

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水分を透過しない容器に、金属ハロゲン化物および油性オイルからなるペースト状発熱製剤を充填してなる吐出製品。

【請求項 2】

金属ハロゲン化物が、平均粒径 $0.5 \sim 200 \mu\text{m}$ でペースト状発熱製剤に分散した請求項 1 記載の吐出製品。

【請求項 3】

金属ハロゲン化物と油性オイルとの配合比が $10/90 \sim 70/30$ (重量比) である請求項 1 または 2 記載の吐出製品。

【請求項 4】

油性オイルが、炭化水素、シリコン油およびエステル油からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1、2 または 3 記載の吐出製品。

【請求項 5】

ペースト状発熱製剤の粘度が、 $1,000 \sim 500,000 \text{ cP}$ である請求項 1、2、3 または 4 記載の吐出製品。

【請求項 6】

ペースト状発熱製剤を収納する内袋を有し、水分を透過しない容器と内袋との間に圧縮ガスが充填されている請求項 1、2、3、4 または 5 記載の吐出製品。

【請求項 7】

ペースト状発熱製剤および親水性製剤を、水分を透過しない容器に非接触状態で収納している請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の吐出製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水分を透過しない容器に、ペースト状発熱製剤を充填してなる吐出製品に関する。さらに詳しくは、皮膚や頭髮などの人体に使用し、使用する際に温熱感を付与する発熱製剤を水分を透過しない容器に充填した吐出製品に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、人体に使用し、使用する際に温熱感を付与する製剤として、酸化還元、水和、溶解などにより発生する熱を利用したものがあ

【0003】

たとえば、酸化剤および還元剤を含み、混合したときに発生する反応熱を利用したエアゾール製品が提案されている(たとえば、特許文献 1 参照)。しかし、還元剤として過酸化水素や過酸化ナトリウムなどの分解されやすい成分を用いているため、製品の安定性が悪く、長期間保存した場合には発熱効果が充分得られない問題がある。さらに還元剤の分解によりガスが発生するため容器の安全性が低くなり、さらに皮膚に対する刺激が大きく、人体への安全性に問題があるものであった。

【0004】

また、ゼオライトおよびオイルを含有するエアゾール組成物を吐出後に水と混合させることによって発熱するエアゾール組成物が提案されている(たとえば、特許文献 2 参照)。しかし、該エアゾール組成物は、水に対する溶解性または親和性の高いオイル(水溶性オイル)が用いられているため、保存中に水溶性オイルの $-OH$ や $-CH_2CH_2O-$ などの親水基とゼオライトとが反応し、発熱効果を低下させる問題がある。

【0005】

また、酸化カルシウムを鉱油などのオイルに分散させた粘性で流動性の非水性組成物を吐出後に水と混合させることによって発熱するパックが提案されている(たとえば、特許文献 3 参照)。しかし、このパックは脱毛剤を配合する脱毛用途であり、発熱させることによって脱毛に要する時間を短縮することを目的としているものである。また、このパッ

10

20

30

40

50

クは、酸化カルシウムが水と反応してアルカリ性を呈するために、皮膚に対する刺激があり、皮膚へ直接吐出する場合、安全性に問題があるものであった。

【0006】

さらに、無機塩類および水に対して混和性を有する液状媒体を含有する温感組成物を、水を含有する発熱反应用液体に混合させることによって発熱するエアゾール組成物が提案されている（たとえば、特許文献4参照）。しかし、該エアゾール組成物も特許文献2のエアゾール組成物と同様に無機塩類を水に対して混和性を有する液状媒体に含有したときに発熱してしまい、後に水と混合させても発熱効果が低いという問題があった。

【0007】

つぎに、特定の油類と、水と混合すると発熱する無機塩および無機酸化物から選択される化合物と、界面活性剤とを含んでなり、使用時に水と混合することによって発熱する非水系化粧品が提案されている（たとえば、特許文献5参照）。 10

【0008】

また、水と混合すると発熱する無機塩および無機酸化物から選択される化合物、ならびに油分を含有する1剤（A）と、多価アルコールを含有する2剤（B）とからなり、使用時に（A）と（B）とを混合することによって発熱する2剤式化粧品が提案されている（たとえば、特許文献6）。 10

【0009】

しかし、特許文献5および6は、長期間保存した場合であっても発熱効果が低下しない保存安定性について考慮していないものであった。 20

【0010】

【特許文献1】特公昭45-19996号公報（3欄3～11行）

【特許文献2】特許第2804351号公報（2欄14行～3欄2行）

【特許文献3】特開昭51-104043号公報（2頁左下欄7～15行）

【特許文献4】特開平10-306276号公報（段落番号[0006]）

【特許文献5】特開平11-228332号公報（段落番号[0006]）

【特許文献6】特開平11-279031号公報（段落番号[0006]）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】 30

長期間保存した場合であっても発熱効果が低下せず、安定性に優れ、かつ皮膚や頭髪などの人体への影響の少ない安全性に優れた吐出製品を提供する。さらには、発熱温度や持続時間などの発熱効果の調整が容易である吐出製品を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、水分を透過しない容器に、金属ハロゲン化物および油性オイルからなるペースト状発熱製剤を充填してなる吐出製品に関する。

【0013】

さらに、金属ハロゲン化物が、平均粒径0.5～200μmでペースト状発熱製剤に分散していることが好ましい。 40

【0014】

さらに、金属ハロゲン化物と油性オイルとの配合比が10/90～70/30（重量比）であることが好ましい。

【0015】

さらに、油性オイルが、炭化水素、シリコーン油およびエステル油からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0016】

さらに、ペースト状発熱製剤の粘度が、1,000～500,000cPであることが好ましい。

【0017】 50

さらに、吐出製品は、ペースト状発熱製剤を収納する内袋を有し、水分を透過しない容器と内袋との間に圧縮ガスが充填されていることが好ましい。

【0018】

さらに、ペースト状発熱製剤および親水性製剤を、水分を透過しない容器に非接触状態で収納していることが好ましい。

【発明の効果】

【0019】

本発明は、水分を透過しない容器に、金属ハロゲン化物と油性オイルからなるペースト状発熱製剤を充填することにより、吐出物（ペースト状発熱製剤）を皮膚や頭髮などの水分と接触させたときに得られる温熱感（発熱温度や持続時間などの発熱効果）の調整が容易であり、さらに長期間保存した場合であっても発熱効果が低下することのない安定な吐出製品を提供することができる。また、発熱製剤を充填する内袋を有し、水分を透過しない容器と内袋の間に加圧剤が充填されている吐出製品とすることにより、吐出物量の調整が容易であり、金属ハロゲン化物が水に溶解する状態を調整しやすく、所望の発熱状態が得やすい吐出製品を提供することができる。さらに、発熱製剤および親水性製剤を水分を透過しない容器に非接触状態で収納する場合は、発熱製剤と親水性製剤の吐出量比を調整できるため、設計通りの発熱効果が得られる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明は、水分を透過しない容器に、金属ハロゲン化物および油性オイルからなるペースト状発熱製剤を充填してなる吐出製品に関する。

20

【0021】

金属ハロゲン化物は、水に溶解することによって熱を発生する発熱成分である。金属ハロゲン化物は、人体に対して安全性に優れている点で、金属ハロゲン化物以外の水に溶解することで発熱する化合物に比べて優れている。

【0022】

金属ハロゲン化物の具体例としては、高い発熱効果が得られる点から塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化チタンなどの無水物、水和物があげられ、さらに安定性に優れている点から、無水物を用いることが好ましく、特に安全性に優れている点から、無水塩化マグネシウムを用いることが好ましい。

30

【0023】

金属ハロゲン化物の含有量は、発熱製剤中に5～70重量%が好ましく、10～60重量%がより好ましい。含有量が5重量%未満では発熱量が少なくなり、十分な温熱感が得られにくくなる傾向があり、70重量%をこえると発熱製剤に流動性が無くなり、塗布しにくく、使用感が悪くなる傾向がある。

【0024】

なお、金属ハロゲン化物の表面を疎水性成分で撥水処理することにより、発熱温度と持続時間を調整することができる。

【0025】

油性オイルは、金属ハロゲン化物を分散させて保管時に金属ハロゲン化物が水分と接触するのを防止し発熱効果を持続させるために用いられる。なお、本発明でいう油性オイルとは、水の溶解度が極めて低く、水に対して混和性を有しないオイルをいう。

40

【0026】

油性オイルの具体例としては、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ミリスチルアルコール、オレイルアルコール、イソステアリルアルコールなどの高級アルコール、ノルマルペンタン、イソペンタン、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、デカン、スクワラン、スクワレン、流動パラフィン、イソパラフィン、ケロシン、固形パラフィンなどの炭化水素、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの高級脂肪酸、メチルポリシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチ

50

ルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンなどのシリコーン油、ミリスチン酸イソプロピル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジエトキシエチル、コハク酸ジエトキシエチル、パルミチン酸セチル、イソノナン酸イソノニル、イソノナン酸イソトリデシル、パルミチン酸オクチル、ミリスチン酸イソステアリル、ジ - 2 - エチルヘキサ酸ネオペンチルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、アジピン酸ジ - 2 - ヘプチルウンデシル、トリ 2 - エチルヘキサ酸グリセリル、トリ (カプリル・カプリン酸) グリセリン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラ 2 - エチルヘキサ酸ペンタエリスリット、乳酸オクチルドデシル、リンゴ酸ジイソステアリルなどのエステル油、ミツロウ、ラノリン、カンデリラロウ、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどのロウ (ワックス類)、ツバキ油、トウモロコシ油、オリーブ油、ヒマシ油、サフラワー油、ホホバ油、ヤシ油などの油脂などがあげられる。なかでも、金属ハロゲン化物の保存安定性に優れている点で、炭化水素、シリコーン油、およびエステル油などの水酸基やオキシエチレン基などの親水基を有さないオイルが好ましい。またノルマルペンタン、イソペンタン、ノルマルヘキサ、イソヘキサなどの炭素数が 5 ~ 6 の炭化水素や、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンなどの揮発性シリコーンなどの揮発性オイルを用いる場合には、吐出時にオイルの揮発が早く、発熱温度や発熱時間を調整することができ、さらに、ベタツキ感が少なく、優れた使用感が得られる点で好ましい。油性オイルは、これらの油性オイルを 2 種類以上混合して用いてもよい。

10

20

【0027】

油性オイルの含有量は、発熱剤中 30 ~ 90 重量% が好ましく、40 ~ 80 重量% がより好ましい。含有量が 30 重量% 未満では発熱剤に流動性が無くなり、塗布しにくく、使用感が悪くなる傾向があり、90 重量% をこえると使用後の洗浄に手間がかかりやすく、また、金属ハロゲン化物を所望量配合できなくなり発熱効果が不十分となる傾向がある。

【0028】

金属ハロゲン化物と油性オイルとの配合比は 10 / 90 ~ 70 / 30 (重量比) であることが好ましく、20 / 80 ~ 60 / 40 であることがより好ましい。配合比が 10 / 90 未満の場合では発熱剤の粘度が低くなり、塗布する際に垂れやすくなる傾向があり、70 / 30 をこえると発熱剤に流動性が無くなり、塗布しにくく、使用感が悪くなる傾向がある。また、本発明の発熱剤には、金属ハロゲン化物および油性オイルの他に、界面活性剤、有効成分、増粘剤、粉体などを配合することができる。

30

【0029】

界面活性剤は、金属ハロゲン化物を油性オイル中に分散しやすくするために、また、使用時に金属ハロゲン化物の水との接触状態を調整して所望の発熱効果を得られやすくするために、さらには皮膚や頭髮に付着した油性オイルが水洗いにより容易に洗浄・除去し易くするために用いられる。

【0030】

界面活性剤としては、たとえばソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリ (ジ、トリ、テトラ、ペンタ、ヘキサ、デカなど) グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油・硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンラノリンアルコール、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルジメチルアミンオキシド液、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、脂肪酸アルキロールアミド、アルキルグルコシド、アルキルポリグルコシド、ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体、ポリオキシプロピレン・メチルポリシロキサン共重合体などがあげられる。なかでも、長期間保存

40

50

した場合でも発熱効果が低下せず、また、使用時の発熱効果を長く維持できる点で、HLBが12以下、特に11以下である親油性の界面活性剤が好ましい。HLBが12以下の界面活性剤としては、ソルビタンモノラウレート(8.6)、ソルビタンモノパルミテート(6.7)、ソルビタンモノステアレート(4.7)、ソルビタンセスキステアレート(4.2)、ソルビタンモノオレエート(4.3)、ソルビタンセスキオレエート(3.7)、ソルビタントリオレエート(1.7)などのソルビタン脂肪酸エステル類、グリセリルモノステアレート(1.5~10.0)、グリセリルモノミリステート(3.5~8.5)などのグリセリン脂肪酸エステル類、ジグリセリルモノステアレート(5.0)、ジグリセリルモノオレエート(5.5)、ジグリセリルモノイソステアレート(5.5)などのジグリセリン脂肪酸エステル類、トリグリセリルモノオレエート(10.0)、トリグリセリルモノステアレート(10.0)などのトリグリセリン脂肪酸エステル、テトラグリセリルモノステアレート(6.0)、テトラグリセリルモノオレエート(6.0)などのテトラグリセリン脂肪酸エステル類、ペンタグリセリルトリミリステート(8.0)、ペンタグリセリルトリオレエート(7.0)などのペンタグリセリン脂肪酸エステル類、ヘキサグリセリルトリステアレート(2.5)などのヘキサグリセリン脂肪酸エステル類、およびデカグリセリルジイソステアレート(10.0)、デカグリセリルジオレエート(10.0)、デカグリセリルトリステアレート(7.5)、デカグリセリルトリオレエート(7.0)、デカグリセリルペンタステアレート(2.5)などのデカグリセリン脂肪酸エステル類、POE(5)グリセリルモノステアレート(9.5)などのポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、POE(6)ソルビタンモノステアレート(9.5)、POE(6)ソルビタンモノオレエート(10.0)、POE(20)ソルビタントリオレエート(11.0)、POE(20)ソルビタントリステアレート(10.5)などのポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、POE(6)ソルビットテトラオレエート(8.5)などのポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、POE(10)ベヘニルエーテル(10.0)、POE(2)オレイルエーテル(7.5)、POE(2)セチルエーテル(8.0)、POE(2)ラウリルエーテル(9.5)、POE(7)オレイルエーテル(10.5)などのポリオキシエチレンアルキルエーテル、ラウリルグルコシド(7.7)などのアルキルグルコシド、ラウリルジメチルアミンオキシド液(6.1)などのアルキルジメチルアミンオキシド液などがあげられる。HLBが12以下である界面活性剤は、油性オイルとして、または油性オイルの一部として用いることができる。なお、吐出後短時間で発熱効果を得たい場合や、洗浄性を向上させるために、HLBが12以上である親水性の界面活性剤を発熱剤の安定性を阻害しない範囲で用いてもよい。

10

20

30

【0031】

HLBが12以上である親水性の界面活性剤としては、たとえば、デカグリセリルモノステアレート(12.0~15.0)、デカグリセリルモノイソステアレート(12.0)、デカグリセリルモノラウレート(15.5)、デカグリセリルモノミリステート(14.0)、デカグリセリルモノオレエート(12.0)などのデカグリセリン脂肪酸エステル、ヘキサグリセリルモノラウレート(14.5)などのヘキサグリセリン脂肪酸エステル、POE(15)グリセリルモノステアレート(13.5)、POE(15)グリセリルモノオレエート(14.5)などのポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、POE(20)ソルビタンモノパルミテート(15.9)、POE(20)ソルビタンモノステアレート(14.9)、POE(20)ソルビタンモノイソステアレート(15.0)、POE(20)ソルビタンモノオレエート(15.0)などのポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、POE(6)ソルビットモノラウレート(15.5)、POE(60)ソルビットテトラステアレート(13.0)、POE(40)ソルビットテトラオレエート(12.5)、POE(60)ソルビットテトラオレエート(14.0)などのポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、POE(5)ラノリンアルコール(12.5)、POE(10)ラノリンアルコール(15.5)、POE(20)ラノリンアルコール(16.0)、POE(40)ラノリンアルコール(17.0)などのポリオ

40

50

キシエチレンラノリンアルコール、POE(40)硬化ヒマシ油(12.5)、POE(60)硬化ヒマシ油(14.0)、POE(100)硬化ヒマシ油(16.5)などのポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、POE(9)ラウリルエーテル(14.5)、POE(21)ラウリルエーテル(19.0)、POE(15)セチルエーテル(15.5)、POE(30)セチルエーテル(19.5)、POE(20)ステアリルエーテル(18.0)、POE(10)オレイルエーテル(14.5)、POE(20)オレイルエーテル(17.0)、POE(20)ベヘニルエーテル(16.5)などのポリオキシエチレンアルキルエーテル、POE(20)POP(4)セチルエーテル(16.5)、POE(20)POP(8)セチルエーテル(12.5)、POE(30)POP(6)デシルテトラデシルエーテル(12.0)などのポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、POE(15)ステアリン酸アミド(18.0)などのポリオキシエチレン脂肪酸アミド、PEG(10EO)モノラウレート(12.5)、PEG(25EO)モノステアレート(15.0)などのポリエチレングリコール脂肪酸エステルなどの非イオン性界面活性剤；

10

ジPOE(10)ラウリルエーテルリン酸ナトリウム(17.0)、ジPOE(8)オレイルエーテルリン酸ナトリウム(12.5)などのポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ジPOE(10)(C12~15)アルキルエーテルリン酸(13.5)、トリPOE(4)ラウリルエーテルリン酸(13.0)、トリPOE(10)(C12~15)アルキルエーテルリン酸(14.0)などのポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸などのアニオン性活性剤などがあげられる。

20

【0032】

なお、前記POEはポリオキシエチレンを、前記POPはポリオキシプロピレンを、前記PEGはポリエチレングリコールを表わし、化合物名の後ろの括弧内にHLB値を示す。

【0033】

界面活性剤の配合量は、発熱剤中1~30重量%であることが好ましく、2~20重量%であることがより好ましい。配合量が1重量%未満では界面活性剤の配合効果が得られにくくなる傾向があり、30重量%をこえると界面活性剤によるべたつきが強くなり、使用感が低下する傾向がある。

【0034】

有効成分は、発熱剤の用途や目的などに応じて適宜選択して配合することができる。有効成分としては、たとえばサリチル酸メチル、カンフル、インドメタシン、ピロキシカム、フェルピナク、ケトプロフェン、イブプロフェンなどの消炎鎮痛剤、アラントイン、グリチルレチン酸、アズレンなどの抗炎症剤、塩酸ジブカイン、塩酸テトラカイン、塩酸リドカイン、リドカインなどの局所麻酔剤、ジフェンヒドラミン、塩酸ジヘンヒドラミン、マレイン酸クロルフェミラミンなどの抗ヒスタミン剤、クロタミトン、イクタモール、尿素などの鎮痒剤、トルナフテート、硝酸ミコナゾール、硝酸エコナゾールなどの抗真菌剤、1-メントール、カンフル、ハッカ油などの清涼剤、酸化亜鉛、アラントインヒドロキシアルミニウム、タンニン酸、クエン酸、乳酸などの収斂剤、プロピレングリコール、グリセリン、1,3-ブチレングリコール、コラーゲン、キシリトール、ソルビトール、ヒアルロン酸、カロニン酸、乳酸ナトリウム、dl-ピロリドンカルボン酸塩、ケラチン、カゼイン、レシチン、尿素、セラミドなどの保湿剤、塩化ステアリルトリメチルアンモニウムなどのトリートメント剤、パラオキシ安息香酸エステル、安息香酸ナトリウム、フェノキシエタノール、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、塩化クロルヘキシジン、バラクロルメタクレゾール、銀などの殺菌(抗菌)・防腐剤、ラウリルメタクリレート、ゲラニルクロトレート、ミリスチン酸アセトフェノン、酢酸ベンジル、プロピオン酸ベンジル、安息香酸メチル、フェニル酢酸メチル、茶エキスの消臭・防臭剤、グリシン、アラニン、ロイシン、セリン、トリプトファン、シスチン、システイン、メチオニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、アルギニンなどのアミノ酸、レチノール、パルミチン酸レチノール、塩酸ピリドキシン、ニコチン酸ベンジル、ニコチン酸アミド、ニコチン酸d

30

40

50

1 - - トコフェロール、ビタミンD 2、d 1 - - トコフェロール、酢酸d 1 - - トコフェロール、パントテン酸、ビオチンなどのビタミン類、エラストラジオール、エチニルエストラジオールなどのホルモン類、加水分解ベジタブルプロテインなどのタンパク質、シャクヤクエキス、ヘチマエキス、バラエキス、レモンエキス、アロエエキス、ショウブ根エキス、ユーカリエクス、セージエキス、海藻エキス、プラセンタエキス、シルク抽出液などの各種抽出液、香料などがあげられる。なお、有効成分は油性オイルに溶解して配合することが好ましいが、油性オイルに溶解しない有効成分の場合は発熱剤中に分散させてもよい。また、発熱剤を後述する親水性剤と併用して用いる場合は、親水性剤に配合してもよい。

【0035】

有効成分の配合量は、発熱剤中0.01~20重量%、さらには0.05~10重量%であることが好ましい。有効成分の配合量が0.01重量%未満では有効成分の濃度が低くなりすぎ有効成分の効果を得るためには使用量が多くなる。一方、20重量%をこえると有効成分の濃度が高くなりすぎ、有効成分によっては悪影響をおよぼす場合がある。

【0036】

前記増粘剤は、油性オイルの粘度を高くし発熱剤の粘度を調整して金属ハロゲン化物の安定性や水への溶解状態、さらには発熱状態を調整するなどの目的で用いられる。増粘剤としてはたとえばパルミチン酸デキストリンなどがあげられる。

【0037】

前記増粘剤の配合量は、発熱剤中0.1~10重量%、さらには0.5~5重量%であることが好ましい。増粘剤の配合量が0.1重量%未満では発熱剤を増粘する効果が得られにくくなる。一方10重量%をこえると粘度が高くなりすぎて使用感が悪くなり、取り扱いにくくなる。

【0038】

粉体は、粉体自体が有効成分として作用したり、有効成分を担持する担体、患部表面を保護するなどの目的で用いられる。粉体としては、たとえばタルク、カオリン、シリカ、ウンデシレン酸亜鉛、無水珪酸、珪酸マグネシウム、マイカ、雲母チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ジメチルジステアリルアンモニウムベントナイト、二酸化ケイ素、シリコンパウダーなどの無機粉末、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12等のポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、アクリル樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂等の有機粉末をあげることができる。これらの粉末は、単独でまたは2種以上併用して用いることができる。さらに、発熱補助成分として、金属ハロゲン化物以外の発熱成分を配合してもよい。発熱補助成分としては、ゼオライトなどがあげられる。発熱補助成分の配合量は発熱剤中0.1~20重量%、さらには0.5~10重量%であることが好ましい。

【0039】

本発明の発熱剤は、金属ハロゲン化物および油性オイルとを攪拌や練合などにより混合して金属ハロゲン化物を油性オイルに分散させることにより調製することができる。また、界面活性剤や有効成分などを配合する場合には、予め油性オイル中に溶解あるいは分散させた後、金属ハロゲン化物と混合してもよく、金属ハロゲン化物と油性オイルとを混合する際に共に混合してもよい。

【0040】

かくして得られる発熱剤はペースト状(スラリー状、ゲル状、クリーム状を含む)を呈しており、その粘度(20℃)は1,000~500,000cPであることが好ましく、2,000~300,000cPであることがより好ましい。粘度が1,000cP未満では粘性が低すぎるためと塗布する際に垂れやすくなる傾向があり、500,000cPをこえると流動性が無くなって固体に近くなり、塗り伸ばしにくく使用感が悪くなる傾向がある。

【0041】

10

20

30

40

50

ペースト状の発熱剤中に分散している金属ハロゲン化物の平均粒径は0.5~200 μm であることが好ましく、1~150 μm であることがより好ましい。平均粒径が0.5 μm 未満では水と接触すると短時間で溶解しやすく反応直後の温度上昇は大きくなるが、発熱効果が持続し難い傾向があり、200 μm をこえると皮膚などに塗り伸ばす際にザラツキ感が強くなり、使用感が悪くなる傾向がある。また、エアゾールバルブなどの細い通路を通過して吐出させる場合には、通路や孔で詰まりやすくなる。なお、粒径を調整することにより、発熱温度と持続時間を調整することができる。

【0042】

また、本発明の吐出製品は、使用時に金属ハロゲン化物の溶解状態を調整し、所望の発熱効果（発熱温度、持続時間）を得やすくするために、親水性製剤と共に使用する発熱反応製剤とすることができる。

10

【0043】

親水性製剤は特に限定は無く、たとえば、水、低級アルコールや多価アルコールなどの水溶性アルコール、さらにこれらに混合物などがあげられる。

【0044】

水としては、たとえば精製水、イオン交換水、生理食塩水などがあげられる。

【0045】

低級アルコールとしては、たとえば、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコールがあげられる。

【0046】

多価アルコールとしては、たとえば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、グリセリン、キシリトール、ソルビトール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジグリセリン、トリエチレングリコール、トリグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどがあげられる。

20

【0047】

なお、吐出後ゆるやかに温熱感が得られ、かつ温熱感を長時間持続させたい場合は、親水性製剤中の水の量を30重量%以下、さらには20重量%以下にすることが好ましい。水の量が30重量%を越えると発熱成分（金属ハロゲン化物）が短時間で水に溶解しやすくなる傾向があり、温度上昇が速く、持続時間が短くなりやすい。また、親水性製剤に水を配合せず、発熱成分を多価アルコールや低級アルコール、親水性界面活性剤などのOH

30

【0048】

また、親水性製剤は、金属ハロゲン化物の溶解性を調整して所望の発熱効果を得やすくするために水溶性高分子を配合して親水性溶剤の粘度を調整することが好ましい。水溶性高分子としては、たとえば、寒天、カゼイン、デキストリン、ゼラチン、ペクチン、デンプン、アルギン酸ナトリウム、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ニトロセルロース、結晶セルロース、変性ポテトスターチ、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸ナトリウム、キサンタンガムなどがあげられる。

40

【0049】

水溶性高分子の含有量は、親水性製剤を所望の粘度に調整する量であり、たとえば、親水性製剤中に0.001~10重量%が好ましい。0.001重量%未満では増粘効果が得られにくくなる傾向があり、10重量%をこえて配合しても増粘効果に大きな差が無く不経済となり、使用感が悪くなる傾向がある。

【0050】

さらに、親水性製剤は、有効成分や界面活性剤、pH調整剤などを配合することもできる。

【0051】

有効成分は、前述の発熱剤と同じ有効成分を配合することができ、その配合量も発熱

50

製剤と同量配合することができる。また、両製剤に同じ有効成分を配合してもよい。

【0052】

界面活性剤は、親水性製剤を発熱製剤と同じペースト状あるいは泡状にして発熱製剤中の金属ハロゲン化物と水分との接触を調整したり、また、使用後に洗浄しやすくするために用いられる。さらに、発熱製剤に界面活性剤を配合せず、親水性製剤に界面活性剤を配合して発熱製剤中の金属ハロゲン化物と親水性製剤中の水分との接触を調整して発熱効果を調整することができる。その場合、発熱製剤には親水基が含まれないため、特に安定性に優れた吐出製品が得られ、設計通りの発熱効果が得られる。また、界面活性剤を油性オイルとともに配合して親水性製剤を油中水型あるいは水中油型エマルジョンにしてもよい。油中水型エマルジョンとする場合は、吐出後直ぐに発熱成分が水へ溶解しないため、吐出物を指で塗り伸ばすなど、使用時に剪断を加えたときに温熱感が得られるようにすることができる。さらに、吐出物に剪断を加えることで発熱製剤と親水性製剤とがエマルジョンを形成しても良い。この場合、吐出物がクリーム状に変化して塗り伸ばしやすくなるなど、使用感を向上させることができる。界面活性剤としては特に限定されず、前述の親油性および親水性の界面活性剤を用いることができる。

10

【0053】

pH調整剤は、親水性製剤のpHを調整して皮膚や頭髮への影響を少なくするだけでなく、金属ハロゲン化物の溶解性を調整して発熱効果を調整するために用いられる。pH調整剤としては、たとえば、クエン酸、乳酸、リンゴ酸、コハク酸、アジピン酸、酒石酸、グリコール酸、フタル酸、マロン酸、アスコルビン酸、酢酸などの有機酸、リン酸2水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、アミノメチルプロパノール、アミノメチルプロパンジオール、アミノエチルプロパンジオール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、水酸化カリウムなどがあげられる。

20

【0054】

親水性製剤は、水溶性高分子や有効成分、界面活性剤などの任意成分を水や水溶性アルコール、アルコール水溶液などに溶解あるいは分散、乳化させることにより調製することができる。

【0055】

かくして得られる親水性製剤は、発熱製剤に求められる性能に応じてその形態を適宜選択することができる。たとえば液状、粘度が10~1,000cP程度の粘ちょう液、さらには、水溶性高分子や界面活性剤などを配合してその粘度を上昇させてペースト状（スラリー状、ゲル状、クリーム状を含む）とすることもできる。また、イソペンタンやノルマルペンタンなどの微発泡剤や、ノルマルブタン、イソブタン、プロパンなどの発泡剤を配合して泡状（微発泡、後発泡を含む）としてもよい。なお、親水性製剤をペースト状とする場合は、発熱製剤を親水性製剤との粘度比を1:5~5:1、さらには1:3~3:1に調整することが好ましい。特に、吐出後発熱製剤と混和させ易い点から両者の粘度比を1:2~2:1と同程度にすることが好ましい。また、前記粘度比の範囲内で両者に粘度差を設け、発熱状態を調整することもできる。

30

【0056】

発熱製剤と共に親水性製剤を用いる場合、発熱製剤と親水性製剤との吐出量比は10/90~90/10（重量比）であることが好ましく、20/80~80/20であることがより好ましい。吐出量比が10/90未満では親水性製剤が過剰となり、金属ハロゲン化物が溶解しても過剰量の親水性製剤により温度上昇が抑制されて発熱効果が小さくなりやすい傾向があり、90/10をこえると発熱製剤中の金属ハロゲン化物が親水性製剤に均等に溶解しにくくなり、発熱効果にバラツキが生じやすく、また発熱効果が小さくなる傾向がある。特に、発熱製剤と親水性製剤とを40/60~60/40とほぼ等重量の比率で吐出する場合は、吐出された発熱製剤に含まれる発熱成分と親水性製剤に含まれる水の量を設定し易く、発熱温度や持続時間などの発熱効果の調整が容易になり、所望の発熱効果が得やすくなる。

40

50

【0057】

本発明の吐出製品は、水分を透過しない容器である容器本体に前述の発熱剤を充填したものである。水分を透過しない容器とは、水分を透過しない素材を用いた容器をいい、吐出時および保管時に、充填された発熱剤と空気中の水分が接触しないように、吐出できる構造を持つ容器をいう。

【0058】

このような構造を持つ容器としては、たとえば、気密性を有するポンプ付き容器、エアゾール容器などがあげられる。

【0059】

図1は容器本体2の頭部に装着されるポンプ部の断面、図2はポンプ付き容器の一例の断面である。 10

【0060】

図2に示すポンプ付き容器は、容器本体2と、容器本体2の頭部に装着されるバルブ6を備えるポンプ部と、ポンプ部を作動させる吐出部材7とからなる。

【0061】

容器本体2は、水分を透過しないものであれば特に限定はなく、たとえば、アルミニウムやブリキなどの金属、ポリエチレンテレフタレートなどの合成樹脂、耐圧ガラスなどを用いることができる。また、容器本体2は、円筒状であり、底部に挿入されている可動底部8と、上端に形成された筒状口部のシリンダー9とを有する。

【0062】

可動底部8は、容器本体2の内面と密着摺動し、内部が負圧になれば頭部側へ移動してピストンの働きをする底部材10と、底部材10を頭部側にのみ移動可能にする爪11と、爪11を拡大方向に付勢するバネ12とからなる。 20

【0063】

図1に示すポンプ部は、一方の端部がシリンダー9内に摺動自在に挿入された第1筒部13および該第1筒部13の他方の端部に固着されており先端面が閉塞された第2筒部14からなるピストンを有し、さらに第2筒部14の先端部に横孔15が形成され、該横孔15を密閉するように第2筒部14先端外周に密嵌着された弾性を有するリング状パッキン16とからなるバルブ6を備えている。なお、第1筒部13と第2筒部14との間には、ボール弁式の逆止弁17が設けられている。 30

【0064】

吐出部材7は、ピストンを覆うように設けられるとともに、その内周面にバルブ6の開弁部を有するスパウト18と、該スパウト18を容器本体2から拔出する方向に付勢する第2スプリング19、およびピストンを容器本体2から拔出する方向に付勢する第1スプリング20からなる。

【0065】

該ポンプ付き容器を用いて吐出製品1を製造する場合は、発熱剤4を容器本体2に充填したのち、容器本体2のシリンダーにバルブ6を備えるポンプ部を装着し、さらにスパウト18を取り付けることにより得ることができる。

【0066】

該吐出製品1を使用する際には、吐出部材7を押し下げるとスパウト18の開弁部がリング状パッキン16をたわませて横孔15を開口するとともに、ピストンが下方に移動しながら発熱剤4を押し出す。吐出部材7の押し下げを止めると第2スプリング19の弾発力でスパウト18は元の位置に復帰し、リング状パッキン16も元の状態に復帰して横孔15を塞ぐ。このとき容器本体2は負圧となるが、可動底部8が容器本体2の頭部側へ移動し、負圧が解消される。 40

【0067】

該ポンプ付き容器を用いることにより、発熱剤4を空気中の水分と接触しないように吐出でき、また、可動底部8が容器本体2の頭部側へ移動して気密状態にするので、空気中の水分が発熱剤の充填部分に侵入することがない。 50

【0068】

図3に本発明の吐出製品1に用いられるエアゾール容器の一例を示す。

【0069】

該エアゾール容器は、内部に可撓性を有する内袋21を備えた容器本体2と、容器本体2開口部に固着されるバルブ6と、バルブ6に装着される吐出部材7とからなる。

【0070】

容器本体2は、水分を透過せず、耐圧性を有するものであれば特に限定はなく、たとえば、アルミニウムやブリキなどの金属、ポリエチレンテレフタレートなどの合成樹脂、耐圧ガラスなどを用いることができる。また、容器本体2は有底筒状であり、開口部にバルブ6を固着するためのビード部が形成されている。

10

【0071】

内袋21は、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリエーテル、ポリアミド、フッ素樹脂などの合成樹脂やアルミニウムなどの金属箔の単層体およびこれらの積層体で有底筒状に形成されており、圧力差により収縮する可撓性を有する。内袋21は容器本体2に挿入され、その底部が容器本体2の底部と当接している。

【0072】

バルブ6は、容器本体2のビード部にクリンプ（あるいはクリンチ）されるマウンティングカップ22と、該マウンティングカップ22中央に保持されるハウジング23と、ハウジング23内に上下動自在に収容されるステム24と、ステム24のステム孔25を開閉するステムラバー26と、ステム24を常時上向きに付勢し、ステム孔25がステムラバー26によりシールされる位置にするスプリング27とからなる従来公知のものである。

20

【0073】

なお、ハウジング23の下端に容器底部近辺まで伸びるディップチューブを備えたバルブ6を用いてもよい。また、ステム24を傾動可能とし、傾動したときにステム孔25が開放され、発熱製剤4を吐出できるティルト式バルブを用いてもよい。

【0074】

吐出部材7は、バルブ6のステム24に装着され、バルブ6から吐出孔5まで連通する通路28を有する。

【0075】

該エアゾール容器を用いて吐出製品1を製造する場合は、内袋21に発熱製剤4を充填したのち、内袋21と容器本体2との間の空間である加圧剤充填部3に圧縮ガスや液化ガスなどの加圧剤を充填し、バルブ6のマウンティングカップ22を容器本体2のビード部に固着し、さらにバルブ6のステム24に吐出部材7を装着することにより製造することができる。圧縮ガスとしては、チッ素ガスや炭酸ガス、亜酸化チッ素ガス、圧縮空気などを用いることができる。

30

【0076】

圧縮ガスの充填量は、エアゾール容器内部の圧力が0.3~1.0MPaとなる量であることが好ましい。充填量が0.3MPaより少ないと発熱製剤を全量吐出できなくなる傾向があり、1.0MPaをこえると発熱製剤を全量吐出したのちでも圧力が高く、廃棄時の安全性が低い傾向がある。液化ガスとしては液化石油ガス、ジメチルエーテル、各種フロン類およびこれらの混合物などを用いることができる。液化ガスの充填量としては0.1~10重量%であることが好ましい。

40

【0077】

該吐出製品1を使用する際には、吐出部材7を押し下げるとバルブ6が開放され、内袋21内部と大気とが連通する。このとき加圧剤の圧力により内袋21が収縮されて内袋21内部の発熱製剤4が外部に吐出される。

【0078】

該エアゾール容器を用いることにより、発熱製剤4を空気中の水分と接触しないように吐出でき、また、発熱製剤4の吐出時や、発熱製品1の保管時は、加圧剤によって内袋2

50

1 が常に加圧された状態となっているので、空気中の水分が発熱剤 4 の充填部分に侵入することがない。なお、容器本体と内袋との間の空間に、シリカゲルやゼオライトなどの水分を吸着する吸着剤を設けても良い。この場合、前記空間内の水分を低下させることができるため、発熱剤をより安定に保存できる。

【0079】

また、本発明の吐出製品 1 は、発熱剤と親水性剤とを非接触状態で収納可能な容器に充填してもよい。非接触状態で収納可能な容器としては、図 4 および図 5 に示すエアゾール容器などがあげられる。

【0080】

図 4 に本発明の吐出製品 1 に用いられるエアゾール容器の他の形態を示す。

10

【0081】

該エアゾール容器は、図 3 のエアゾール容器よりも細く、内部に可撓性を有する内袋 2 1 を備えた容器本体 2 を 2 本用い、各容器本体 2 の開口部に固着されるバルブ 6 と、2 本の容器本体 2 を連結し各バルブ 6 に装着される吐出部材 7 とからなる。

【0082】

吐出部材 7 は、各バルブ 6 のステム 2 4 に装着され押し部 3 0 を有するノズル 3 1 と、各バルブ 6 のマウンティングカップ 2 2 に装着され、2 本の容器本体 2 を並列的に連結させる連結部材 3 2 と、各容器本体 2 の肩部に装着され、ノズル 3 1 と連結部材 3 2 とを覆うカバー部材 3 3 とを有する。

【0083】

該エアゾール容器を用いて吐出製品 1 を製造する場合は、先ず容器本体 2 の内袋 2 1 に発熱剤 4 を充填したのち、内袋 2 1 と容器本体 2 との間の空間である加圧剤充填部 3 に加圧剤を充填し、バルブ 6 のマウンティングカップ 2 2 を容器本体 2 の開口部に固着して、発熱用第 1 剤を製造する。一方で、他の容器本体 2 の内袋 2 1 に親水性剤 2 9 を充填し、同様に加圧剤を充填しバルブ 6 を固着して発熱用第 2 剤を製造する。さらに発熱用第 1 剤と第 2 剤とを並列にセットし、各エアゾール容器に吐出部材 7 を装着することにより製造することができる。

20

【0084】

該吐出製品 1 を使用する際には、ノズル 3 1 の指押し部 3 0 を押し下げると、各バルブ 6 が開放し、各エアゾール容器から発熱剤 4 と親水性剤 2 9 とがノズル 3 1 に供給され、発熱剤 4 と親水性剤 2 9 とが同時に吐出孔 5 から吐出される。なお、発熱剤 4 と親水性剤 2 9 の粘度や吐出量比などを調整することにより、吐出物の発熱開始時間や温度上昇の速度、持続時間などの発熱状態を調整することができる。また、吐出部材 7 内部の通路 2 8 に隔壁を設けて発熱剤 4 と親水性剤 2 9 とを分離することにより、未反応の状態で吐出することができ、吐出後、指で塗りのばすなどして発熱剤と親水性剤とを混合し、発熱効果を得ることができる。また、吐出部材 7 内部に混合部材を設けて発熱剤 4 と親水性剤 2 9 とが反応し発熱した状態で吐出することもできる。

30

【0085】

図 5 に本発明の吐出製品 1 に用いられるエアゾール容器のさらに他の形態を示す。該エアゾール容器は、容器本体 2 と、上下に収納部を有する可撓性の内袋 2 1 と、内袋 2 1 の上下の収納部を遮断する中栓 3 4 と、容器本体 2 のビード部に固着されるバルブ 6 と、ハウジング 2 3 と中栓 3 4 とを連通するチューブ 3 5 と、ステム 2 4 に装着される吐出部材 7 とからなる。

40

【0086】

内袋 2 1 はひょうたん型であり、中央にくびれ部を有し、くびれ部より下部が下収納部、上部が上収納部に分けられる。他の構成は図 4 の内袋 2 1 と実質的に同じであるが、該形態の場合は 1 つの内袋に異なる内容物を充填しており、親水性剤中の水が内袋を透過して発熱剤中の発熱成分を劣化させる可能性があるため、内袋の材質としてはポリエチレン、ポリプロピレンなどの水透過量の少ないポリオレフィンを用いることが好ましい。中栓 3 4 は、上部にチューブ装着部と該チューブ装着部と下収納部とを連通する通路と

50

を有し、円筒状の側面にくびれ部と係合する係合突起 36 を有する。中栓 34 はくびれ部に挿入されると係合突起 36 がくびれ部と係合して上収納部と下収納部を遮断すると共に、容器が転倒あるいは落下したり、充填時の圧力により衝撃が加わっても中栓 34 はくびれ部から外れない。

【0087】

バルブ 6 は、ハウジング 23 の下部がチューブ 35 を介して内袋 21 の下収納部と連通しており、ハウジング 23 の側面には内袋 21 の上収納部と連通可能な通路 28 が備えている。なお、各通路には、ハウジング 23 内部に導入され、ここで反応した発熱剤 4 と親水性剤 29 とが各収納部に逆流し内容物を劣化させないために逆止弁を設けることが好ましい。また、各通路をバルブ 6 のステム孔 25 まで独立して連通させ、バルブ 6 内では発熱剤 4 と親水性剤 29 とが完全に接触しない状態にしてもよい。

10

【0088】

該エアゾール容器を用いて吐出製品 1 を製造する場合は、内袋 21 の下収納部に発熱剤 4 を充填し、チューブ 35 を挿入している中栓 34 をくびれ部に装着して下収納部を遮断し、上収納部に親水性剤 29 を充填する。ついで、バルブ 6 を容器本体 2 開口部に載置してチューブ 35 をハウジング 23 下部に装着する。さらに内袋 21 と容器本体 2 との間の空間である加圧剤充填部 3 に加圧剤を充填しながらバルブ 6 のマウンティングカップ 22 を容器本体 2 のリード部に固着して、バルブ 6 のステム 24 に吐出部材 7 を装着することにより製造することができる。なお、下収納部に親水性剤 29 を充填し、上収納部に発熱剤 4 を充填してもよい。

20

【0089】

該吐出製品 1 を使用する場合は、吐出部材 7 を押し下げると下収納部から発熱剤 4 がチューブ 35 を通ってハウジング 23 内部に導入され、また、上収納部から親水性剤 29 がハウジング 23 側面の通路 28 を通ってハウジング 23 内部に導入される。ハウジング 23 内部に導入された各内容物は、分離された状態であるいは混合されて発熱した状態でステム孔 25 から吐出部材 7 に送られ、吐出孔 5 より吐出される。該吐出製品も図 4 に示す吐出製品と同様に、発熱剤と親水性剤の粘度や吐出量比などを調整することにより、吐出物の発熱状態を調整することができる。

【0090】

該エアゾール容器を用いることにより、発熱剤 4 を空気中の水分と接触しないように吐出でき、また、発熱剤 4 の吐出時や、発熱製品 1 の保管時は、加圧剤によって内袋 21 が常に加圧された状態となっているので、空気中の水分が発熱剤 4 の充填部分に侵入することがない。

30

【0091】

本発明の吐出製品は、皮膚や頭髮に発熱剤を直接塗布し、皮膚や頭髮、空気中の水分により発熱させてもよいが、塗布したい箇所を予め水で濡らしてから塗布してもよい。また、塗布した後で水を付与してもよい。

【0092】

該吐出製品により得られる発熱効果は、皮膚や頭髮に使用したとき肌で温熱感を感じる程度であることが好ましく、たとえば発熱剤による上昇温度は 5 ~ 60 であることが好ましく、10 ~ 50 であることがより好ましい。また、発熱効果の持続時間は、吐出製品の用途や目的などに応じて調整することができるが、たとえば、温度が 10 以上上昇した状態が 60 秒以上持続することが好ましく、120 秒以上持続することがより好ましい。

40

【0093】

本発明の吐出製品は、特定の成分および形態の発熱剤を前述の水分を透過しない容器に充填しているため、長期間保存した場合であっても金属ハロゲン化物が劣化することなく、発熱効果を維持することができる。そのため、本発明の吐出製品は、特に限定されるものではないが、たとえば保温剤、マッサージ剤、パック剤、クレンジング剤、皮膚保護剤、鎮痛剤、鎮痒剤、シェービング剤、脱毛剤、角質除去剤などの化粧、薬用スキンケア

50

製品やトリートメント剤、スタイリング剤、カラーリング剤などの頭髪用製品として好適に用いることができる。

【実施例】

【0094】

つぎに、本発明の吐出製品を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例中において、とくに断りのない限り、%は重量%を示す。

【0095】

実施例1～3

吐出製品の製造

表1に示す各成分を所定の配合比で混合し、発熱剤を調製した。該発熱剤を図3に示す容器の内袋に充填し、次いで、圧縮ガスとしてチッ素ガスを容器本体と内袋との間の空間に充填し、バルブを固着した。

【0096】

【表1】

表 1

	実施例		
	1	2	3
無水塩化マグネシウム	30.0	30.0	30.0
ペンタステアリン酸デカグリセリル(*1)	10.0	—	—
トリオレイン酸デカグリセリル(*2)	—	10.0	—
モノステアリン酸デカグリセリル(*3)	—	—	10.0
流動パラフィン(*4)	60.0	60.0	60.0
合 計	100.0	100.0	100.0

*1：Decaglyn 7-S（商品名）、HLB2.5、日光ケミカルズ（株）製

*2：Decaglyn 3-O（商品名）、HLB7.0、日光ケミカルズ（株）製

*3：Decaglyn 1-50SV（商品名）、HLB15.0、日光ケミカルズ（株）製

*4：ハイコールK230、カネダ（株）製

【0097】

比較例1

実施例1の発熱剤を、水分を透過しうる樹脂製チューブ容器に充填したものを製造した。

【0098】

比較例2

流動パラフィンをプロピレングリコールで置き換えた以外は実施例1の発熱剤と同じものを調製し、実施例1と同様に吐出製品を製造した。

【0099】

< 粒径測定 >

調製した発熱剤中に分散している塩化マグネシウムの粒径をレーザー回折式粒度分布測定装置（SALD-2000、（株）島津製作所製）を用いて測定した。結果を表2に示す。

【0100】

10

20

30

40

50

< 粘度測定 >

調製した発熱剤の 20 における粘度を B 型粘度計（東京計器社製）を用いて測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 1 】

< 温熱感 >

予め霧吹きを用いて水で濡らした手のひらに発熱剤を塗布し、指で塗り伸ばしたときの温熱感を評価した。結果を表 2 に示す。

：温かく感じられ、かつ効果が持続した。

：温かく感じられるが、効果の持続がやや短い。

：温かさを感じるが、物足りない。効果が持続しない。

× 1：温かさをほとんど感じない。

× 2：熱くなりすぎた。

10

【 0 1 0 2 】

< 使用感 >

予め霧吹きを用い水で濡らした手のひらに発熱剤を塗布し、指で塗り伸ばしのちのべたつき感の有無、および水で洗浄したときの洗浄性を評価した。結果を表 2 に示す。

：べたつき感が無く、また容易に洗浄できた。

：べたつき感があり、完全に洗浄除去できなかった。

×：べたつき感が強く、洗浄除去できなかった。

【 0 1 0 3 】

< 発熱試験 >

20 に調整した吐出製品より発熱剤をシャーレに 3 g 吐出し、吐出物に等量の水を付与したときの温度上昇をデジタル温度計（カスタム社製）測定した。結果を表 3 に示す。

20

【 0 1 0 4 】

< 安定性試験 >

吐出製品を 25 の恒温室に 6 カ月間保存し、保存品について前記発熱試験を行ない、発熱効果の変化について評価した。結果を表 2 に示す。

：発熱状態（発熱開始時間、温度上昇の速度、最高到達温度、持続時間）に大きな変化は認められなかった。

：最高到達温度がわずかに（3 以下）低下したが、他の発熱状態に大きな変化は認められなかった。

：発熱状態が低下し、特に最高到達温度が 3 ~ 10 低くなり、持続時間が短くなった。

×：発熱状態が大きくて低下し、特に最高到達温度が 10 以上低くなり、持続時間が短くなった。

30

【 0 1 0 5 】

【表 2】

表 2

	粒径 (μm)	粘度 (cP)	温熱感	使用感	安定性
実施例 1	20	5,000	◎	○	◎
実施例 2	20	7,000	◎	○	◎
実施例 3	20	7,000	○	○	○
比較例 1	20	5,000	△	○	△
比較例 2	20	5,000	△	○	×

10

【0106】

【表 3】

表 3

	経過時間 (秒)											
	0	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300
実施例1	20	21	21	22	27	33	36	46	58	54	52	50
実施例2	20	21	23	27	30	36	43	58	64	55	50	46
実施例3	20	23	23	27	42	59	64	62	59	50	44	39

20

【0107】

表 2 より、金属ハロゲン化物および油性オイルからなるペースト状発熱剤を水分を透過しない容器に充填した実施例 1 ~ 3 は温熱感、使用感、安定性すべてにおいて優れた結果が得られた。一方水分を透過する容器に充填した比較例 1 および水性オイルを用いた比較例 2 は共に温熱感が低下し、また安定性が低下する結果が得られた。

30

【0108】

表 3 に示した発熱試験結果を図 6 のグラフを用いて説明する。図 6 の縦軸は温度 ()、横軸は吐出後の経過時間 (秒) を示している。図 6 中の A は実施例 1 の発熱試験結果を示し、B は実施例 2 の発熱試験結果を示し、C は実施例 3 の発熱試験結果を示している。用いた界面活性剤の HLB は、実施例 1 では 2.5、実施例 2 では HLB 7.0、実施例 3 では 15.0 である。グラフより、界面活性剤の HLB が低くなるほど (親油性が強くなると)、昇温速度が緩やかになり、持続時間が長くなることがわかる。

40

【0109】

実施例 4 ~ 6

表 4 に示す各成分を所定の配合比で混合し、発熱剤を調製した。該発熱剤を図 3 に示す容器の内袋に充填し、次いで圧縮ガスとしてチッ素ガスを容器本体と内袋との間の空間に充填し、バルブを固着した。

【0110】

【表 4】

表 4

	実施例		
	4	5	6
無水塩化マグネシウム	30.0	30.0	30.0
モノステアリン酸POE(6)ソルビタン(*5)	10.0	—	—
トリオレイン酸POE(20)ソルビタン(*6)	—	10.0	—
モノオレイン酸POE(20)ソルビタン(*7)	—	—	10.0
流動パラフィン(*4)	60.0	60.0	60.0
合 計	100.0	100.0	100.0

* 5 : TS-106 (商品名)、HLB 9.5、日光ケミカルズ (株) 製

* 6 : TO-30 (商品名)、HLB 11.0、日光ケミカルズ (株) 製

* 7 : TO-10 (商品名)、HLB 15.0、日光ケミカルズ (株) 製

10

20

【0111】

実施例 1 と同様に、発熱製剤中の塩化マグネシウムの粒径および発熱製剤の粘度の測定、温熱感および使用感の評価、発熱試験および安定性試験を行なった。結果を表 5、表 6 に示す。

【0112】

【表 5】

表 5

	粒径 (μm)	粘度 (cP)	温熱感	使用感	安定性
実施例 4	20	5,000	◎	○	◎
実施例 5	20	6,000	◎	○	◎
実施例 6	20	7,000	○	○	○

30

【0113】

【表 6】

表 6

	経過時間 (秒)											
	0	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300
実施例4	20	25	35	42	45	51	53	53	51	47	44	41
実施例5	20	28	43	52	56	61	62	61	58	49	43	38
実施例6	20	53	76	75	73	70	67	64	60	48	41	35

10

【0114】

実施例 7 ~ 10

表 7 に示す各成分を所定の配合比で混合し、発熱剤を調製した。該発熱剤を図 3 に示す容器の内袋に充填し、次いで圧縮ガスとしてチッ素ガスを容器本体と内袋との間の空間に充填し、バルブを固着した。

【0115】

【表 7】

表 7

	実施例			
	7	8	9	10
無水塩化マグネシウム	30.0	30.0	30.0	30.0
POE(2)オレイルエーテル(*8)	10.0	—	—	—
POE(2)セチルエーテル(*9)	—	10.0	—	—
POE(2)ラウリルエーテル(*10)	—	—	10.0	—
POE(7)オレイルエーテル(*11)	—	—	—	10.0
流動パラフィン(*4)	60.0	60.0	60.0	60.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0

20

*8 : BO-2 (商品名)、HLB 7.5、日光ケミカルズ (株) 製

*9 : BC-2 (商品名)、HLB 8.0、日光ケミカルズ (株) 製

*10 : BL-2 (商品名)、HLB 9.5、日光ケミカルズ (株) 製

*11 : BO-7 (商品名)、HLB 10.5、日光ケミカルズ (株) 製

30

40

【0116】

実施例 1 と同様に、発熱剤中の塩化マグネシウムの粒径および発熱剤の粘度の測定、温熱感および使用感の評価、発熱試験および安定性試験を行なった。結果を表 8、表 9 に示す。

【0117】

【表 8】

表 8

	粒径 (μm)	粘度 (cP)	温熱感	使用感	安定性
実施例7	20	5,000	◎	○	◎
実施例8	20	5,000	◎	○	◎
実施例9	20	5,500	◎	○	◎
実施例10	20	6,000	◎	○	○

10

【0118】

【表 9】

表 9

	経過時間 (秒)											
	0	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300
実施例7	20	22	25	34	38	42	44	47	49	50	47	42
実施例8	20	21	26	38	48	61	59	54	51	45	41	38
実施例9	20	26	52	58	58	58	57	54	51	45	39	34
実施例10	20	29	42	54	57	57	55	52	49	43	40	37

20

【0119】

実施例 11 ~ 12

30

表 10 に示す各成分を所定の配合比で混合し、発熱製剤を調製した。該発熱製剤を図 3 に示す容器の内袋に充填し、次いで圧縮ガスとしてチッ素ガスを容器本体と内袋との間の空間に充填し、バルブを固着した。

【0120】

【表 10】

表 10

	実施例	
	11	12
無水塩化マグネシウム	30.0	30.0
トリオレイン酸POE(20)ソルビタン(*6)	10.0	10.0
流動パラフィン(*4)	50.0	30.0
イソペンタン	10.0	30.0
合計	100.0	100.0

40

【0121】

50

実施例 1 と同様に、発熱製剤中の塩化マグネシウムの粒径および発熱製剤の粘度の測定、温熱感および使用感の評価、発熱試験および安定性試験を行なった。結果を表 1 1、表 1 2 に示す。

【 0 1 2 2 】

【 表 1 1 】

表 1 1

	粒径 (μm)	粘度 (cP)	温熱感	使用感	安定性
実施例 1 1	20	5,000	◎	○	◎
実施例 1 2	20	3,000	○	○	◎

10

【 0 1 2 3 】

【 表 1 2 】

表 1 2

	経過時間 (秒)											
	0	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300
実施例 1 1	20	34	56	62	62	61	59	55	52	46	42	38
実施例 1 2	20	48	53	50	49	48	46	44	42	37	34	30

20

【 0 1 2 4 】

実施例 1 3

下記に示す各成分を所定の配合比で混合し、ハンドクリーム用発熱製剤を調製した。

< 発熱製剤 > (オイルペースト処方)

流動パラフィン (* 4)	37.5
モノステアリン酸 P O E (20) ソルビタン (* 12)	15.0
パルミチン酸セチル	5.0
セタノール	7.5
ラノリン	2.5
メチルポリシロキサン	2.5
無水塩化マグネシウム	30.0
合 計	100.0 (%)

* 12 : T S - 10 (商品名)、日光ケミカルズ (株) 製、H L B 14.9

【 0 1 2 5 】

下記に示す各成分を混合して親水性製剤を調製した。

< 親水性製剤 > (石けん処方)

ステアリン酸	13.3
トリエタノールアミン	1.7
プロピレングリコール	8.3
ソルビトール (70 %)	3.3
キサンタンガム	1.7
防腐剤	0.2
精製水	71.5
合 計	100.0 (%)

30

40

50

【0126】

図5に示したエアゾール容器を用い、前記発熱剤40gを下収納部に充填し、次いで中栓を装着して下収納部を遮断した。次いで上収納部に前記親水性剤60gを充填し、容器本体の開口部にバルブを載置したのち、圧縮ガスとしてチッ素ガスを充填して吐出製品（エアゾール製品）を製造した。なお、エアゾール容器内部の圧力は0.8MPaである。

【0127】

実施例1と同様に、発熱剤中の塩化マグネシウムの粒径および発熱剤の粘度の測定、安定性試験を行なった。温熱感と使用感は水で濡らしていない乾燥している手のひらで評価した（評価基準は実施例1と同様）。また、発熱試験は20に調整した吐出製品から発熱剤と親水性剤をシャーレに6g吐出したときの温度上昇をデジタル温度計で測定した。結果を表13、表14に示す。

10

【0128】

実施例14

下記に示す各成分を所定の配合比で混合し、パック用発熱剤を調製した。

<発熱剤>（オイルワックス処方）

固形パラフィン	43.5	
マイクロクリスタリンワックス	9.0	
セタノール	5.0	
流動パラフィン（*4）	16.5	20
ジメチジステアリルアンモニウムベントナイト	2.0	
モノステアリン酸POE（20）ソルビタン（*12）	6.0	
無水塩化マグネシウム	18.0	
合計	100.0（%）	

20

【0129】

下記に示す各成分を混合して親水性剤を調製した。

<親水性剤>（水性ジェル処方）

エタノール	25.0	
ヒドロキシプロピルセルロース	1.5	
精製水	73.5	30
合計	100.0（%）	

30

【0130】

図5に示したエアゾール容器を用い、前記発熱剤80gを下収納部に充填し、次いで中栓を装着して下収納部を遮断した。次いで上収納部に前記親水性剤20gを充填し、容器本体の開口部にバルブを載置したのち、圧縮ガスとしてチッ素ガスを充填して吐出製品（エアゾール製品）を製造した。なお、エアゾール容器内部の圧力は0.8MPaである。

【0131】

実施例13と同様に、発熱剤中の塩化マグネシウムの粒径および発熱剤の粘度の測定、温熱感および使用感の評価、発熱試験および安定性試験を行なった。結果を表13、表14に示す。

40

【0132】

実施例15

下記に示す各成分を所定の配合比で混合し、クレンジング用発熱剤を調製した。

<発熱剤>（オイルペースト処方）

流動パラフィン（*4）	62.0	
モノオレイン酸ジグリセリル（*13）	2.0	
セスキオレイン酸ソルビタン（*14）	2.0	
二酸化ケイ素	4.0	
無水塩化マグネシウム	30.0	50

50

合 計 1 0 0 . 0 (%)

【 0 1 3 3 】

下記に示す各成分を混合して親水性製剤を調製した。

< 親水性製剤 > (水性ジェル処方)

濃グリセリン	7 3 . 0
ポリエチレングリコール	4 . 0
カルボキシビニルポリマー	3 . 0
精製水	2 0 . 0

合 計 1 0 0 . 0 (%)

* 13 : D G M O - C (商品名)、日光ケミカルズ (株) 製、H L B 5 . 5

* 14 : S O - 1 5 (商品名)、日光ケミカルズ (株) 製、H L B 3 . 7

10

【 0 1 3 4 】

図 4 に示したエアゾール容器を用い、前記発熱製剤 5 0 g を内袋に充填し、容器本体の開口部にバルブを載置したのち、圧縮ガスとしてチッ素ガスを充填して発熱用第 1 剤を製造した。次いで前記親水性製剤 5 0 g を内袋に充填し、同様に充填して発熱用第 2 剤を製造した。なお、各エアゾール容器内部の圧力は 0 . 8 M P a である。第 1 剤と第 2 剤とを連結し吐出部材を装着し、吐出製品を製造した。

【 0 1 3 5 】

実施例 1 3 と同様に、発熱製剤中の塩化マグネシウムの粒径および発熱製剤の粘度の測定、温熱感および使用感の評価、発熱試験および安定性試験を行なった。結果を表 1 3 、

20

表 1 4 に示す。

【 0 1 3 6 】

実施例 1 6

下記に示す各成分を所定の配合比で混合し、マッサージ用発熱製剤を調製した。

< 発熱製剤 > (オイルペースト処方)

流動パラフィン (* 4)	5 5 . 0
トリオレイン酸 P O E (2 0) ソルビタン (* 6)	1 0 . 0
パルミチン酸デキストリン	5 . 0
無水塩化マグネシウム	3 0 . 0

合 計 1 0 0 . 0 (%)

30

【 0 1 3 7 】

下記に示す各成分を混合して親水性製剤を調製した。

< 親水性製剤 > (ポリオール処方)

濃グリセリン	4 0 . 0
1 , 3 - ブチレングリコール	2 8 . 0
プロピレングリコール	1 0 . 0
P O E (2 0) P O P (4) セチルエーテル (* 15)	2 . 0
P O E (6 0) 硬化ヒマシ油 (* 16)	5 . 0
精製水	1 5 . 0

合 計 1 0 0 . 0 (%)

40

* 15 : P B C - 4 4 (商品名)、日光ケミカルズ (株) 製、H L B 1 2 . 5

* 16 : H C O - 6 0 (商品名)、日光ケミカルズ (株) 製、H L B 1 4 . 0

【 0 1 3 8 】

図 5 に示したエアゾール容器を用い、前記発熱製剤 5 0 g を下収納部に充填し、次いで中栓を装着して下収納部を遮断した。次いで上収納部に前記親水性製剤 5 0 g を充填し、容器本体の開口部にバルブを載置したのち、圧縮ガスとしてチッ素ガスを充填して吐出製品 (エアゾール製品) を製造した。なお、エアゾール容器内部の圧力は 0 . 8 M P a である。

【 0 1 3 9 】

実施例 1 3 と同様に、発熱製剤中の塩化マグネシウムの粒径および発熱製剤の粘度の測

50

定、温熱感および使用感の評価、発熱試験および安定性試験を行なった。結果を表13、表14に示す。

【0140】

実施例17

下記に示す各成分を所定の配合比で混合し、ヘアワックス用発熱製剤を調製した。

<発熱製剤> (オイルペースト処方)

POE (21) ラウリルエーテル (*17)	54.0	
流動パラフィン	14.0	
オレイルアルコール	6.0	
オリーブ油	4.0	10
パルミチン酸デキストリン	2.0	
無水塩化マグネシウム	20.0	
合 計	100.0 (%)	

【0141】

下記に示す各成分を混合して親水性製剤を調製した。

<親水性製剤> (水性ジェル処方)

濃グリセリン	6.0	
キサントガム	4.0	
防腐剤	0.2	
精製水	89.8	20
合 計	100.0 (%)	

*17: BL-21 (商品名)、日光ケミカルズ(株)製、HLB19.0

【0142】

図5に示したエアゾール容器を用い、前記発熱製剤50gを下収納部に充填し、次いで中栓を装着して下収納部を遮断した。次いで上収納部に前記親水性製剤50gを充填し、容器本体の開口部にバルブを載置したのち、圧縮ガスとしてチッ素ガスを充填して吐出製品(エアゾール製品)を製造した。なお、エアゾール容器内部の圧力は0.8MPaである。

【0143】

実施例13と同様に、発熱製剤中の塩化マグネシウムの粒径および発熱製剤の粘度の測定、温熱感および使用感の評価、発熱試験および安定性試験を行なった。結果を表13、表14に示す。 30

【0144】

実施例18

下記に示す各成分を所定の配合比で混合し、ヘアコンディショナー用発熱製剤を調製した。

<発熱製剤> (オイルペースト処方)

ミリスチン酸イソプロピル	5.0	
セラミド2	0.004	
トリオレイン酸POE (20) ソルビタン (*6)	10.0	40
流動パラフィン (*4)	54.996	
無水塩化マグネシウム	30.0	
合 計	100.0 (%)	

【0145】

下記に示す各成分を混合して親水性製剤を調製した。

<親水性製剤> (水性ジェル処方)

塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	6.0	
キサントガム	5.0	
加水分解ベジタブルプロテイン	1.0	
防腐剤	0.2	50

精製水	87.8
合計	100.0 (%)

【0146】

図5に示したエアゾール容器を用い、前記発熱剤50gを下収納部に充填し、次いで中栓を装着して下収納部を遮断した。次いで上収納部に前記親水性剤50gを充填し、容器本体の開口部にバルブを載置したのち、圧縮ガスとしてチッ素ガスを充填して吐出製品（エアゾール製品）を製造した。なお、エアゾール容器内部の圧力は0.8MPaである。

【0147】

実施例13と同様に、発熱剤中の塩化マグネシウムの粒径および発熱剤の粘度の測定、温熱感および使用感の評価、発熱試験および安定性試験を行なった。結果を表13、表14に示す。

【0148】

実施例19

下記に示す各成分を所定の配合比で混合し、ヘアコンディショナー用発熱剤を調製した。

<発熱剤>（オイルペースト処方）

ミリスチン酸イソプロピル	5.0	
セラミド2	0.004	
トリオレイン酸POE(20)ソルビタン(*6)	10.0	20
流動パラフィン(*4)	54.996	
無水塩化マグネシウム	30.0	
合計	100.0 (%)	

【0149】

下記に示す各成分を混合して親水性剤を調製した。

<親水性剤>（W/O型エマルジョン処方）

流動パラフィン(*4)	10.0	
モノオレイン酸ジグリセリル(*13)	1.0	
セスキオレイン酸ソルビタン(*14)	1.0	
精製水	88.0	30
合計	100.0 (%)	

【0150】

図5に示したエアゾール容器を用い、前記発熱剤50gを下収納部に充填し、次いで中栓を装着して下収納部を遮断した。次いで上収納部に前記親水性剤50gを充填し、容器本体の開口部にバルブを載置したのち、圧縮ガスとしてチッ素ガスを充填して吐出製品（エアゾール製品）を製造した。なお、エアゾール容器内部の圧力は0.8MPaである。

【0151】

実施例13と同様に、発熱剤中の塩化マグネシウムの粒径および発熱剤の粘度の測定、温熱感および使用感の評価、発熱試験および安定性試験を行なった。結果を表13、表14に示す。

【0152】

実施例20

下記に示す各成分を所定の配合比で混合し、発熱剤を調製した。

<発熱剤>（オイルペースト処方）

流動パラフィン(*4)	68.0	
パルミチン酸デキストリン	2.0	
無水塩化マグネシウム	30.0	
合計	100.0 (%)	

【0153】

下記に示す各成分を混合して親水性製剤を調製した。

< 親水性製剤 > (水性ジェル処方)

キサンタンガム	4 . 0
パラオキシ安息香酸メチル	0 . 2
P O E (2 0) セチルエーテル (* 18)	5 . 0
精製水	9 0 . 8
合 計	1 0 0 . 0 (%)

* 18 : B C - 2 0 T X (商品名)、日光ケミカルズ (株) 製、H L B 1 7 . 0

【 0 1 5 4 】

図 5 に示したエアゾール容器を用い、前記発熱製剤 5 0 g を下収納部に充填し、次いで中栓を装着して下収納部を遮断した。次いで上収納部に前記親水性製剤 5 0 g を充填し、容器本体の開口部にバルブを載置したのち、圧縮ガスとしてチッ素ガスを充填して吐出製品 (エアゾール製品) を製造した。なお、エアゾール容器内部の圧力は 0 . 8 M P a である。

10

【 0 1 5 5 】

実施例 1 3 と同様に、発熱製剤中の塩化マグネシウムの粒径および発熱製剤の粘度の測定、温熱感および使用感の評価、発熱試験および安定性試験を行なった。結果を表 1 3、表 1 4 に示す。

【 0 1 5 6 】

【 表 1 3 】

20

表 1 3

	粒径 (μm)	粘度 (cP)	温熱感	使用感	安定性
実施例 1 3	2 0	10, 000	◎	○	◎
実施例 1 4	2 0	30, 000	◎	○	◎
実施例 1 5	2 0	5, 000	◎	○	◎
実施例 1 6	2 0	20, 000	◎	○	◎
実施例 1 7	2 0	8, 000	◎	○	○
実施例 1 8	2 0	3, 000	◎	○	◎
実施例 1 9	2 0	3, 000	◎	○	◎
実施例 2 0	2 0	2, 000	◎	○	◎

30

【 0 1 5 7 】

40

【表 1 4】

表 1 4

	経過時間 (秒)											
	0	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300
実施例13	20	24	32	58	58	59	60	59	57	52	49	46
実施例14	20	22	28	37	45	53	59	58	58	58	53	47
実施例15	20	23	49	55	55	54	53	53	49	45	43	41
実施例16	20	22	29	35	48	52	55	55	54	54	51	45
実施例17	20	35	47	56	55	55	53	50	47	41	38	34
実施例18	20	49	55	60	59	57	55	50	43	34	31	30
実施例19	20	25	38	53	57	58	58	56	53	47	44	41
実施例20	20	24	40	51	56	58	60	57	55	48	44	42

10

20

【0158】

実施例 2 1

下記に示す各成分を所定の配合比で混合し、発熱剤を調製した。発熱剤中の無水塩化マグネシウムの平均粒径は20 μ m、発熱剤の粘度は、16,000cPであった。

<発熱剤> (オイルペースト処方)

流動パラフィン (*19)	46.0
イソノナン酸イソノニル (*20)	20.0
トリオレイン酸POE (20) ソルビタン (*21)	5.0
デキストリンパルミテート	4.0
無水塩化マグネシウム	25.0
合 計	100.0 (%)

30

*19: ハイコールK-350 (商品名)、カネダ (株) 製

*20: サラスコ99 (商品名)、日清製油 (株) 製

*21: TO-30M (商品名)、HLB11.0、日光ケミカルズ (株) 製

【0159】

表15に示す各成分を混合して親水性剤を調製した。親水性剤の粘度の測定を行った。結果を表15に示す。

【0160】

図5に示すエアゾール容器を用いて、内袋の下収納部に発熱剤50gを、上収納部に親水性剤50gを充填した。バルブを載置したのち、容器本体と内袋とのあいだの空間に窒素ガスを充填して吐出製品を製造した。

40

【0161】

<発熱試験>

20に調整した吐出製品から発熱剤および親水性剤各2gを同時に吐出し、温度上昇を経過時間ごとにデジタル温度計 (カスタム社製) で測定した。結果を表16に示す。

【0162】

【表 1 5】

表 1 5

	水- 0%	水- 10%	水- 20%	水- 50%	水- 75%	水- 100%
濃グリセリン	100	90	80	50	25	0
精製水	0	10	20	50	75	100
合計	100	100	100	100	100	100
親水性製剤 の粘度 (c p)	800	150	40	6	3	1

10

【0 1 6 3】

【表 1 6】

表 1 6
MgCl₂ : 25%

	経過時間 (秒)												
	0	10	15	30	45	60	90	120	180	240	300	420	600
水-0%	20	23.1	23.7	24.9	26.4	27.1	29	31.2	32.3	32.8	32	31.8	31
水-10%	20	29	30	32.1	35	37.1	39.9	42	40.2	36.8	35.6	34	30.5
水-20%	20	31.2	31.8	34.7	38.1	41.6	44.1	44.8	41.7	37.6	35.2	32	28.5
水-50%	20	37.8	40.2	52.4	58.7	56.5	56.5	49.8	42.6	39.5	35.3	30	24.8
水-75%	20	34.4	37.1	47.1	60.8	56.8	53.2	48.2	38.7	35.2	30.6	27.2	23.1
水-100%	20	37.4	38.6	51	53.7	49.4	44.4	41.4	35.1	32.7	29.9	25.8	20.8

20

30

【0 1 6 4】

表 1 6 に示した発熱試験結果を図 7 のグラフを用いて説明する。図 7 の縦軸は温度 ()、横軸は吐出後の経過時間 (秒) を示している。図 7 中の D は親水性製剤中に精製水が含まれていない場合の発熱試験結果、E は親水性製剤中に精製水が 10 重量%含まれている場合の発熱試験結果、F は親水性製剤中に精製水が 20 重量%含まれている場合の発熱試験結果、G は親水性製剤中に精製水が 50 重量%含まれている場合の発熱試験結果、H は親水性製剤中に精製水が 75 重量%含まれている場合の発熱試験結果、I は親水性製剤が精製水 100 重量%である場合の発熱試験結果を示す。

40

【0 1 6 5】

実施例 2 2

下記に示す各成分を所定の配合比で混合し、発熱製剤を調製した。発熱製剤中の無水塩化マグネシウムの平均粒径は 20 μm、発熱製剤の粘度は、4,600 cP であった。

<発熱製剤> (オイルペースト処方)

流動パラフィン (* 1 9)	56.0
イソノナン酸イソノニル (* 2 0)	20.0
トリオレイン酸 P O E (2 0) ソルピタン (* 2 1)	5.0

50

デキストリンパルミテート	4 . 0
無水塩化マグネシウム	1 5 . 0
合 計	1 0 0 . 0 (%)

【 0 1 6 6 】

実施例 2 1 と同様にして、表 1 5 に示す各成分を混合して親水性製剤を調製した。

【 0 1 6 7 】

図 5 に示すエアゾール容器を用いて、内袋の下収納部に発熱製剤 5 0 g を、上収納部に親水性製剤 5 0 g を充填した。バルブを載置したのち、容器本体と内袋とのあいだの空間に窒素ガスを充填して吐出製品を製造した。得られた吐出製品を用いて、実施例 2 1 と同様にして、発熱試験を行なった。結果を表 1 7 に示す。

【 0 1 6 8 】

【 表 1 7 】

表 1 7
MgCl₂: 15%

	経過時間 (秒)												
	0	10	15	30	45	60	90	120	180	240	300	420	600
水-0%	20	21.6	21.9	24.1	26.3	28.7	31.5	33.2	33.8	33.9	33.3	31.6	30.2
水-10%	20	27.2	29	34.2	37.9	39	39.8	39.2	38.2	36.5	35	33.7	30.5
水-20%	20	35.5	36.1	41.8	44	42.4	42.1	41.1	39.2	37	35.2	31.5	27.6
水-50%	20	45.2	45.3	47.2	45.7	45	41.9	40.1	37.1	34.7	32.9	28.9	24.5
水-75%	20	45.2	45.2	46.6	46.3	44.4	40.8	39.2	36.3	34	32.3	27.2	22.2
水-100%	20	36.9	37.5	41.9	44.7	42.8	41.5	39.4	36.9	35	33	26.9	21

【 0 1 6 9 】

表 1 7 に示した発熱試験結果を図 8 のグラフを用いて説明する。図 8 の縦軸は温度 ()、横軸は吐出後の経過時間 (秒) を示している。図 8 中の D は親水性製剤中に精製水が含まれていない場合の発熱試験結果、E は親水性製剤中に精製水が 1 0 重量 % 含まれている場合の発熱試験結果、F は親水性製剤中に精製水が 2 0 重量 % 含まれている場合の発熱試験結果、G は親水性製剤中に精製水が 5 0 重量 % 含まれている場合の発熱試験結果、H は親水性製剤中に精製水が 7 5 重量 % 含まれている場合の発熱試験結果、I は親水性製剤が精製水 1 0 0 重量 % である場合の発熱試験結果を示す。

【 0 1 7 0 】

実施例 2 3

下記に示す各成分を所定の配合比で混合し、発熱製剤を調製した。発熱製剤中の無水塩化マグネシウムの平均粒径は 2 0 μm、発熱製剤の粘度は、3, 7 0 0 cP であった。

< 発熱製剤 > (オイルペースト処方)

流動パラフィン (* 1 9)	6 1 . 0
イソノナン酸イソノニル (* 2 0)	2 0 . 0
トリオレイン酸 P O E (2 0) ソルビタン (* 2 1)	5 . 0
デキストリンパルミテート	4 . 0
無水塩化マグネシウム	1 0 . 0
合 計	1 0 0 . 0 (%)

【 0 1 7 1 】

実施例 2 1 と同様にして、表 1 5 に示す各成分を混合して親水性製剤を調製した。

【0172】

図5に示すエアゾール容器を用いて、内袋の下収納部に発熱剤50gを、上収納部に親水性剤50gを充填した。バルブを載置したのち、容器本体と内袋とのあいだの空間に窒素ガスを充填して吐出製品を製造した。得られた吐出製品を用いて、実施例21と同様にして、発熱試験を行なった。結果を表18に示す。

【0173】

【表18】

表 18
MgCl₂:10%

	経過時間 (秒)												
	0	10	15	30	45	60	90	120	180	240	300	420	600
水-0%	20	21.2	22.6	22.8	23.5	24.8	27	27.6	27.5	27.5	27.2	26.5	25.5
水-10%	20	24	24.8	27.5	29.9	31.1	32.4	32.5	32	30.8	28.1	26.5	24.8
水-20%	20	27.3	28	30.3	31.9	35.1	35.3	35	33.3	31.9	30	27.5	25
水-50%	20	30.8	33	38.7	38.2	37.1	35.2	33.8	31.4	29.6	28.1	25.5	23.1
水-75%	20	32.9	33.2	36.4	35.3	34.5	33.2	31.8	29.6	28.1	26.5	24.9	21.7
水-100%	20	31.9	32.2	35.5	35.6	35.1	33.5	32.4	30.2	29	27.9	24.5	20.2

【0174】

表18に示した発熱試験結果を図9のグラフを用いて説明する。図9の縦軸は温度()、横軸は吐出後の経過時間(秒)を示している。図9中のDは親水性剤中に精製水が含まれていない場合の発熱試験結果、Eは親水性剤中に精製水が10重量%含まれている場合の発熱試験結果、Fは親水性剤中に精製水が20重量%含まれている場合の発熱試験結果、Gは親水性剤中に精製水が50重量%含まれている場合の発熱試験結果、Hは親水性剤中に精製水が75重量%含まれている場合の発熱試験結果、Iは親水性剤が精製水100重量%である場合の発熱試験結果を示す。

【0175】

図7~9から、親水性剤中の水の量が50%を超えると温度上昇が速くなる傾向があり、親水性剤中の水の量が20%以下では温度上昇は緩やかになり、持続時間が長くなる傾向にあることがわかる。親水性剤が水のみからなる場合よりも、多価アルコール(グリセリン)を添加して粘性を持たせたほうが、温度上昇が高く、持続時間が長い傾向がある。これは、親水性剤の粘性により熱の拡散が少なくなつて、温度低下が抑制されているためと考えられる。なお、実施例21~23の吐出製品について、実施例13と同様に温熱感、使用感を、また、実施例1と同様に安定性試験を行ない評価した結果、いずれも温熱感「 」、使用感「 」、安定性「 」であった。

【図面の簡単な説明】

【0176】

【図1】本発明の吐出製品に用いられるポンプ部の断面の一例である。

【図2】本発明の吐出製品に用いられるポンプ付き容器の断面の一例である。

【図3】本発明の吐出製品に用いられるエアゾール容器の断面の一例である。

【図4】本発明の吐出製品に用いられるエアゾール容器の断面の他の例である。

【図5】本発明の吐出製品に用いられるエアゾール容器の断面のさらに他の例である。

【図6】実施例1~3の発熱試験結果を示すグラフである。

【図 7】 実施例 2 1 の発熱試験結果を示すグラフである。

【図 8】 実施例 2 2 の発熱試験結果を示すグラフである。

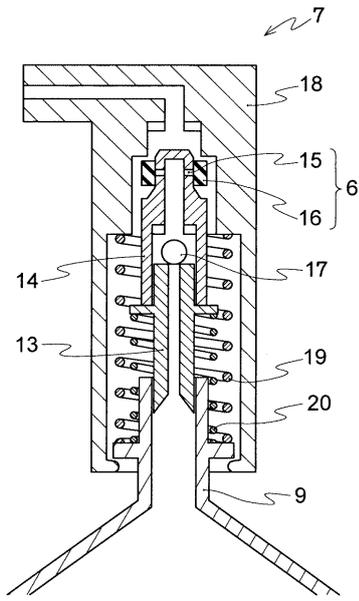
【図 9】 実施例 2 3 の発熱試験結果を示すグラフである。

【符号の説明】

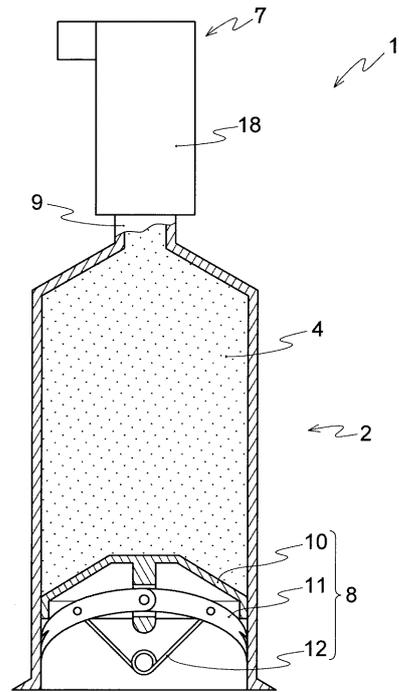
【 0 1 7 7 】

1	吐出製品	
2	容器本体	
3	加圧剤充填部	
4	発熱剤	
5	吐出孔	10
6	バルブ	
7	吐出部材	
8	可動底部	
9	シリンダー	
10	底部材	
11	爪	
12	バネ	
13	第 1 筒部	
14	第 2 筒部	
15	横穴	20
16	リング状パッキン	
17	逆止弁	
18	スパウト	
19	第 2 スプリング	
20	第 1 スプリング	
21	内袋	
22	マウンティングカップ	
23	ハウジング	
24	ステム	
25	ステム孔	30
26	ステムラバー	
27	スプリング	
28	通路	
29	親水性製剤	
30	指押し部	
31	ノズル	
32	連結部材	
33	カバー部材	
34	中栓	
35	チューブ	40
36	係合突起	
A	実施例 1 の発熱試験結果	
B	実施例 2 の発熱試験結果	
C	実施例 3 の発熱試験結果	
D	親水性製剤中に精製水が含まれていない場合の発熱試験結果	
E	親水性製剤中に精製水が 10 重量%含まれている場合の発熱試験結果	
F	親水性製剤中に精製水が 20 重量%含まれている場合の発熱試験結果	
G	親水性製剤中に精製水が 50 重量%含まれている場合の発熱試験結果	
H	親水性製剤中に精製水が 75 重量%含まれている場合の発熱試験結果	
I	親水性製剤が精製水のみからなる場合の発熱試験結果	50

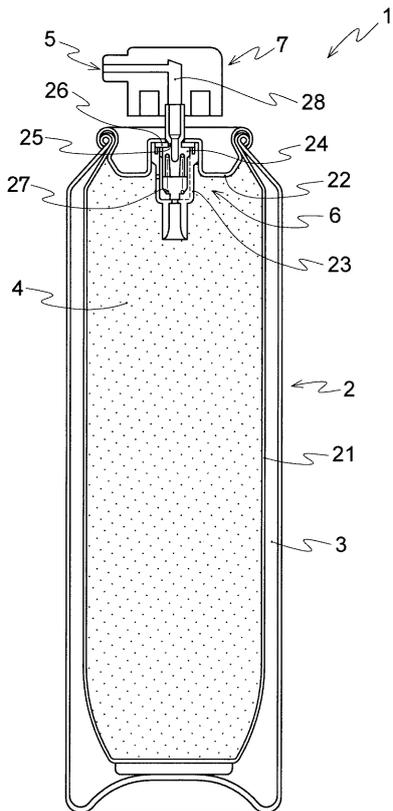
【 図 1 】



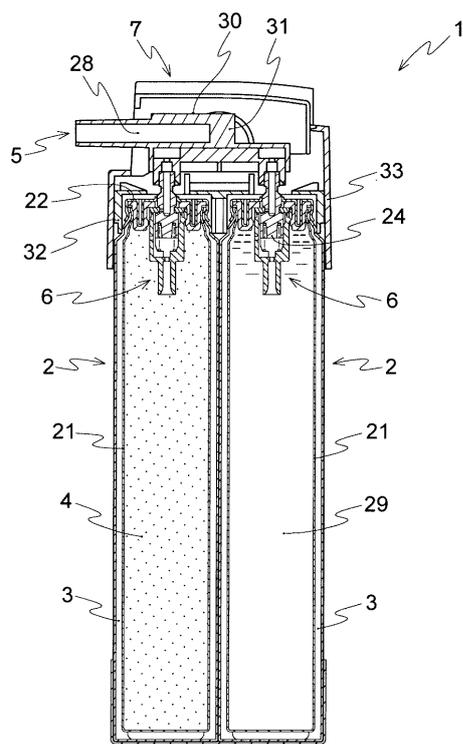
【 図 2 】



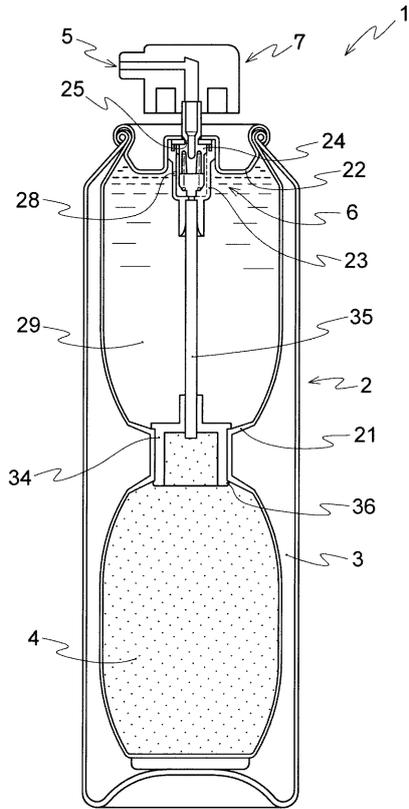
【 図 3 】



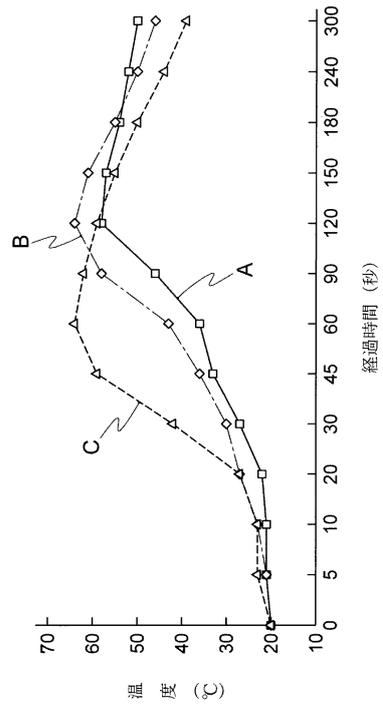
【 図 4 】



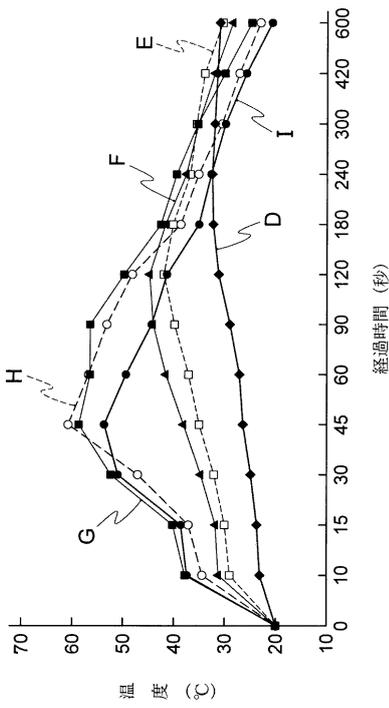
【 図 5 】



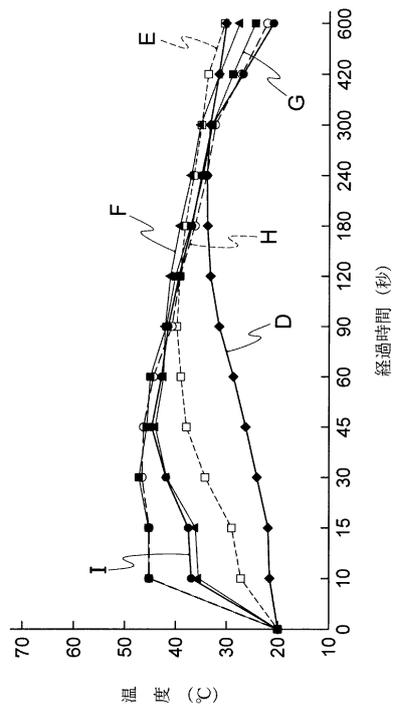
【 図 6 】



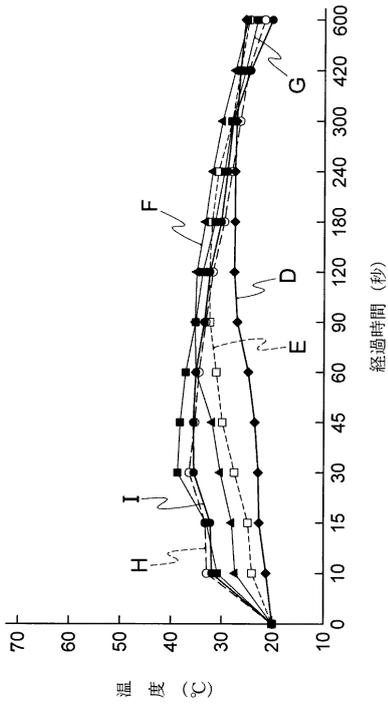
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
B 6 5 D 83/76	B 6 5 D 41/62	D
	B 6 5 D 83/00	K
	B 6 5 D 83/14	A

Fターム(参考) 3E014 PA03 PB03 PB05 PC02 PC03 PC07 PC08 PD02 PD11 PD30
 PE02 PE06 PE07 PE11 PE15 PF06
 3E084 AA02 AA12 AB01 AB07 BA01 CA01 CC03 DA01 DB13 DC03
 GA08 GB12
 4C083 AA122 AB082 AB172 AB331 AB341 AB342 AB442 AC011 AC012 AC022
 AC072 AC082 AC102 AC122 AC132 AC182 AC242 AC331 AC352 AC422
 AC442 AC482 AC542 AC642 AC692 AD042 AD092 AD151 AD152 AD242
 AD282 AD352 AD412 AD512 BB11 BB49 CC02 CC05 CC07 CC23
 CC31 CC32 CC33 DD08 DD22 DD32 DD41 EE01 EE05 EE50