주입시의 액체의 튀기는 것을 감안하여, 약 0.5mm 내지 약 10mm 간극이 비어 있는 것이 바람직하다. 단, 분출구가 접하는 장소는 발열 조성물 전구체와 주입부의 투수성 포장재가 접하고 있어도, 주변에 틈이 비어 있으면, 물이 주변의 틈으로 세어 나오기 때문에 때문에 깨끗이 주입이 할 수 있다.
- [0076] 외부 봉투에의 봉입
- [0077] 액체 성분의 주입 후, 제조된 발열체는 산소를 차단하는 외봉에 봉입되어, 사용시까지 보존된다. 이러한 외봉의 포장재, 제조방법도 공지되어 있다. 일반적으로, 발열체를 라인으로 공업 생산하는 경우, 발열체는 외봉에 봉입하는(포장기) 공정까지 수 분에 걸쳐 반송된다. 액체 성분의 주입 후, 발열체가 외부 백에 봉입될 때까지의 시간은 짧은 것이 좋고, 바람직하게는 2분 이내, 더욱 바람직하게는 1분 이내이다.
- [0078] 발열체의 추가 요소
- [0079] 발열체는 전술한 바와 같이 제조된 봉지(예를 들어, 일회용 핫팩) 또는 용기(예를 들어, 뜯기구에 발열 조성물이 채워질 수 있지만, 필요에 따라 추가로 추가 요소를 추가할 수 있다. 이들 각종 요소는 공지되어 있고, 봉투 또는 용기에 일체화되어 외봉 내에 포장되어 있어도 좋고, 또는 외봉에 동봉되지 않고, 사용시에 조합하도록 별도 부재로서 제공되어도 좋다. 부가적인 요소의 예로는, 각종의 고정 수단이나, 사용시에 조합해야 할 각종의 파트(예를 들면, 향료나 약제를 포함하는 용기, 물이나 화장료를 함유하는 시트 등, 발열체의 용도에 따라 사용하는 것)가 있다. 고정 수단으로서는 예를 들면 발열체를 가온 대상에 부착하기 위한 점착제층 또는 습포제층, 가온 대상에 감아 고정하기 위한 밴드 형상의 부재, 및 발열체를 수용하는 포켓을 마련된 마스크, 서포터 또는

손목 밴드 등을 들 수 있다. 또한, 발열체는 칸플루, 멘톨 등의 각종 약제 또는 향료를 점착제층, 습포제층 그 외의 구성 요소, 혹은 발열 조성물, 및/또는 포장재 또는 용기 등에 조합하여 사용할 수도 있다.

[0080] <실시예>

[0081] 1. 발열체 제조

[0082] <정제형의 발열 조성물 전구체의 제작>

[0083] 발열 조성물의 상온에서 고체의 성분(비수용성 성분 및 수용성 성분)인 원료로서 철분(파우더 테크 주식회사, 환원 철분 「RDH-3M」), 활성탄(오사카 가스 케미컬 주식회사 분말 활성탄 "시라사카 S5"), 소금(니혼 해수 주식회사 분말 소금 "EF-300"), 팽윤제로서 흡수성 폴리머(산요 가세이 주식회사 폴리 아크릴산계 수지 "ST-500D*"), 결합제로서 결정 셀룰로오스(아사히카세이 케미칼즈 주식회사 결정 셀룰로오스 「세오라스 TG-101」)를 사용하였다.

[0084] 발열 조성물의 조성은 상온에서 고체 성분이 철분 45.0 중량%, 활성탄 5.0 중량%, 염 5.0 중량%, 결정 셀룰로오스 20.0 중량%, 상온에서 액체 성분이 물 25 중량%를 기본 처방으로 사용하였다. 이것에 흡수성 폴리머를 적절히 첨가하는 형태로, 표 1에 나타내는 각종의 발열 조성물을 설계하였다.

표 1

처방	발열조성물의 조성 (%)						제조방법	
	철분	활성탄	염	결정 셀룰로오스	물	흡수성 폴리머	발열성분전함체 +액체	전성분의 혼합분
①	45.0	5.0	5.0	20.0	25.0	0	실시예 1	비교예 1
②	44.7	5.0	5.0	19.9	25.0	0.5	실시예 2	비교예 2
③	44.4	4.9	4.9	19.7	25.0	1.0	실시예 3	비교예 3
④	43.3	4.8	4.8	19.2	25.0	2.9	실시예 4	비교예 4
⑤	42.2	4.7	4.7	18.8	25.0	4.7	실시예 5	비교예 5
⑥	41.2	4.6	4.6	18.3	25.0	6.4	실시예 6	
⑦	39.7	4.4	4.4	17.6	25.0	8.8	실시예 7	
⑧	37.5	4.2	4.2	16.6	25.0	12.5	실시예 8	
⑨	35.6	3.9	3.9	15.8	25.0	15.8	실시예 9	

[0085]

[0086] <발열 조성물 전구체의 제조>

[0087] 계량한 상기 고체 성분 원료를 폴리에틸렌 백에 봉입하고, 충분히 공기가 들어간 상태에서 입구를 닫고 3분간 혼합하였다. 이 혼합 원료를 0.75g 계량하고, 주식회사 후지약품 기계 「탁상형 시제품 타정기 킥 미니 FY-TQM-30」으로 타정했다(타정압 10KN). 누름측 금형은 직경 13.9mm, 수용측 금형 내경은 14mm를 사용하여, 직경 14mm, 두께 3mm의 원통형의 정제형의 발열 조성물 전구체를 제조하였다.

[0088] <용기 본체의 성형>

[0089] 폴리에스테르 스피본드 부직포(250g/m² 목부, 상품명 「에르타스 스매쉬 Y15250」, 아사히 가세이 주식회사)를, 110℃로 가열한 볼록형 스테인리스제 프레스형과 오목형의 스테인리스제 수용형의 사이에 끼워 넣고, 5초간 눌러, 직경 18mm, 높이 7mm의 컵 형상 성형물을 제작하였다. 이 컵 형상 성형물(액체 성분을 주입하는 부분을 갖는 부재)의 형태 및 크기를 도 1, 패널(A)에 모식적으로 나타내었다. 이 도면에 있어서, 상면이 액체 성분을 주입하는 부분을 갖는 면이며, 아래는 발열 조성물 전구체를 투입 후 상부 부재로 막기 위해서 비어 있다.

[0090] <용기로의 봉입>

[0091] 상기에서 제작한 컵 형상 성형물에 정제형 발열 조성물 전구체를 1개 넣고, 그 위로부터 상부 부재(세퍼레이터 가공 폴리에스테르/SIS계 핫멜트 점착재/폴리에스테르 스피 레이스 부직포(30g/m²목부)/알루미나 증착 폴리에스테르/저밀도 폴리에틸렌을 폴리에틸렌 필름층이 용기 본체 상부의 가장자리에 접하는 방향으로 덮었다. 180℃로 가열한 스테인리스제 히트셸 바에서 세퍼레이터측으로부터 압력(10MPa)을 5.5초간 적용하고, 상부 부재와 용기 본체를 열압착하여 발열 조성물 전구체를 봉입했다. 봉입 후, 직경 26mm에 톱슨 블레이드로 편칭하였다.

[0092] <액체 성분의 주입>

[0093] 액체 성분의 주입은 상기에서 제조한 생성물의 상하를 반전하고, 용기 본체의 저측을 상면으로 하여, 물의 분출구 아래에 설치하였다. 물은 유로 입구 내경 2mm, 출구 내경 0.8mm의 HIBER사제 「하이버 펌프」를 이용하여 4.5mm의 스트로크로 공급하였다. 주수 헤드의 금속관의 선단에 부착되어 있는 직경 6mm의 실리콘제 완충 부재의 가장자리(분출구)를, 상기에서 제조한 발열 조성물 전구체 봉입물의 상면(용기 본체의 부직포 표면)에 접촉시켜, 발열체 1개당 0.25g의 물을 주입하여 발열체(실시에 1 내지 9)를 제조하였다.

[0094] <외봉에의 봉입>

[0095] 발열체는 제조 후 신속하게 투명 알루미나 증착 폴리에스테르 12 μ m/저밀도 폴리에틸렌 40 μ m 외봉에 봉입하고, 실온 방치했다.

[0096] 비교를 위해, 발열 조성물 전구체 대신에, 표 1에 나타난 각 조성의 발열 조성물의 성분을 모두 (물을 포함한다) 혼합하여 혼합 분말을 제작하고, 이것을 상기와 동일한 컵 형상 성형물에 1.0g 넣고, 액체 성분의 주입 공정을 행하지 않은 것 이외에는, 상기와 동일하게 하여 비교예 1~5의 발열체를 제조하였다.

[0097] 2. 발열 시험

[0098] 발열 시험은 JIS S4100 「사용하는 것」의 방법에 준하여, 온열기를 수평으로 하여, 측정했다.

[0099] 발열 시험은 실온 20℃습도 65%의 항온실에 설치한, W615×D410×H60mm(8mm 두께의 염화비닐판을 사용)의 탱크 상 온열기와, 병설한 순환식 항온 수조로부터 8L/min의 온수를 순환시켜, 온열기(염화비닐판) 표면 온도 30℃로 제어한 후에, 각 발열체 샘플을 상부 부재면을 아래로 하고, 그 저면의 거의 중앙에 온도 측정용의 센서를 양면 테이프를 붙이고, 온열기 표면의 염화비닐판에 붙여서 행하였다(온도 측정기는 (주)티노그래픽 레코더 KR2S00, 센서는 안립 계기(주), 「ST-22E-005」).

[0100] 결과를 도 3 및 4 및 표 2 및 3에 나타내었다. "상승"은 외부 봉투로부터 배출되어 발열 개시로부터 40℃에 도달할 때까지의 시간, "지속 시간"은 40℃에 도달하고 나서, 40℃를 하회할 때까지의 시간으로 정의하였다.

표 2

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
폴리머 첨가량	0%	0.5%	1.0%	2.9%	4.7%	6.4%	8.8%	12.5%	15.8%
상승 (초)	160	60	50	40	30	20	20	20	30
최고온도 (℃)	67.9	67.6	67.7	70	70.9	69.0	67.1	63.2	59.2
도착시간(초)	650	320	280	190	150	110	110	110	130
지속시간(초)	1080	740	680	630	560	700	670	650	640

[0101]

표 3

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
폴리머 첨가량	0%	0.5%	1.0%	2.9%	4.7%
상승 (초)	190	30	60	40	30
최고온도 (°C)	56.8	62.5	63.7	61.4	59.4
도착시간 (초)	550	150	220	130	120
지속시간 (초)	990	630	770	580	590

[0102]

[0103]

발열 조성물 전구체에 나중에 물을 주입한 경우, 발열 조성물 전구체에 흡수성 폴리머를 미첨가한 경우(실시예 1)를 제외하고, 총 상승 시간 60초 이내, 최고 온도는 약 60°C 내지 70°C 전후의 최고 온도를 얻었다. 한편, 물을 포함한 혼합 분말에서는 최고 온도는 약 56°C 내지 63°C 전후이며, 실시예의 발열체보다도 최고 온도가 저하되는 경향이 보였다. 동일한 조성의 발열 조성물을 사용한 것끼리를 비교하면, 어떤 흡수성 폴리머의 함유량의 조합에 대해서도, 실시예의 발열체가 비교예의 발열체보다 약 4°C 내지 약 11°C나 최고 온도가 높았다. 따라서, 본 발명에 의하면, 제조중 또는 외봉에의 밀봉 전에 일어나는 발열 손실이 저감되어, 발열 성능이 좋은 발열체가 얻어지는 것을 알 수 있다.

[0104]

제작한 발열체는 통기성(산소 투과량)을 변화시키지 않고, 발열체 그 자체의 성능이 나타나고, 발열 효율을 비교하여 판정하는데 적합하다. 상승 시간 60초 이내, 최고 온도 65°C 이상은 통상 핫팩에서 사용되는 혼합 분말에 비해 분명히 발열 효율이 좋은 발열체이다.

[0105]

또한, 이들 실시예에 있어서는 흡수성 폴리머를 0.5 내지 10중량% 첨가한 경우에 최고 온도가 약 65 내지 70°C가 되는 한편, 12.5중량% 이상 첨가한 경우보다는 최고 온도가 저하하는 경향이 보였지만, 이는 흡수성 폴리머량이 많아짐에 따라 철분 등의 발열에 관여하는 성분의 함유량이 상대적으로 저하되기 때문이라고 생각된다. 따라서, 다른 성분의 양을 조정함으로써 원하는 적합한 최고 온도를 얻을 수 있다고 생각된다.

[0106]

본 발명은 특정 작용 기전에 구속되는 것은 아니지만, 흡수성 폴리머의 함유에 의해 발열 효율이 개선되는 이유로서는 흡수성 폴리머를 첨가한 발열 조성물 전구체 중에서 흡수성 폴리머가 흡수 팽윤에 의해 무수한 균열이 발생하여, 발열 조성물의 중심부까지 공기의 유입 경로가 생기는 것을 생각할 수 있다. 또한, 완전히 붕괴 상태가 되지 않기 때문에, 철과 활성탄의 거리가 가까워짐으로써 발열 반응 효율이 좋아지고 있다고 생각된다.

[0107]

3. 팽윤제 검토

[0108]

<발열체의 제조>

[0109]

상기 1.과 기본적으로 동일한 방식으로 발열체를 제조하였다(실시예 10 내지 12). 단, 팽윤제로서 3종의 흡수성 폴리머, 산유 가세이 주식회사 폴리아크릴산계 수지 「ST-500D*」(아크릴산 중합체 부분 나트륨염 가교물, 이하 「폴리머 A」라고 하는 경우가 있다), 동 「OK-100」(아크릴산 중합체 부분 나트륨염 가교물, 이하 「폴리머 B」라고 하는 경우가 있다), 클라레 트레이딩 주식회사 「KI겔」(이소부틸렌·무수 말레산 공중합체, 이하 「폴리머 C」라고 할 수 있다) 중 어느 하나를 사용하고, 발열 조성물의 조성은 상온에서 고체의 성분이 철분 44.4중량%, 활성탄 4.9중량%, 염 4.9중량%, 결정 셀룰로오스 19.7 중량 %, 흡수성 중합체 1.0 중량 %, 상온에서 액체 성분이 물 25 중량 %였다.

[0110]

<발열 시험>

[0111]

발열 시험은 상기 2. 에 기재된 대로 실시하였다.

[0112] <하중하 흡염수량 측정>

[0113] 하중하 흡염수량 측정은 실온 25±1℃, 액온 24±1℃에서, 도 1, 패널(B)에 나타내는 장치를 사용하여, 이하와 같이 하여 행하였다.

[0114] 아크릴제 원통(내경 25mm, 높이 32mm, 저면에 63µm의 나일론 메쉬망(안적 여과지(주)제 N-No.250HD)를 붙인 것)을 제작하고, 그 메쉬망상에, 흡수성 폴리머를 1g 정확하게 측정하였다. 흡수성 폴리머의 상부에, 세퍼레이터 가공한 폴리에스테르 38µm 직경 24mm(상기의 플라스틱 원통에 간극 없이 들어가고, 또한 부드럽게 상하하는 것)를 흡수성 폴리머측에 세퍼레이터 가공면을 향하게 엮었다. 폴리에스테르 필름 상에 원통형 분동 200g(40g/cm²)을 실어 하중을 가하였다. 상기에서 준비한 아크릴제 원통을 8.8(W/V)% 식염수가 들어있는 페트리 접시(내경 85mm, 높이 20mm)에 와이어(직경 2mm)를 접촉시켰지만 와이어 상에 방치하였다. 2분간 침지시키고, 취출한 후, 정량 여과지에 바닥면을 10초간 접촉시켜 여분의 수분을 제거하였다. 초기 흡수성 중합체 중량 및 흡염수 후의 흡수성 중합체 중량으로부터 흡염수 배율을 구하였다.

[0115] 하중하 흡염수량 측정의 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

			기구+P	기구	P+생식	흡염수량	흡염수 배율 (g/g)	폴리머 높이 (mm)
폴리머 A	①	초기	6.13	5.13	1.00			4
		2분 침지 10초 여과지접촉	10.67	5.13	5.54	4.54	4.54	12
	②	초기	6.00	4.99	1.01			
		2분 침지 10초 여과지접촉	10.60	4.99	5.61	4.60	4.55	12
	③	초기	7.24	6.22	1.02			
		2분 침지 10초 여과지접촉	11.67	6.22	5.45	4.43	4.34	11
평균							4.48	12
폴리머 B	①	초기	6.16	5.14	1.02			4
		2분 침지 10초 여과지접촉	7.43	5.14	2.29	1.27	1.25	5
	②	초기	6.81	5.81	1.00			
		2분 침지 10초 여과지접촉	8.10	5.81	2.29	1.29	1.29	5
	③	초기	6.15	5.15	1.00			
		2분 침지 10초 여과지접촉	7.38	5.15	2.23	1.23	1.23	4
평균							1.26	5
폴리머 C	①	초기	6.13	5.11	1.02			3
		2분 침지 10초 여과지접촉	6.51	5.11	1.40	0.38	0.37	4
	②	초기	6.80	5.79	1.01			
		2분 침지 10초 여과지접촉	7.13	5.79	1.34	0.33	0.33	4
	③	초기	5.97	4.97	1.00			
		2분 침지 10초 여과지접촉	6.36	4.97	1.39	0.39	0.39	4
평균							0.36	4

[0116]

[0117] 발열 시험의 결과를 표 5 및 도 5에 나타낸다.

표 5

	실시예 10	실시예 11	실시예 12
하중하흡염수배율	4.48	1.26	0.36
상승시간 (초)	50	40	60
최고온도 (°C)	67.7	68	62.7
도달시간 (초)	280	270	310
지속시간 (초)	680	720	760

[0118]

[0119] 이상의 결과로부터, 이 조건 하에서는, 흡수성 폴리머의 하중 하 흡염수 배율이 0.36배인 흡수성 폴리머를 사용한 경우보다 1.0배 이상의 흡수성 폴리머를 사용한 경우가, 상승 시간 60초 이내, 최고 온도 70°C미만이 되어, 특히 발열 효율이 우수했다.

[0120] 4. 투수성 포장재의 검토

[0121] <발열체의 제조>

[0122] 상기 1.과 기본적으로 동일한 방식으로 발열체를 제조하였다 (실시예 13 내지 17, 비교 예 6 내지 7). 변경점은 다음과 같다.

[0123] 온도 제어체로서 지방족 화합물(α -올레핀:토요쿠니 제유 주식회사 「HS 크리스타-6100P」)을 사용하고, 발열 조성물의 조성은 상온에서 고체의 성분이 철분 33.0중량%, 활성탄 2.6중량%, 흡수성 폴리머 3.7중량%, 결정 셀룰로오스 14.7중량%, 염 2.6중량% 및 α -올레핀 공중합체 18.4중량%이며, 상온에서 액체의 성분이 물 25중량%였다.

[0124] 또한, 용기 본체의 포장재로서는 이하에 나타내는 각종 포장재를 사용했다.

[0125] 실시예 13:

[0126] 폴리에스테르 스펀본드 부직포(200g/m² 목부, 상품명 「에르타스 스매시 Y15200」, 아사히화학), 내수압 9KPa, 통기성 0.5초/100cc.

[0127] 실시예 14:

[0128] 폴리에스테르 스펀본드 부직포(250g/m² 목부, 상품명 「에르타스 스매시 Y15250」, 아사히 화학), 내수압 8KPa, 통기성 0.5초/100cc.

[0129] 실시예 15:

[0130] 폴리프로필렌스 펜 본드 부직포(200g/m² 목부, 상품명 「스프리 톱 SP-1200E」, 마에다 공업사), 내수압 12KPa, 통기성 0.5초/100cc.

[0131] 실시예 16:

[0132] 고밀도 폴리에틸렌 부직포(74g/m² 목부, 상품명 「타이백 1073B」, 듀폰사), 내수압 17KPa, 통기성 0.5초/100cc.

- [0133] 실시예 17:
- [0134] 폴리에스테르 부직포(발수 가공 있음)(230g/m² 목부, 상품명 「에르타스 스매쉬」 Y65230, 아사히카세이사), 내수압 1KPa, 통기성 0.5초/100cc.
- [0135] 비교예 6:
- [0136] 폴리에틸렌 다공질 필름(40g/m² 목부, 상품명 「C5F4040B」, 미쓰비시 케미컬사), 내수압 250KPa, 통기성 1,000(초/100cc).
- [0137] 비교예 7:
- [0138] 폴리에틸렌 다공질 필름(60g/m² 목부, 상품명 「KTF」, 태양제막 주식회사), 내수압 300KPa 초과, 통기성 12,000(초/100cc).
- [0139] 주입 공정에서는, 액체 성분으로서 발열체 1개당 0.4g의 물을 주입했다. 주입시의 수압은 20KPa였다.
- [0140] 외봉에의 봉입 공정에서는 액체 주입 후의 발열체를, 반송 라인을 거쳐, 외봉 포장기로 반송하고, 기밀성 포장재(PET 12 μ m/알루미늄박 7 μ m/LLDPE 50 μ m(토호 가공사))에 의해 형성되어 외부 봉투에 열 밀봉하여 밀봉하였다. 액체 성분의 주입 후, 캡슐화되기까지의 시간은 0.5분이었다.
- [0141] 또한, 동일한 조성의 발열 조성물 전구체를 컵 형상 성형물에 넣은 후, 0.4g의 물을 주입하고 나서 상부 부재를 열압착했을 경우, 또는 물도 포함하는 모든 성분을 혼합한 혼합분을 동일한 용기에 봉입한 경우에는, 마찬가지로 반송 라인을 거쳐 외봉에 봉입하기까지 모두 2.5분을 필요로 했다.
- [0142] <포장재의 내수압 및 액체의 주입량의 측정>
- [0143] 용기 본체의 제작에 사용한 포장재의 내수압은 (주)도요세이키제작소제 JIS L1092 B법(고수압법) 7.1.2장 적용 내수도 시험 장치를 이용하여, 이하와 같이 하여 측정했다. 적색으로 착색한 물은 물의 표면 장력(72 mN/m)에 영향을 주지 않는 염료를 사용하고, 증류수에 「아시드 레드」(적색 106호; CAS No. 3520-42-1)를 0.5 중량% 녹여 준비하였다.
- [0144] 150mm 각의 시험편을 고무 링/철망/여지/시험편/고무 링의 순서로 끼워 승압 속도 98KPa/min으로 승압하고, 적색으로 착색한 물이 새기 시작한 압력을 내수압으로 하였다(측정부는 직경 100mm). 또한, 압력 미터는 400KPa까지 메모리가 있지만, 흔들리면 고장의 원인이 되기 때문에 300KPa까지에서 정지했다.
- [0145] 액체의 주입량에 대해서는 액체 주입 전의 발열체(용기 및 발열 조성물 전구체)의 중량을 측정해 두고, 액체 주입 후의 발열체의 중량으로부터 차감하여, 주입량으로 하였다. 각 샘플에 대해 3개씩 측정하고, 평균값을 산출하였다.
- [0146] 결과를 표 6에 나타낸다.

표 6

포장재		실시에 13	실시에 14	실시에 15	실시에 16	실시에 17	비교예 6	비교예 7
		폴리에스테르 부직포	폴리에스테르 부직포	폴리프로필렌 부직포	폴리에틸렌 부직포	폴리에스테르 부직포 (발수가공함)	폴리에틸렌 다공질 필름	폴리에틸렌 다공질 필름
독부 (g/m ²)		200	250	200	74	230	40	60
내수압 (KPa)	①	10	6	12	20	1	220	300 초과
	②	10	9	12	15	1	230	300 초과
	③	8	9	11	15	1	300	300 초과
	평균	9	8	12	17	1	250	300 초과
주입량 (g)	①	0.40	0.39	0.41	0.41	0.41	0.00	0.00
	②	0.41	0.41	0.42	0.42	0.40	0.00	0.00
	③	0.40	0.40	0.44	0.41	0.42	0.00	0.00
	평균	0.40	0.40	0.42	0.41	0.41	0.00	0.00
주입상황	양호	양호	양호	양호	양호	양호	불량	불량
	신속하게 흡수	신속하게 흡수	신속하게 흡수	신속하게 흡수	신속하게 흡수	신속하게 흡수	표면에서 튕김	표면에서 튕김
상승시간 (초)		70	60	60	60	90	—	—
최고온도 (°C)		51.9	53.3	52.8	52.9	52.6	—	—
지속시간 (초)		1062	1008	1188	978	1248	—	—

[0147]

[0148]

실시에 13 내지 17에서는 주입시의 수압보다 낮은 내수압을 갖는 투수성 통기성 포장재를 사용하고 있었기 때문에, 포장재 밖으로부터 주입한 물이 정확하게 발열 조성물 전구체에 흡수되었다. 이에 대해, 내수압이 높은(투수성이 낮은) 통기성 포장재를 사용한 경우(비교예 6, 7)는 물이 전혀 들어가지 않고, 발열 조성물 전구체에 흡수되는 일은 없었다. 그 때문에, 비교예 6, 7은 발열 시험에 사용할 수 없었다.

[0149]

< 발열 시험 >

[0150]

발열 시험은 상기 2. 에 기재된 대로 실시하였다.

[0151]

결과를 도 6에 나타낸다.

[0152]

실시에 13 내지 17의 발열체는 양호한 발열 특성을 나타냈다. 구체적으로는, 외봉으로부터 꺼내 60초 정도면 40°C에 도달하고, 5분 이내에 최고 온도(52 내지 53°C에 도달하고, 40°C 이상을 16 내지 20분 지속할 수 있었다.

[0153]

이 출원은, 2008년 8월 11일 출원의 일본 특허원, 일본 특허 출원 2020-135953에 기초하는 것으로, 일본 특허 출원 2020-135953의 명세서 및 특허 청구의 범위에 기재된 내용은 모두 이 출원 명세서에 포함된다.

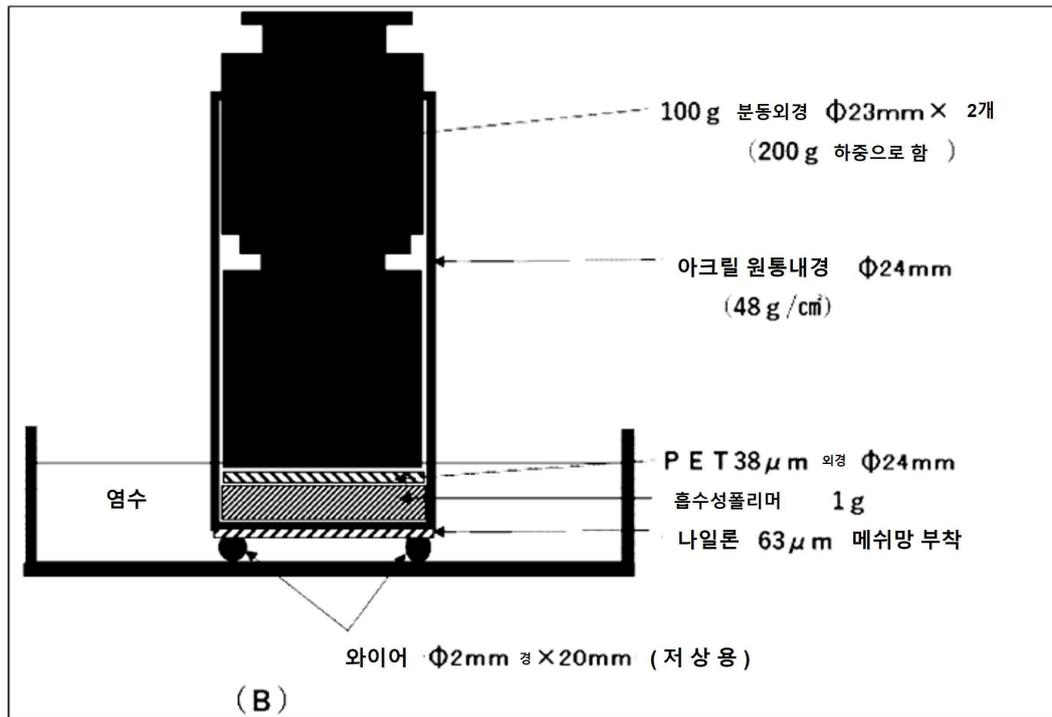
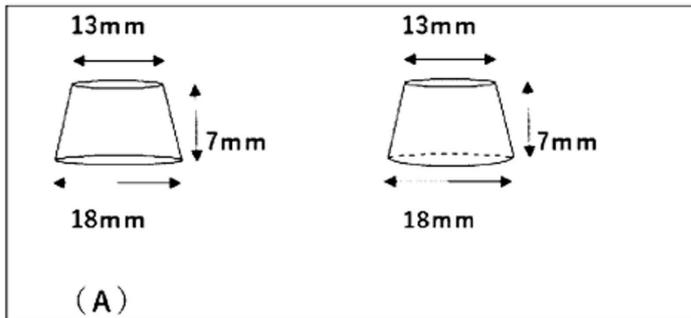
부호의 설명

[0154]

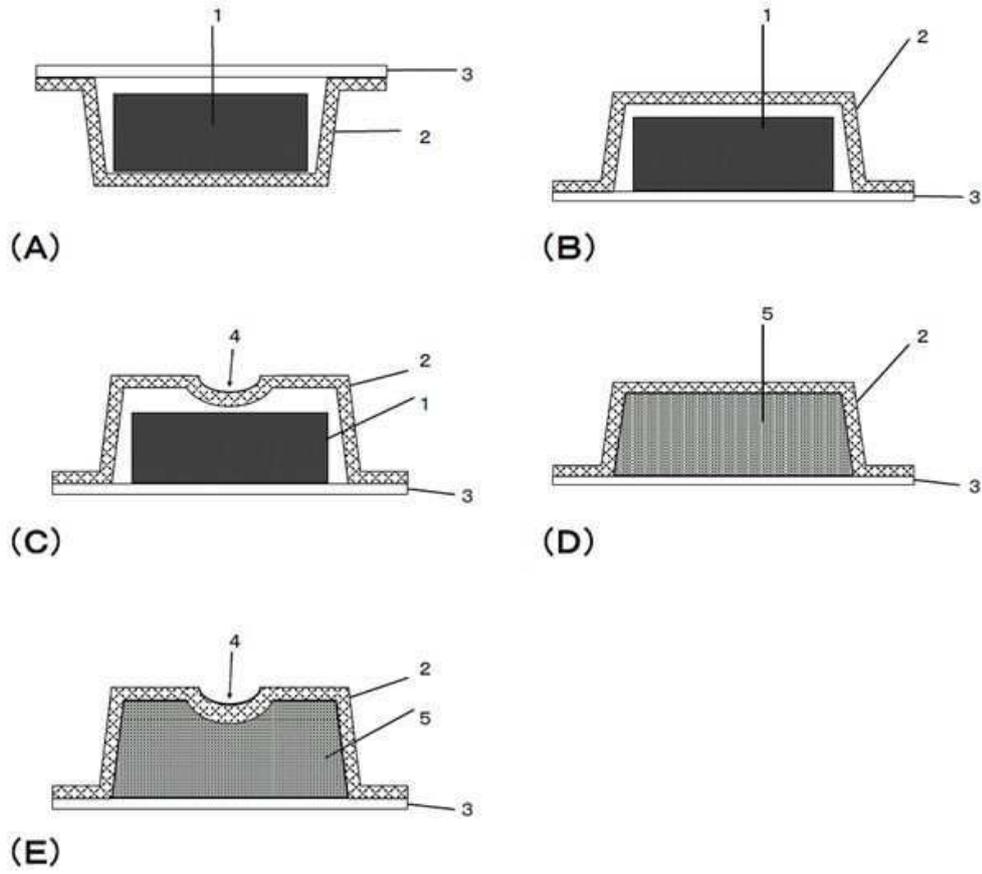
- 1 발열 조성물 전구체
- 2 용기(본체)
- 3 상부 부재
- 4 함몰부
- 5 발열 조성물

도면

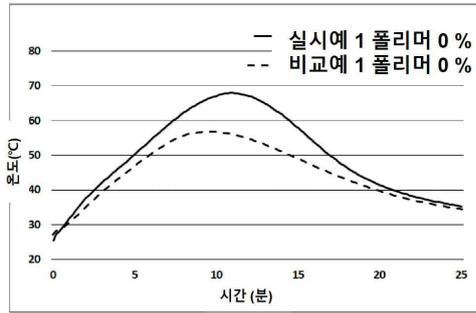
도면1



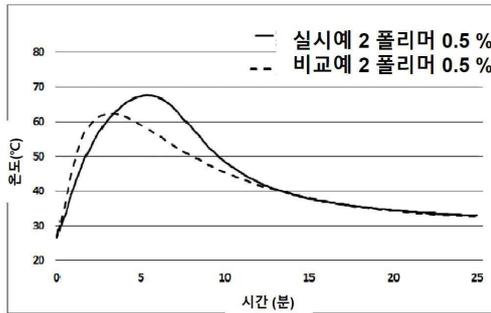
도면2



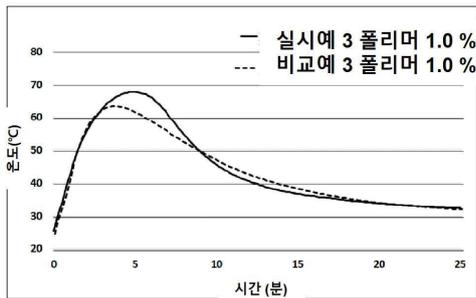
도면3



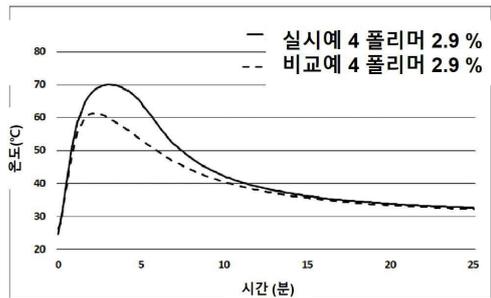
(A)



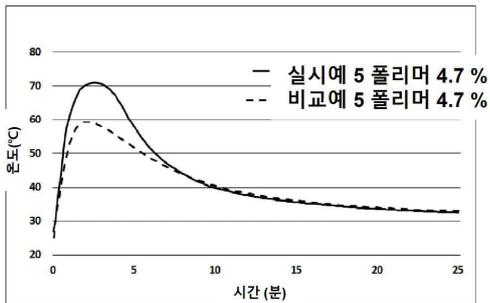
(B)



(C)

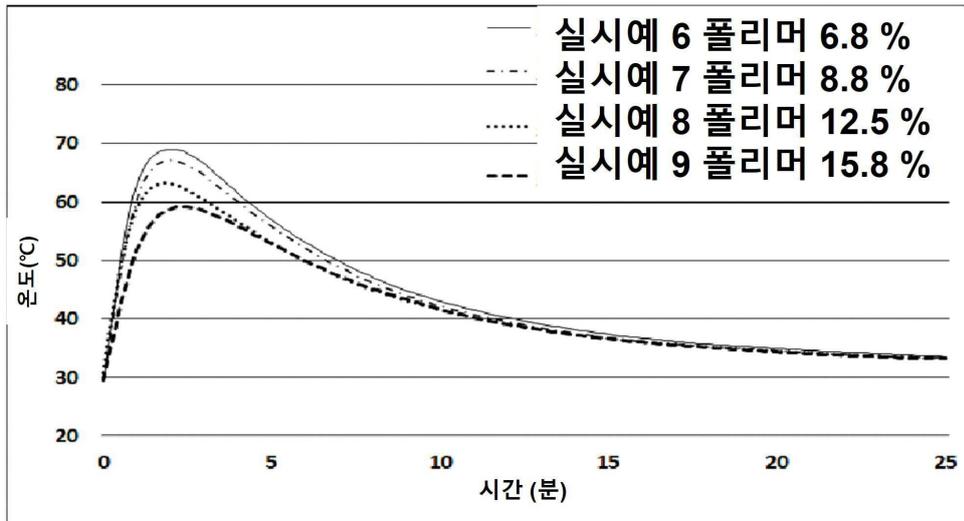


(D)

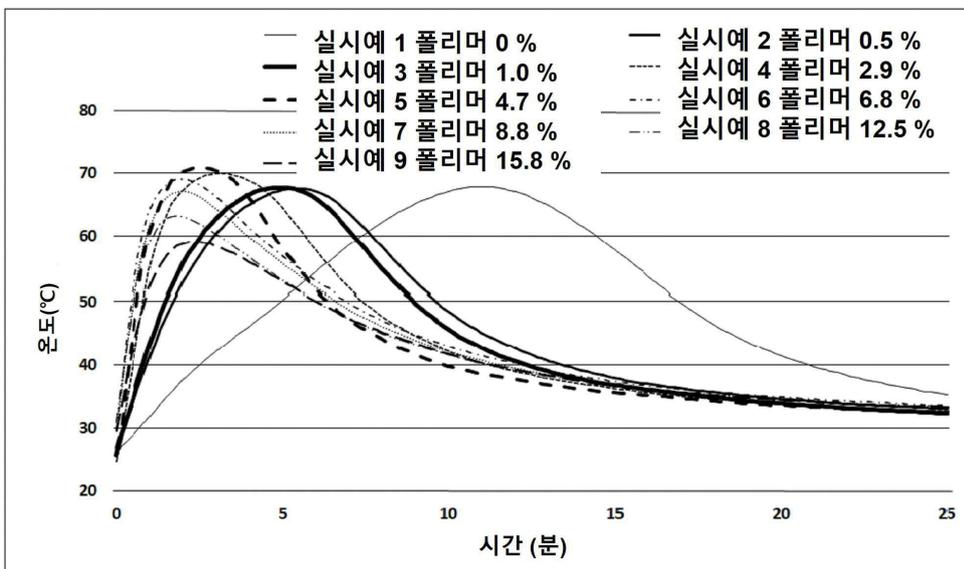


(E)

도면4

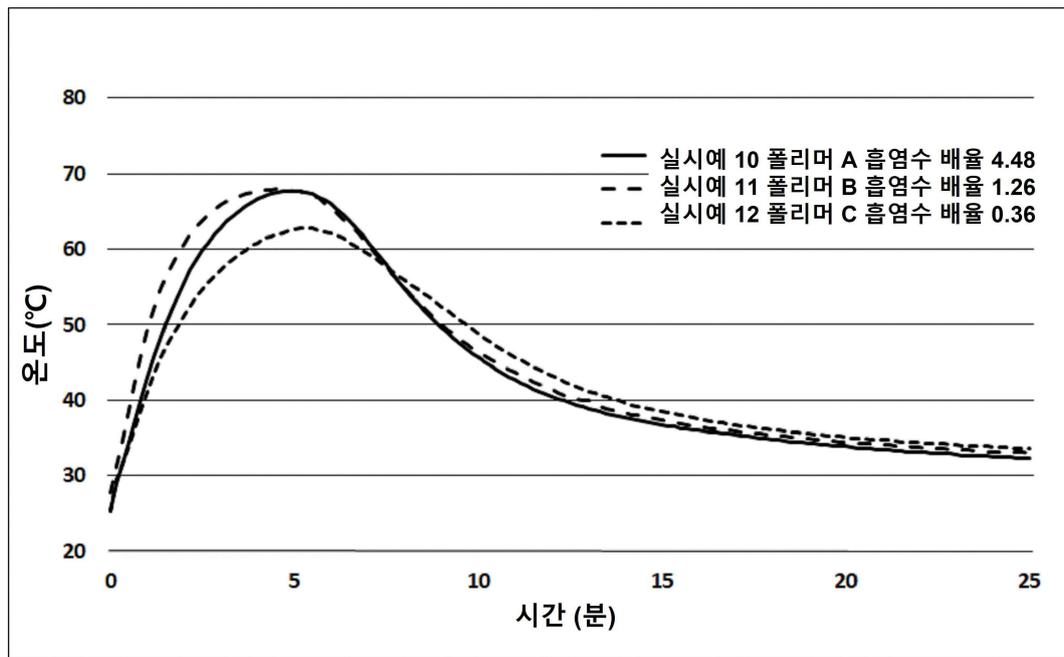


(A)



(B)

도면5



도면6

