

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-504580  
(P2004-504580A)

(43) 公表日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
F 2 4 J 1/00	F 2 4 J 1/02	4 B 0 5 5
C 0 9 K 5/16	C 0 9 K 5/00	4 C 0 9 9
// A 4 7 J 36/28	A 4 7 J 36/28	
A 6 1 F 7/08	A 6 1 F 7/08 3 3 4 R	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 45 頁)

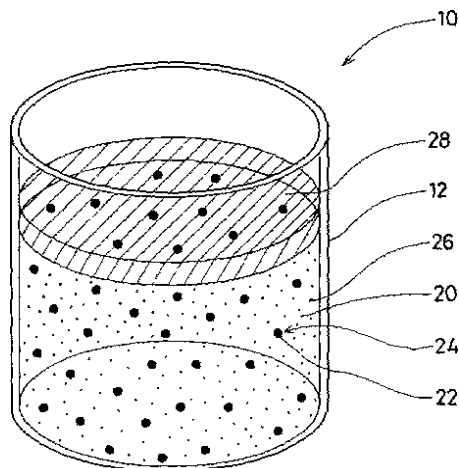
(21) 出願番号	特願2002-512316 (P2002-512316)	(71) 出願人	590005058 ザ プロクター アンド ギャンブル カ ンパニー アメリカ合衆国オハイオ州, シンシナティ ー, ワン プロクター アンド ギャンブ ル プラザ (番地なし)
(86) (22) 出願日	平成12年7月13日 (2000. 7. 13)	(74) 代理人	100077481 弁理士 谷 義一
(85) 翻訳文提出日	平成15年1月10日 (2003. 1. 10)	(74) 代理人	100088915 弁理士 阿部 和夫
(86) 国際出願番号	PCT/US2000/019079	(72) 発明者	ユージュン リー 兵庫県神戸市東灘区向洋町中6-6-6 1 1-213
(87) 国際公開番号	W02002/006421		
(87) 国際公開日	平成14年1月24日 (2002. 1. 24)		
(81) 指定国	AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), O A (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, C U, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, S I, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発熱反応を制御する方法及び反応混合物

(57) 【要約】

反応混合物は、発熱生成粒子の一部を包み込む水溶性コーティングを有する発熱生成粒子、場合によっては、水溶液及び緩衝液を包含する。本反応混合物は、特に制御可能な方法で熱を発生するのに適している。このような制御された一反応において、反応成分は混合され、そしてその混合物は所定時間内に設定温度まで温度を増加し、又その混合物はより長期間、設定温度に留まる。本反応混合物を用いる装置及び方法も又開示される。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

発熱生成粒子の一部を包み込む水溶性コーティングを備える発熱生成粒子を含むことを特徴とする発熱反応混合物。

## 【請求項 2】

前記反応混合物が水溶液を更に含むことを特徴とする請求項 1 に記載の反応混合物。

## 【請求項 3】

前記反応混合物が緩衝液を更に含むことを特徴とする請求項 1 に記載の反応混合物。

## 【請求項 4】

前記発熱生成粒子と前記水溶液とが混合される際に、約 20 分未満以内、好ましくは約 15 分未満以内、より好ましくは約 10 分未満以内に、前記反応混合物の温度が、約 35 より高く約 75 未満、好ましくは約 35 と 65 との間、最も好ましくは約 35 と 50 との間である設定温度に増加することを特徴とする請求項 2 に記載の反応混合物。

## 【請求項 5】

少なくとも約 45 分間、好ましくは少なくとも約 60 分間、より好ましくは少なくとも約 90 分間は、前記反応混合物が、設定温度の 15 以内、好ましくは 10 以内、より好ましくは 5 以内に、留まることを特徴とする請求項 4 に記載の反応混合物。

## 【請求項 6】

前記発熱生成粒子が非錯体化型金属、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、金属水素化物、及びこれらの混合物から成る群から選択され、前記金属は、ベリリウム、マグネシウム、リチウム、ナトリウム、カルシウム、カリウム、鉄、銅、亜鉛、アルミニウム、及びこれらの混合物から成る群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の反応混合物。

## 【請求項 7】

前記発熱生成粒子が、約 10 ミクロン～約 1000 ミクロン、好ましくは約 100 ミクロン～約 500 ミクロン、及びより好ましくは約 200 ミクロン～約 400 ミクロンの平均粒径を有することを特徴とする請求項 1 に記載の反応混合物。

## 【請求項 8】

前記発熱生成粒子が、水酸化ベリリウム、酸化ベリリウム、酸化ベリリウム 1 水和物、水素化アルミニウムリチウム、酸化カルシウム、水素化カルシウム、酸化カリウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、四ホウ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、及びこれらの混合物から成る群から選択されることを特徴とする請求項 6 に記載の反応混合物。

## 【請求項 9】

前記緩衝液が、クエン酸、リンゴ酸、フマル酸、コハク酸、酒石酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、グリコール酸、アスパラギン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、グルタミン酸、乳酸、ヒドロキシシラクリル酸、ヒドロキシ酪酸、グリセリン酸、タルトロン酸、サリチル酸、没食子酸、マンデル酸、トロパ酸、アスコルビン酸、グルコン酸、ケイ皮酸、安息香酸、フェニル酢酸、ニコチン酸、カイニン酸、ソルビン酸、ピロリドンカルボン酸、トリメリト酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、リン酸二水素カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、ピロ亜硫酸水素ナトリウム、酸性ヘキサメタリン酸ナトリウム、酸性ピロリン酸ナトリウム、酸性ピロリン酸カリウム、スルファミン酸、オルトリン酸、ピロリン酸、及びこれらの混合物から成る群から選択されることを特徴とする請求項 3 に記載の反応混合物。

## 【請求項 10】

前記コーティングが、天然水溶性ポリマー類、無機水溶性ポリマー類、合成水溶性ポリマー類、半合成水溶性ポリマー類、植物起源のポリマー類、微生物起源のポリマー類、動物起源のポリマー類、デンプンポリマー類、セルロースポリマー類、アルギネートポリマー類、ビニルポリマー類、ポリオキシエチレンポリマー類、アクリレートポリマー類、及びこれらの混合物から成る群から選択される水溶性物質を含むことを特徴とする請求項 1 に

記載の反応混合物。

【請求項 1 1】

前記コーティングが、アラビアゴム、トラガカントゴム、ガラクトン、ガーゴム、カロブシードゴム、カラヤゴム、カラゲナン、ペクチン、寒天、マルメロシード、アルゲコロイド、デンプン、グリシルリジン酸、キサンタンゴム、デキストラン、サクシン-グルカン、プルラン、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン、カルボキシメチルデンプン、メチルヒドロキシプロピルデンプン、メチルセルロース、ニトロセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、硫酸セルロースナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、結晶性セルロース、セルロース粉末、アルギン酸ナトリウム、プロピレングリコールアルギネートエーテル、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類、アクリル酸及びメタクリル酸のアルキルコポリマー類、分子量が200と100,000との間、好ましくは600と20,000との間であるポリエチレングリコール、ポリオキシエチレン及びポリオキシプロピレンのコポリマー類、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、カチオン性ポリマー類、ベントナイト、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ヘクトライト、無水ケイ酸、及びこれらの混合物から成る群から選択される水溶性物質を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の反応混合物。

10

【請求項 1 2】

前記コーティングが、水溶性アルキレングリコール類、水溶性アルコール類、及びこれらの混合物から成る群から選択される物質を含むことを特徴とする請求項 1 1 に記載の反応混合物。

20

【請求項 1 3】

前記発熱生成粒子の前記緩衝液に対する重量比が、1000:1~1:1000、好ましくは500:1~1:500、より好ましくは200:1~1:200であることを特徴とする請求項 3 に記載の反応混合物。

【請求項 1 4】

前記発熱生成粒子と前記水溶液とが混合される際に、前記反応混合物の温度が / 分の単位で測定される実質増加速度において増加し、少なくとも約45分間、好ましくは約60分間、より好ましくは約90分間は、前記実質増加速度が、所定の増加速度の0.5 / 分以内、好ましくは0.1 / 分以内、及びより好ましくは0.01 / 分以内に留まることを特徴とする請求項 2 に記載の反応混合物。

30

【請求項 1 5】

前記所定の増加速度が、2 / 分未満、好ましくは1.5 / 分未満、より好ましくは1 / 分未満であることを特徴とする請求項 1 4 に記載の反応混合物。

【請求項 1 6】

前記発熱生成粒子が、非コーティング粒子、コーティング粒子、及びこれらの混合物から成る群から選択される粒子を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の反応混合物。

【請求項 1 7】

前記発熱生成粒子が、非コーティング粒子、第1のコーティング粒子、第2のコーティング粒子、及びこれらの混合物から成る群から選択される粒子を含むことを特徴とする請求項 1 6 に記載の反応混合物。

40

【請求項 1 8】

a) 発熱生成粒子の一部を包み込む水溶性コーティングを含む発熱生成粒子を供給する工程、及び

b) 前記コーティング発熱生成粒子に水溶液を添加する工程を含むことを特徴とする熱生成のための方法。

【請求項 1 9】

c) 緩衝液を提供する工程；及び

d) 前記緩衝液を前記水溶液及び前記発熱生成粒子に添加する工程

50

を更に含むことを特徴とする請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

容器と、発熱生成粒子の一部を包み込む水溶性コーティングを備える発熱生成粒子とを含むことを特徴とする熱生成装置。

【請求項 21】

前記反応混合物が緩衝液を更に含むことを特徴とする請求項 20 に記載の装置。

【請求項 22】

前記発熱生成粒子が水溶液とが混合される際に、反応混合物が生成され、少なくとも 20 分以内、好ましくは少なくとも約 15 分以内、より好ましくは少なくとも 10 分以内に、前記反応混合物の温度が約 40 より高く約 75 未満、好ましくは約 45 ~ 65、最も好ましくは約 50 ~ 60 である設定温度まで増加することを特徴とする請求項 20 に記載の装置。 10

【請求項 23】

少なくとも約 45 分間、好ましくは少なくとも約 60 分間、及びより好ましくは少なくとも約 90 分間は、前記反応混合物が設定温度の 15 以内に留まることを特徴とする請求項 22 に記載の装置。

【請求項 24】

前記発熱生成粒子が乾燥粉末の形態であることを特徴とする請求項 20 に記載の装置。

【請求項 25】

前記発熱生成粒子が、ゲル、非水性液体、及びこれらの混合物に懸濁されていることを特徴とする請求項 20 に記載の装置。 20

【請求項 26】

前記発熱生成粒子と前記水溶液とが混合される際に、前記反応混合物の温度が、第 1 の設定温度まで増加し、そして第 1 の期間、前記第 1 の設定温度の 15 以内、好ましくは 10 以内、より好ましくは 7 以内に留まり、次いで前記反応混合物の温度が、第 2 の設定温度に変化し、そして第 2 の期間、前記第 2 の設定温度の 15 以内、好ましくは 10 以内、より好ましくは 7 以内に留まることを特徴とする請求項 2 に記載の反応混合物。

【請求項 27】

前記第 1 の期間が、少なくとも約 15 分、好ましくは少なくとも約 20 分であり、前記第 2 の期間が、少なくとも約 15 分、好ましくは少なくとも約 20 分であることを特徴とする請求項 26 に記載の反応混合物。 30

【請求項 28】

前記第 1 の設定温度が、前記第 2 の設定温度より少なくとも約 10、好ましくは少なくとも約 15 高いことを特徴とする請求項 26 に記載の反応混合物。

【請求項 29】

前記第 1 の設定温度が、前記第 2 の設定温度より少なくとも約 10、好ましくは少なくとも約 15 低いことを特徴とする請求項 26 に記載の反応混合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、発熱生成粒子の一部を包み込む水溶性コーティングを有する発熱生成粒子に関し、場合によっては、水溶液及び緩衝液を包含する反応混合物に関する。本反応混合物は、特に制御可能な方法で熱を生成するのに適している。本反応混合物を用いる装置及び方法も又、開示される。

【0002】

(発明の背景)

水溶液の添加により開始される自己発熱反応混合物が、何年もの間発熱のために使用されてきた。発熱反応によって生成される熱は、様々な目的に使用することができる。例えば、多くの消費者製品が加熱のために発熱反応を利用している。特定の食料製品は、自己発 50

熱反応混合物と共に販売されている。水溶液、典型的には水が発熱反応混合物に添加される。これにより、食料製品を温める熱を生成する反応が開始される。携帯用温熱パッド、手袋、及び靴下ウォーマーなどのようなその他の消費者製品が加熱のために発熱反応を利用する。

自己発熱反応は、燃焼又は電気源での加熱の代替として、安価で、比較的安全で、携帯可能である。しかし、これらの反応は1つの実質的問題を有し、それらは制御するのが難しい。例えば、自己完結であり、長期間一定温度で動作する反応システムを設計することは困難であった。同様に、第1の期間ある温度で動作し、次に第2の期間に第2の温度に変化する反応システムを設計することは困難である。反応システムの温度を制御することなく、望ましい熱の放出を容易に制御できないことは自明のことである。

10

#### 【0003】

このように、熱を提供するための改善された発熱反応混合物及び装置の必要性が存在する。これらの改善された方法及び装置は上述の問題を克服する必要がある。具体的には、それらは燃焼又は電気を必要としないが、制御可能な方法で熱を供給する必要がある。その上、これらの改善された方法及び装置は携帯可能で、比較的安価であることが必要である。

#### 【0004】

##### (発明の概要)

本発明は、発熱生成粒子の一部を包み込む水溶性コーティングを備える発熱生成粒子を含む反応混合物に関する。場合によっては、反応混合物は更に、水溶液及び緩衝液を含む。本発明の一態様において、発熱生成粒子と水溶液とが混合され、反応混合物の温度が20分経たないうちに約35より高く約75より低い設定温度へと増加する。より好ましくは、反応混合物は少なくとも約45分間は設定温度の15以内に留まる。

20

#### 【0005】

本発明の発熱生成粒子は、好ましくは非錯体化型金属、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、金属水素化物、及びこれらの混合物から成る群から選択される。この金属は、ベリリウム、マグネシウム、リチウム、ナトリウム、カルシウム、カリウム、鉄、銅、亜鉛、アルミニウム、及びこれらの混合物から成る群から選択される。又、これらの発熱生成粒子のための水溶性コーティングは、天然水溶性ポリマー類、無機水溶性ポリマー類、合成水溶性ポリマー類、半合成水溶性ポリマー類、植物起源のポリマー類、微生物起源のポリマー類、動物起源のポリマー類、デンプンポリマー類、セルロースポリマー類、アルギネートポリマー類、ビニルポリマー類、ポリオキシエチレンポリマー類、アクリレートポリマー類、及びこれらの混合物から成る群から好ましくは選択される水溶性物質を含む。

30

#### 【0006】

本発明において：発熱生成粒子の一部を包み込む水溶性コーティングを備える発熱生成粒子を準備する工程と、水溶液を準備する工程と、コーティングされた発熱生成粒子に水溶液を添加する工程とを含む熱生成方法が更に供給される。

本発明の更にもう1つの態様では、容器と、発熱生成粒子の一部を包み込む水溶性コーティングを備える発熱生成粒子とを含む熱生成の装置が供給される。

本発明の方法及び装置は、制御可能な方法で発熱する携帯可能で安価なやり方を供給する。本装置は、比較的小型であり得ると共に、長期間制御可能な方法で動作する。例えば、反応混合物は、所定の温度で長時間比較的制御された速度で熱を放出するように設計することができる。その上、本発明の反応混合物を使用することによって、第1温度で熱を放出することができ、その後反応混合物は第2の期間には異なる温度へと変化することができる。

40

#### 【0007】

本発明の装置は、多様な有用化合物を周囲の空気、並びに衣類、カーペット、ペット、皮膚、及び他の多くの面に供給するために用いられ得る。その上、本発明の装置は、美的な資質を高めるために、そして最終的には装置ユーザーの総合的体験を向上させるために色及び光を組み合わせることができる。

50

## 【0008】

(詳細な説明)

記述のように、本発明は、熱生成粒子の一部を包み込む水溶性コーティングを備える発熱生成粒子を含む反応混合物に関する。場合によっては、反応成分は、緩衝液、水溶液、又はその両方を更に含む。反応混合物は、制御可能な方法で熱を生成するのに使用することができる。本明細書において教示される反応混合物を使用する装置も又開示される。

## 【0009】

反応混合物

本発明の一態様において、反応混合物は発熱生成粒子と水溶液成分を混合することによって形成され、発熱生成粒子と水溶液との間の発熱反応を開始する。発熱反応は熱を生成し、これにより、反応混合物の温度を増加させる。熱、より具体的には、反応混合物の増加した温度は、周囲環境の物体を加熱するのに使用することができる。理解されるであろうが、発熱生成粒子の水溶性コーティングは、発熱反応の速度、及び生成された熱を制御するために用いられ得る。反応混合物により生成された熱の量は、いかなる外部からの制御なしに、制御された熱の放出を可能にする。当該技術分野において周知であるが、化学反応を制御するのは困難であり得る。バッチ方法と仮定し、熱力学的考察を別とすると、発熱化学反応の速度は主として反応混合物の温度及び濃度によって決まる。外部からの制御がない場合、発熱反応混合物の温度は反応の初期段階において急速に増加するであろう。これは主に、反応物質の濃度がその最高濃度にあること、並びに反応が進むにつれて熱が発生して、反応混合物の温度を上げ、ひいては反応速度を高めることの2つの要因による。反応物質が使い果たされるにつれて反応は遅くなり、反応混合物の温度を急勾配で下げる原因となる。この効果は図1及び図2の両方に図示され、具体的には、線「A」及び「a」が非制御の発熱反応混合物の温度を時間の関数として示している。図1及び図2については更に詳細に後述するが、それらは本発明により扱われた1つの問題を明らかに示している。即ち、反応温度は、図1及び図2の線「A」及び「a」で各々表されるが、常に変化している。その上、温度変化の速度はほとんど全く一定ではない。

## 【0010】

詳細に後述するように、発熱生成粒子をコーティングすることにより、バッチの発熱反応混合物は比較的長時間にわたって一の熱を供給するように設計し得る。そして、当業者により、他の制御スキームが容易に設計されることが可能であり、例えば比較的長時間にわたって温度が一定速度で次第に上昇する反応混合物が設計され得る。他の制御スキームは以下の詳細に基づき明らかになるであろう。

## 【0011】

このような一制御スキームにおいて、反応混合物は発熱生成粒子と水溶液を混合することによって調製され、発熱反応が開始される。反応混合物の温度は、約20分未満以内に、好ましくは約10分未満以内に、より好ましくは約5分未満以内に、約35より高く約75未満、好ましくは約35と65との間、最も好ましくは約35と50との間である設定温度まで増加する。好ましくは、少なくとも約45分間、好ましくは少なくとも約60分間、より好ましくは少なくとも約90分間は、反応混合物は設定温度の15以内、より好ましくは10以内、及び更により好ましくは5以内に留まる。本明細書で使用する時、用語「以内に留まる」とは、「 $\pm$ 」と同一のことを意味することが理解される。例えば50の設定温度の「10以内に留まる」とは温度が40と60との間を変動できることを意味する。この制御スキームは、図1及び図2において線「B」、「C」、「b」、及び「c」により図示されている。

## 【0012】

図1は、本発明（「B」及び「C」）による2つの「制御された」反応と比較した、先行技術（「A」）による1つの「非制御の」発熱反応を表示している。反応成分、及び結果として生じた反応混合物は表1に示され、且つ表2に要約されている。表に示すように、マグネシウム粉末が発熱生成粒子として用いられ、及びクエン酸緩衝剤が用いられている。反応混合物「A」の発熱生成粒子はコーティングされておらず（プレミックス2）、一

10

20

30

40

50

方反応混合物「B」及び「C」の発熱生成粒子はコーティングされていない粒子（プレミックス2）、及び異なる分子量のポリエチレングリコール（「PEG」）でコーティングされた粒子（プレミックス1）の両方を包含する。反応物質（コーティング物質を除く）の重量はこれらの3つの反応混合物において一定に保たれている。即ち、マグネシウム発熱生成粒子及びクエン酸緩衝剤の重量は3つのすべての反応混合物において比較的一定に保たれている。（表2参照）その上、マグネシウム発熱生成粒子及びクエン酸緩衝剤は100.0グラムの水に反応混合物の各々を形成するため添加されている。

【0013】

【表1】

（表1）

	A	B	C
成分	重量%	重量%	重量%
プレミックス1			
PEG600	0.0	15.0	13.5
PEG1000	0.0	5.0	4.5
マグネシウム	0.0	5.0	4.5
クエン酸	0.0	32.5	29.3
プレミックス2			
マグネシウム	13.3	5.7	6.4
クエン酸	86.7	36.8	41.8
合計重量%	100	100	100

10

20

【0014】

【表2】

（表2）

	A	B	C
成分	重量(g)	重量(g)	重量(g)
コーティング	0.0	4.8	4.3
Mg	2.6	2.6	2.6
クエン酸	16.6	16.6	17.1
水			
合計重量(g)	19.2	24.0	24.0

30

【0015】

上で簡単に述べたように、線「A」は非制御の発熱反応の温度対時間の典型的グラフである。温度は最初に65より大きい最高値まで急速に増加する。そして、反応成分が消費されるにつれて、温度は対数曲線に沿って下降し始める。およそ35分以内に、反応は初期温度（室温）の5以内まで冷却した。線「A」により示される、この最初の35分間の反応の間、数分を超えて温度が一定だったことはない。

極めて対照的であるが、図1の線「B」及び「C」で表される反応混合物は、約50の設定温度まで約10分以内で増加する。次いで、反応温度は安定して、少なくとも約45分間設定温度の5以内に留まる。

40

同様に図2は本発明（「b」及び「c」）による2つの「制御された」反応と比較した、先行技術（「a」）による1つの「非制御の」発熱反応を表示している。

【0016】

反応成分、及び結果として生じた反応混合物は表3に示され、且つ表4に要約されている。マグネシウム粉末が発熱生成粒子として用いられ、及びクエン酸緩衝剤が用いられている。反応混合物「a」の発熱生成粒子はコーティングされておらず（プレミックス2）、一方、反応混合物「b」及び「c」の発熱生成粒子はコーティングされていない粒子（プレミックス2）、及び異なる分子量のポリエチレングリコール（「PEG」）でコーティ

50

ングされた粒子（プレミックス1）の両方を包含する。反応物質（コーティング物質を除く）の重量はこれらの3つの反応混合物において一定に保たれている。即ち、マグネシウム発熱生成粒子及びクエン酸緩衝剤の重量は3つのすべての反応混合物において比較的一定に保たれている。（表4参照）その上、マグネシウム発熱生成粒子及びクエン酸緩衝剤は100.0グラムの水に反応混合物の各々を形成するため添加されている。

【0017】

【表3】

（表3）

	a	b	c
成分	重量%	重量%	重量%
プレミックス1			
PEG600	0.0	13.0	13.4
PEG1000	0.0	21.3	22.0
PEG2000	0.0	7.1	7.3
マグネシウム	0.0	5.0	4.7
クエン酸	0.0	32.3	30.5
プレミックス2			
マグネシウム	13.3	2.8	2.9
クエン酸	86.7	18.5	19.0
合計重量%	100	100	100

10

20

【0018】

【表4】

（表4）

	a	b	c
成分	重量(g)	重量(g)	重量(g)
コーティング	0.0	10.5	10.4
Mg	2.0	2.0	1.9
クエン酸	12.9	12.9	12.2
合計重量(g)	14.9	25.4	24.5

30

【0019】

上で簡単に述べたように、線「a」は非制御の発熱反応の温度対時間の典型的グラフである。温度は最初に急速に上昇し、そして、反応成分が消費されるにつれて、温度は対数曲線に沿って下降し始める。反応混合物「a」の温度が設定温度40の15以内である55を行き過ぎ、そして55まで冷却して下がってくるまでおよそ15分間かかる。反応混合物はその後、反応が25未満に下がるまで、約40分だけ40の15以内に留まる。線「a」により示される、この最初の55分間の反応の間、数分間を超えて温度が一定だったことはない。

極めて対照的であるが、図2の線「b」及び「c」で表される反応混合物は、約40の設定温度まで約10分以内で上昇する。次いで、反応温度は安定して、少なくとも約60分間設定温度の5以内に留まる。

40

【0020】

図1及び図2に描かれた制御スキームは、即ちこの場合、反応混合物は設定温度まで上昇し、その温度は長時間比較的一定に留まるが、本発明により対象とされる多くの可能な制御スキームのうちの一つに過ぎないことがわかる。実施例では、発熱生成粒子と水溶液とが混合される際、もう一つの制御スキームが起こり、発熱混合物の温度が第1設定温度まで上昇して、第1の期間、第1設定温度の15以内、好ましくは10以内、より好ましくは5以内に留まり、その後第2設定温度へと移り、第2の期間、第2設定時間の15以内、好ましくは10以内、より好ましくは5以内に留まる。好ましくは、

50



第1の期間は、少なくとも約15分間、好ましくは少なくとも約20分間、及び第2の期間は、少なくとも約15分間、好ましくは少なくとも約20分間である。そして又、第1設定温度が、第2設定温度より少なくとも約10、好ましくは少なくとも約15 高いか、又あるいは、第1設定温度は、第2設定温度より少なくとも約10、好ましくは少なくとも約15 低いことが好ましい。

#### 【0021】

本発明の制御スキームの更に別の実施例では、反応成分が混合される際、反応混合物の温度は /分で測定される実質増加速度において上昇し、この実質増加速度は、少なくとも約45分間、好ましくは少なくとも約60分間、及びより好ましくは少なくとも約90分間、所定増加速度の0.5 /分以内、好ましくは0.1 /分以内、及びより好ましくは0.01 /分以内に留まる。好ましくは規定増加速度は2 /分未満、好ましくは1.5 /分未満、及びより好ましくは1 /分未満である。

10

#### 【0022】

##### 反応成分

さて反応成分についてであるが、反応成分は、発熱生成粒子の一部を包み込む水溶性コーティングを備える発熱生成粒子を最小限として包含する。好ましくは、反応成分は緩衝液、及び水溶液、又はその両方を更に含む。

#### 【0023】

##### 発熱生成粒子

本発明の発熱生成粒子は、好ましくは、非錯体化型金属、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、金属水素化物、及びこれらの混合物から成る群から選択される。この金属は、ベリリウム、マグネシウム、リチウム、ナトリウム、カルシウム、カリウム、鉄、銅、亜鉛、アルミニウム、及びこれらの混合物から成る群から選択される。これらの粒子は又、水酸化ベリリウム、酸化ベリリウム、酸化ベリリウム1水和物、水素化アルミニウムリチウム、酸化カルシウム、水素化カルシウム、酸化カリウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、四ホウ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、及びこれらの混合物から成る群から選択されてもよい。反応混合物中の発熱生成粒子の濃度は、反応混合物の約3重量%~約70重量%、好ましくは約5重量%~約65重量%、及びより好ましくは約8重量%~約60重量%である。

20

#### 【0024】

発熱生成粒子(コーティングなし)が、約10ミクロン~約1000ミクロン、好ましくは約100ミクロン~約500ミクロン、及びより好ましくは約200ミクロン~約400ミクロンの平均粒径を有することは必要ではないが好ましい。本発明の反応混合物において発熱生成粒子は、乾燥粉末、ゲル中に懸濁、又は非水性溶液中に懸濁の形態で存在し得る。

30

#### 【0025】

##### 水溶性コーティング

反応混合物の温度を時間の関数として制御することは本発明の目的の1つであり、制御は主として発熱生成粒子の少なくとも一部をコーティングすることにより達成される。どのような理論によっても制限されることを望まないが、コーティングされた発熱生成粒子は、コーティングが溶解するまで水溶液と反応することができないと考えられている。発熱生成粒子のコーティングが溶解し始めると、暴露された粒子は反応を開始し、そして熱を生成する。この構造の見地から、異なるコーティング、コーティングの異なる厚さ、又は両方を有する発熱生成粒子の混合物を用いる利益を容易に理解することができる。同様に反応の初期段階の間に温度が上昇するのを助けるため、少量の非コーティングの発熱生成粒子を包含することは多くの場合好ましい。反応混合物中の水溶性コーティング物質の濃度は、反応混合物の約3重量%~約70重量%、好ましくは約5重量%~約65重量%、より好ましくは約8重量%~約60重量%である。

40

#### 【0026】

したがって、発熱生成粒子の一部は、本明細書において開示される水溶性コーティングに

50

よりコーティングされなければならないが、粒子のすべてがコーティングされる必要はないことは理解される。その上、幾つかの粒子は異なる厚さを有することができ、及びコーティングも異なることができる。より具体的には、発熱生成粒子は、非コーティング粒子、コーティング粒子、及びこれらの混合物から成る群から選択され得、好ましくは、発熱生成粒子は、非コーティング粒子、第1のコーティング粒子、第2のコーティング粒子、及びこれらの混合物から成る群から選択される粒子を含むが、その際、第1のコーティング粒子は、第2のコーティング粒子とはコーティング物質、コーティングの厚さ、又は両方において異なる。

【0027】

これらの発熱生成粒子のためのコーティングは、天然水溶性ポリマー類、無機水溶性ポリマー類、合成水溶性ポリマー類、半合成水溶性ポリマー類、植物起源のポリマー類、微生物起源のポリマー類、動物起源のポリマー類、デンプンポリマー類、セルロースポリマー類、アルギレート酸塩ポリマー類、ビニルポリマー類、ポリオキシエチレンポリマー類、アクリレートポリマー類、及びこれらの混合物から成る群から好ましくは選択される水溶性物質であることが必要である。より具体的には発熱生成粒子のコーティングは、アラビアゴム、トラガカントゴム、ガラクトマン、ガーゴム、カロブシードゴム (carob-seed gum)、カラヤゴム、カラゲナン、ペクチン、寒天、マルメロシード (quince seed)、アルゲコロイド、デンプン (コーン、ポテトなどより)、グリシリチン酸、キサントガム、デキストラン、サクシン-グルカン、プルラン、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン、カルボキシメチルデンプン、メチルヒドロキシプロピルデンプン、メチルセルロース、ニトロセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、硫酸セルロースナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、結晶性セルロース、セルロース粉末、アルギン酸ナトリウム、プロピレングリコールアルギン酸エーテル、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類、アクリル酸及びメタクリル酸のアルキルコポリマー類、分子量200と100,000との間、好ましくは600と20,000との間を有するポリエチレングリコール、ポリオキシエチレン及びポリオキシプロピレンのコポリマー類、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、カチオン性ポリマー類、ベントナイト、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ヘクトライト、無水ケイ酸、及びこれらの混合物から成る群から選択される水溶性物質を含む。好ましくはコーティングは、水溶性アルキレングリコール類、水溶性アルコール類、及びこれらの混合物から成る群から選択される物質を含む。更により好ましくは、コーティングは可燃性でない。本発明に有用な代表的なコーティングは下の表5に記載されている。

【0028】

【表5】

(表5)

天然水溶性ポリマー類の例	半合成水溶性ポリマー類の例
植物起源のポリマー類 アラビアゴム トラガカントゴム ガラクタン ガーゴム カロブシードゴム(carob-seed gum) カラヤゴム カラゲナン ペクチン 寒天 マルメロシード(quince seed) アルゲコロイド デンプン(コーン、ポテトなどより) グリシルリチン酸  微生物起源のポリマー類 キサンタンゴム デキストラン サクシニールグルカン(succin-glucane) ブルラン  動物起源のポリマー類 コラーゲン カゼイン アルブミン ゼラチン	デンプン関連ポリマー類 カルボキシメチルデンプン メチルヒドロキシプロピルデンプン  セルロース関連ポリマー類 メチルセルロース ニトロセルロース エチルセルロース メチルヒドロキシプロピルセルロース ヒドロキシエチルセルロース 硫酸セルロースナトリウム ヒドロキシプロピルセルロース カルボキシメチルセルロースナトリウム セルロース、結晶性 セルロース、粉末  アルギレート関連ポリマー類 アルギン酸ナトリウム プロピレングリコールアルギレートエステル

10

20

【 0 0 2 9 】

【表6】

合成水溶性ポリマー類の例	無機水溶性ポリマー類の例
ビニル関連ポリマー類 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類 アクリル酸及びメタクリル酸のアルキル コポリマー類  ポリオキシエチレン関連ポリマー類 PEG200 PEG600 PEG1000 PEG2000 PEG4000 PEG6000 PEG20000  ポリオキシエチレン及びポリオキシプロピレン のコポリマー類  アクリレート関連ポリマー類 ポリアクリル酸ナトリウム ポリアクリル酸エチル ポリアクリルアミド  ポリエチレンイミン カチオン性ポリマー類	ベントナイト  ケイ酸アルミニウムマグネシウム ラポナイト(Laponite(登録商標)) ヘクトライト 無水ケイ酸

30

40

50

## 【0030】

当業者により理解されるであろうが、上述のコーティングの水溶解度は広い範囲にわたって変化する。又、一般的に、水溶解度は温度によって決まる。このように反応混合物の温度を制御するために、当業者は所望の設定温度で溶解し、又発熱生成粒子が水溶液に多様な時間で暴露するようにコーティングの厚さが異なるコーティングを容易に選択することができる。別の制御方法は、異なる速度で溶解する異なるコーティングを用いることである。この方法によると、特定の粒子は反応の初期に暴露されるであろうが、他の発熱生成粒子は暴露されるまでには長くかかる。発熱反応を制御するために、発熱生成粒子をコーティングする他の方法は当業者には明らかであろう。いかなる制御スキームにおいても、コーティングしていない幾つかの粒子を包含することは、必要ではないが好ましいことがあることは理解される。

10

## 【0031】

コーティングは発熱生成粒子に適切なあらゆる手段により適用され得る。最も簡単な方法は、コーティング物質を柔らかくするか、又は融解して発熱生成粒子の所望の量と混合することである。異なるコーティングの厚さを実現するために、粒子の別のバッチ及びコーティング物質が調製され得る。例えば100gの粒子が100gのPEG600と混合されることが可能であり、別に、100gの発熱生成粒子が200gのPEG600と混合されることが可能である。粒子の2つのバッチが次いで組み合わせられ得る。コーティングの厚さは、簡単な物質収支により発熱生成粒子の平均粒径、及びそこに添加されたコーティング物質の量を用いて決定することができる。より正確な測定を望む場合は、コーティングの前後における粒子のスペクトル分析により非常に正確な粒径分布が供給され得る。粒径スペクトル分析装置は周知である。

20

発熱混合物の発熱生成粒子の少なくとも一部をコーティングすることは必要であるが、一方、任意の緩衝液はコーティングされてもよく、又はコーティングされなくてもよい。より具体的には、任意の緩衝液は発熱生成粒子と共にコーティングされることができ、それは発熱生成粒子とは別個にコーティングされることもでき、又はそれはどのようなコーティングもされないで添加されることもできる。これらの選択の組み合わせは又多くの場合受容できる結果を生み出す。このため発熱生成粒子ではなくコーティング成分が配合者の特権である。

## 【0032】

水溶液

本発明の反応混合物の任意成分は水溶液である。水溶液は反応混合物において2つの機能を果たす。具体的には、水溶液は発熱粒子の水溶性コーティングを溶解し、そして次いで発熱生成粒子と反応して熱を発生する。水溶液の量についてはかなり柔軟性があることは理解される。コーティングを溶解し、そして発熱粒子と反応するために十分な量の水溶液が存在しなくてはならないが、過剰の水溶液が多くの場合受容可能であり、又望ましくさえあるかもしれない。実際に過剰の水溶液は反応システムにおける熱の流し場所として働く。この収容力において、水溶液はある状況では所与の反応システムの最高温度を制御するために用いられ得る。しかしながら、水溶液は通常上述の反応システムの時間対温度曲線を制御するために有用でない。このため、当業者は所与の反応システムに対する水溶液の適量を選択することができるであろう。

30

40

## 【0033】

最も一般的な、そして最も好ましい水溶液は水、及び水を含有する溶液である。一価アルコール及び他の低分子量液体は本発明に用いるのに好適である。「水溶液」についての唯一の評価基準は、それが上述の水溶性コーティングを溶解すること、及びそれが選択された発熱生成粒子と反応することである。反応混合物中の水溶液の濃度は、反応混合物の約30重量%～約97重量%、好ましくは約50重量%～約95重量%、及びより好ましくは約60重量%～約90重量%である。

## 【0034】

緩衝液

50

本発明の反応混合物は多くの場合、任意成分として緩衝液を包含する。緩衝液は、発熱反応の加速又は減速、及び反応の終わりにおけるpH制御のような多様な利益を供給し得る。特定の発熱生成粒子はその他のものより速く反応することがあることは周知である。緩衝液は反応混合物の速度を上げたり、下げたりすることができる。しかしながら、緩衝液が存在したとしても、非制御発熱反応は、図1及び2の線「A」及び「a」により描かれる、時間対温度曲線に通常従うことは理解される。このように、緩衝液は反応混合物に都合の良い熱力学的環境を供給するように働くが、緩衝液は反応の時間対温度特性を制御しない。pHについては、反応の間及び終わりの両方においてpHを制御することは多くの場合望ましい。pHは反応の間は上述のように都合の良い熱力学的環境に寄与することができ、及び発熱反応がほとんど完了する際には、反応混合物の最終pHを調整することができる。特定のpHにおいては、反応生成物は沈殿して比較的透明な溶液を残すため、最終のpHは重要であることがある。透明な溶液は望ましいことがあり、それは反応の終わりを示し得る。とにかく緩衝液は本明細書に開示された反応混合物の配合者を助けることがある。

10

#### 【0035】

好ましくは緩衝液が本発明の反応混合物中に存在する場合は、緩衝液に対する発熱生成粒子の重量比は、1000:1~1:1000、好ましくは500:1~1:500、より好ましくは200:1~1:200の範囲である。又、緩衝液は好ましくは、クエン酸、リンゴ酸、フマル酸、コハク酸、酒石酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、グリコール酸、アスパラギン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸(terphthalic acid)、グルタミン酸、乳酸、ヒドロキシシラクリル酸、ヒドロキシ酪酸、グリセリン酸、タルトロン酸、サリチル酸、没食子酸、マンデル酸、トロパ酸、アスコルビン酸、グルコン酸、ケイ皮酸、安息香酸、フェニル酢酸、ニコチン酸、カイニン酸、ソルビン酸、ピロリドンカルボン酸、トリメリト酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、リン酸二水素カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、ピロ亜硫酸水素ナトリウム、酸性ヘキサメタリン酸ナトリウム、酸性ピロリン酸ナトリウム、酸性ピロリン酸カリウム、スルファミン酸、オルトリン酸、ピロリン酸、及びこれらの混合物から成る群から選択される。

20

#### 【0036】

##### 装置

本発明の更に別の態様において、熱生成のための装置が供給され、この装置は容器、及び発熱生成粒子の一部を包み込む水溶性コーティングを備える発熱生成粒子を含む。装置は、場合によっては、更に緩衝液、水溶液、又はこれらの組み合わせを含む。本発明の装置に用いられる反応成分は上述のものと同様である。本発明の装置は、好ましくは、発熱反応がその中で行われる、自己完結、及び携帯可能な装置である。好ましくは、装置の容器は、発熱反応の間に展開される揮発性成分を排出する少なくとも1つの穴又は開口部を有する必要がある。その上、容器は発熱反応の最高温度に耐え得る物質により構築されている必要がある。反応の最高温度は35ほどの低さであれば、多くの物質がこの要件を満たすが、更に高温の反応は更に高い温度許容度を必要とすることがある。ガラス、プラスチック、発泡スチロール、金属、液体不浸透性の紙、及び多くの他の物質が本発明に用いられるのに好適である。容器は、明るいもの、透明、半透明、又は不透明であり得る。本発明の装置中では、発熱生成粒子は乾燥粉末、ゲル中に懸濁、又は非水性溶液中に懸濁の形態であり得る。

30

40

#### 【0037】

図3は本発明による装置10の概略図である。装置10は、容器12及び反応混合物20を含み、反応混合物20は、コーティング24を備える発熱生成粒子22を包含する。反応混合物20は緩衝液粒子26及び水溶液28を更に含む。本発明の装置の中で用いられる反応混合物は上述のように制御可能である必要がある。即ち前記反応成分が本発明の装置の中で混合される際、前記反応混合物はその温度を約20

50

分未満以内、好ましくは約10分未満以内、より好ましくは約5分未満以内に、約35より高く約75未満、好ましくは約35と60との間、最も好ましくは約35と50との間である設定温度まで上昇する必要がある。好ましくは、装置内の反応混合物は、少なくとも約45分間、好ましくは少なくとも約60分間、及びより好ましくは少なくとも約90分間は、設定温度の15以内に留まる。反応混合物に関連して上述したもののようなその他の制御手順は、本発明の装置の中で用いるように考察されている。本明細書は、本発明を特定して指摘し明確に請求する請求の範囲をもって結論とするが、本発明は添付の図面と組み合わせた次の好ましい実施形態の説明により、よりよく理解されるものと思われる。

【0038】

10

(実施例)

以下の実施例は本発明の反応混合物を示すが、必ずしも本発明の範囲を限定したり、あるいは定義しようとするものではない。

【0039】

#### 発熱生成粒子をコーティングする方法

発熱生成粒子はポリエチレングリコールにより以下のようにコーティングされる。プレミックスは、マグネシウムパウダーと無水クエン酸を組み合わせることによって作られる(重量/重量で1:6.5、両構成成分ともワコー・ケミカルズ(Wako Chemicals)より)。プレミックスを次いで融解したポリエチレングリコールに添加する。融解したポリエチレンは3つの異なる分子量、PEG600(ユニオンカーバイド(Union Carbide)より)、PEG1000(ワコー・ケミカルズ(Wako Chemicals)より)、及びPEG2000(ワコー・ケミカルズより)の混合物である。融解したPEG混合物はおよそ50である。この混合物は次いで5で10分間、およそ20~25まで冷却される。生成物は3つの異なる分子量のPEG、マグネシウム粉末、及び無水クエン酸粉末を含み、及び懸濁した粒子を有するゲルである。

20

【図面の簡単な説明】

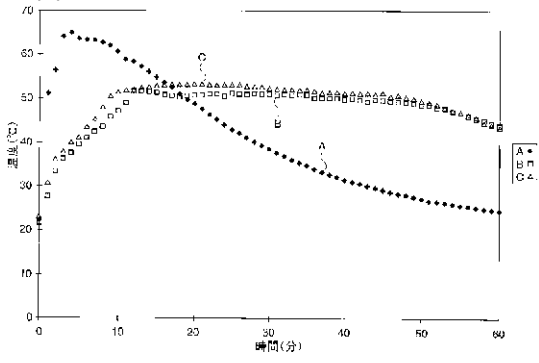
【図1】設定温度約50で本発明に記載の反応混合物を使用した2つの制御された反応及び非制御反応を示すグラフである。

【図2】設定温度約40で本発明に記載の反応混合物を使用した2つの制御された反応及び非制御反応を示すグラフである。

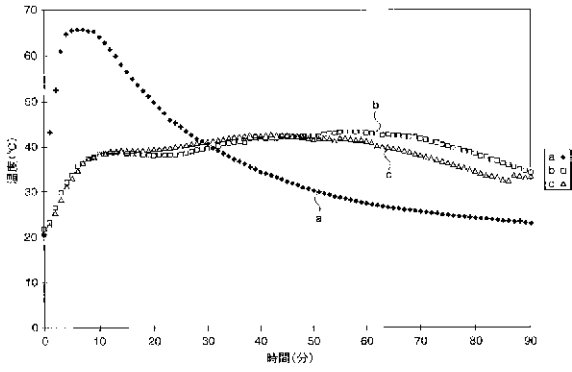
30

【図3】本発明による装置の概略図である。

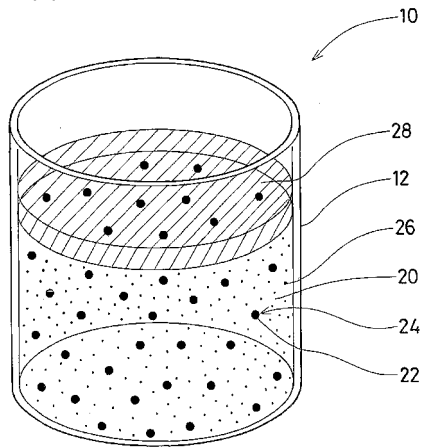
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
24 January 2002 (24.01.2002)

PCT

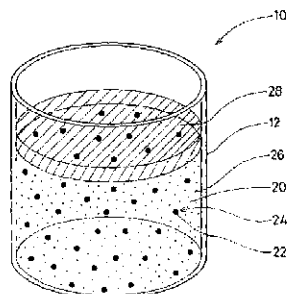
(10) International Publication Number  
WO 02/06421 A1

- (51) International Patent Classification: C09K 5/18, A47J 36/28
  - (21) International Application Number: PCT/JP00/19079
  - (22) International Filing Date: 13 July 2000 (13.07.2000)
  - (25) Filing Language: English
  - (26) Publication Language: English
  - (71) Applicant for all designated States except US: THE PROCTER & GAMBLE COMPANY [US/US]; One Procter & Gamble Plaza, Cincinnati, OH 45202 (US).
  - (72) Inventors and Inventors/Applicants for US only: LI, Yu-jun [CN/JP]; 6-6-6(11-214, Koyochonaka, Higashinada, Kobe 658-0032 (JP), MAO, Mark, Hsiang-Kuen [JP/JP]; 2-25-13, Suniuyoshihonomachi, Higashinada, Kobe 658-0032 (JP).
  - (74) Agents: RFFD, T., David et al.; The Procter & Gamble Company, 5299 Spring Grove Avenue, Cincinnati, OH 45217 1087 (US).
  - (81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AU, AT (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, CZ (utility model), DE, DE (utility model), DK, DK (utility model), DM, DZ, EE, EE (utility model), ES, FI, FI (utility model), GB, GB (utility model), HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KR (utility model), KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NC, NZ, FI, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (utility model), SL, TL, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, VL, ZA, ZW.
  - (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GL, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, UZ, UZ, ZW); Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, UZ, UZ); European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE); OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MK, NE, SN, TD, TG).
- Published:  
— with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/06421 A1

(54) Title: METHODS AND REACTION MIXTURES FOR CONTROLLING EXOTHERMIC REACTIONS



(57) Abstract: Reaction mixtures (20) that include exothermic generating particles (22) having a water-soluble coating (24) encasing a portion of the particles (22) and, optionally an aqueous solution (28), and a buffer (26). The reaction mixtures (20) are especially suited to generate heat in a controllable manner. In one such controlled reaction, the reaction components are mixed together and the mixture increases in temperature to a Set Temperature within a predetermined time, and the mixture remains at the Set Temperature for a longer period of time. Apparatuses (10) and methods that use these reaction mixtures (22) are also disclosed.



**METHODS AND REACTION MIXTURES FOR CONTROLLING  
EXOTHERMIC REACTIONS**

**TECHNICAL FIELD**

The present invention relates to reaction mixtures that include exothermic generating particles having a water soluble coating encasing a portion of the particles, and optionally, an aqueous solution, and a buffer. The reaction mixtures are especially suited to generate heat in a controllable manner. Apparatuses and methods that use these reaction mixtures are also disclosed.

**BACKGROUND OF THE INVENTION**

Self contained exothermic reaction mixtures that are initiated by the addition of an aqueous solution have been used for many years to produce heat. The heat generated by the exothermic reaction can be used for various purposes. For example, many consumer products utilize exothermic reactions for heating. Certain food products are sold with a self contained exothermic reaction mixture. An aqueous solution, typically water, is added to the exothermic reaction mixture. This initiates the reaction, which generates heat warming the food product. Other consumer products, such as portable heating pads, glove and sock warmers, etc., utilize an exothermic reaction mixture for heating.

A self contained exothermic reaction is an inexpensive, relatively safe, and portable alternative to heating with a combustion or an electrical source. But these reactions have one substantial problem, they are hard to control. For example, it has been difficult to design a reaction system that is self contained, and runs at a constant temperature for an extended period of time. Likewise, it is difficult to design a reaction system that will run at one temperature for a first period of time, then change to a second temperature for a second period of time. It is axiomatic that one cannot easily control the

WO 02/06421

PCT/US00/19079

delivery of heat to the desired source without controlling the temperature of the reaction system.

Thus, there exists a need for improved exothermic reaction mixtures and apparatuses for providing heat. These improved methods and apparatuses should overcome the problems discussed above. Specifically, they should not require combustion or electricity, but they should provide heat in a controllable manner. Moreover, these improved methods and apparatuses should be portable and relatively inexpensive.

#### **SUMMARY OF THE INVENTION**

The present invention is directed to a reaction mixture comprising exothermic generating particles comprising a water soluble coating that encases a portion of the particles. Optionally, the reaction mixture further comprises an aqueous solution, and a buffer.

In one aspect of this invention the exothermic generating particles and an aqueous solution are mixed together, and the temperature of the reaction mixture increases to a Set Temperature that is greater than about 35°C and less than about 75°C within less than 20 minutes. More preferably, the reaction mixture remains within 15°C of the Set Temperature for at least about 45 minutes.

The exothermic generating particles of the present invention are preferably selected from the group consisting of uncomplexed metals, metal salts, metal oxides, metal hydroxides, metal hydrides and mixtures thereof. The metals are selected from the group consisting of beryllium, magnesium, lithium, sodium, calcium, potassium, iron, copper, zinc, aluminum and mixtures thereof. And the water soluble coating for these exothermic generating particles comprises a water soluble material preferably selected from the group consisting of natural water-soluble polymers, inorganic water-soluble polymers, synthetic water-soluble polymers, semi-synthetic water-soluble polymers, polymers of plant origin, polymers of microorganism origin, polymers of animal origin, starch polymers, cellulose polymers, alginate polymers, vinyl polymers, polyoxyethylene polymers, acrylate polymers, and mixtures thereof.

WO 02/06421

PCT/US00/19079

There is further provided in the present invention a process for generating heat comprising the steps of: providing exothermic generating particles comprising a water soluble coating that encases a portion of the particles; providing an aqueous solution; and adding the aqueous solution to the coated exothermic generating particles.

In yet another aspect of this invention there is provided an apparatus for generating heat comprising a container and exothermic generating particles comprising a water soluble coating that encases a portion of the particles.

The methods and apparatuses of this invention provide portable and inexpensive ways to produce heat in a controllable manner. The devices can be relatively small while operating in a controllable manner for an extended period of time. For example, a reaction mixture can be designed to deliver heat at a predetermined temperature for an extended period of time at a relatively controlled rate. Moreover, using the reaction mixtures of the present invention heat can be delivered at a first temperature, then the reaction mixture can change to a different temperature for a second period of time.

The apparatuses of this invention can be used to deliver a variety of useful compounds to the surrounding air, and to clothes, carpet, pets, skin and many other surfaces. Moreover, the apparatuses of this invention can be combined with color and light to improve the aesthetic qualities, and ultimately, improve the overall experience for the user of the apparatus.

#### **BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS**

While the specification concludes with claims particularly pointing out and distinctly claiming the invention, it is believed that the invention will be better understood from the following description of preferred embodiments which is taken in conjunction with the accompanying drawings in which:

Fig. 1 is a graphical representation of two controlled reactions with a Set Temperature of about 50°C using reaction mixtures according to the present invention, and an uncontrolled reaction;

Fig. 2 is a graphical representation of two controlled reactions with a Set Temperature of about 40°C using reaction mixtures according to the present invention, and an uncontrolled reaction; and

WO 02/06421

PCT/US00/19079

Fig. 3 is a schematic representation of an apparatus according to the present invention.

#### **DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION**

As noted, the present invention is directed to a reaction mixture comprising exothermic generating particles comprising a water soluble coating that encases a portion of the particles. Optionally, the reaction components further comprise a buffer, an aqueous solution or both. The reaction mixture can be used to generate heat in a controllable manner. Apparatuses that utilize the reaction mixtures taught herein are also disclosed.

#### **Reaction Mixture**

In one aspect of this invention a reaction mixture is formed by mixing the exothermic generating particles with an aqueous solution components to initiate an exothermic reaction between the exothermic generating particles and the aqueous solution. The exothermic reaction generates heat, which elevates the temperature of the reaction mixture. The heat, more precisely, the elevated temperature of the reaction mixture, can be used to heat an object of the surrounding environment. As will be understood, the water soluble coating of the exothermic generating particles can be used to control the speed of the exothermic reaction, and the heat generated. The ability to control the amount of heat generated by the reaction mixture, without any external controls, allows for the controlled delivery of the heat.

As is well known to those skilled in the art, chemical reactions can be difficult to control. Assuming a batch process, and putting aside thermodynamic considerations, the rate of an exothermic chemical reaction depends largely on the temperature and concentration of the reaction mixture. With no external controls, the temperature of an exothermic reaction mixture will rapidly increase during the early stages of the reaction. This is due largely to two factors, the concentration of the reactants is at its highest level, and as the reaction progresses heat is generated which raises the temperature of the reaction mixture, which, in turn, increases the rate of the reaction. As the reactants are depleted, the reaction slows, causing a precipitous decrease in the temperature of the

WO 02/06421

PCT/US00/19079

reaction mixture. This effect is graphically illustrated in both Figures 1 and 2, specifically, lines "A" and "a" illustrate the temperature of an uncontrolled exothermic reaction mixture as a function of time. Figures 1 and 2 are discussed in greater detail below, but they clearly illustrate one problem addressed by the present invention. That is, the temperature of the reactions represented by Lines "A" and "a" of Figures 1 and 2, respectively, changes constantly. Moreover, the rate of change of the temperature is almost never constant.

By coating the exothermic generating particles as described in detail below, a batch, exothermic reaction mixture can be designed to provide constant heat over relatively long periods of time. And other control schemes can be easily designed by those skilled in the art, for example, a reaction mixture can be designed where the temperature increases gradually at a constant rate of increase for a relatively long period of time. Other control schemes will be apparent based on the following details.

In one such control scheme, a reaction mixture is prepared by mixing the exothermic generating particles and an aqueous solution to initiate an exothermic reaction. The temperature of the reaction mixture increases to a Set Temperature that is greater than about 35°C and less than about 75°C, preferably between about 35°C and 60°C, and most preferably between about 35°C and 50°C, within less than about 20 minutes, preferably within less than about 10 minutes and more preferably within less than about 5 minutes. Preferably, the reaction mixture remains within 15°C, more preferably within 10°C, and even more preferably within 5°C of the Set Temperature for at least about 45 minutes, preferably at least about 60 minutes, and more preferably at least about 90 minutes. It is understood that the term "remains within" as used herein, means the same as "±". For example, to "remain within 10°C" of a Set Temperature of 50°C, means the temperature can fluctuate between 40°C and 60°C. This control scheme is graphically illustrated in Figures 1 and 2 by Lines "B", "C", "b" and "c".

Figure 1 displays one "uncontrolled" exothermic reaction according to the prior art ("A") compared to two "controlled" reactions according to the present invention ("B" and "C"). The reaction components, and the resulting reaction mixture are given in Table 1 and summarized in Table 2. As can be seen, magnesium powder is used as the exothermic generating particles, and a citric acid buffer is used. The exothermic

WO 02/06421

PCT/US00/19079

generating particles of reaction mixture "A" are uncoated (Premix 2), while the exothermic generating particles of reaction mixtures "B" and "C" include both uncoated particles (Premix 2), and particles coated with Polyethylene Glycol ("PEG") of different molecular weights (Premix 1). The weight of the reactants (excluding the coating material) was held constant in these three reaction mixtures. That is, the weight of the magnesium exothermic generating particles and the citric acid buffer was held relatively constant in all three reaction mixtures, see Table 2. Moreover, the magnesium exothermic generating particles and the citric acid buffer was added to 100.0 grams of water to form each of the reaction mixtures.

Table 1

	A	B	C
INGREDIENT	Wt. %	Wt. %	Wt. %
Premix 1			
PEG 600	0.0	15.0	13.5
PEG1000	0.0	5.0	4.5
Magnesium	0.0	5.0	4.5
Citric acid	0.0	32.5	29.3
Premix 2			
Magnesium	13.3	5.7	6.4
Citric acid	86.7	36.8	41.8
Total Wt. %	100	100	100

Table 2

	A	B	C
INGREDIENT	Wt. (g)	Wt. (g)	Wt. (g)
Coating	0.0	4.8	4.3
Mg	2.6	2.6	2.6
Citric Acid	16.6	16.6	17.1
Water			
Total Wt. (g)	19.2	24.0	24.0

As discussed briefly above, Line "A" is a typical graph of temperature v. time for an uncontrolled exothermic reaction. The temperature rises rapidly at first to a maximum of greater than 65°C. And then, as the reaction components are consumed, the temperature begins to decrease along a logarithmic curve. And within approximately 35

WO 02/06421

PCT/US00/19079

minutes, the reaction has cooled to within 5°C of the initial temperature (room temperature). At no time during this first 35 minutes of the reaction illustrated by Line "A" does the temperature remain constant for more than a few minutes.

In sharp contrast, the reaction mixtures represented by lines "B" and "C" of Figure 1, increase to the Set Temperature of about 50°C within about 10 minutes. The reaction temperatures then level off and remain within 5°C of the Set Temperature for at least about 45 minutes.

Similarly, Figure 2 displays one "uncontrolled" exothermic reaction according to the prior art ("a") compared to two "controlled" reactions according to the present invention ("b" and "c"). The reaction components, and the resulting reaction mixture are given in Table 3 and summarized in Table 4. Magnesium powder is used as the exothermic generating particles, and a citric acid buffer is used. The exothermic generating particles of reaction mixture "a" are uncoated (Premix 2), while the exothermic generating particles of reaction mixtures "b" and "c" include both uncoated particles (Premix 2), and particles coated with Polyethylene Glycol ("PEG") of different molecular weights (Premix 1). The weight of the reactants (excluding the coating material) was held constant in these three reaction mixtures. That is weight of the magnesium exothermic generating particles and the citric acid buffer was held relatively constant in all three reaction mixtures, see Table 4. Moreover, the magnesium exothermic generating particles and the citric acid buffer was added to 100.0 grams of water to form each of the reaction mixtures.

Table 3

INGREDIENT	a	b	c
	Wt. %	Wt. %	Wt. %
<b>Premix 1</b>			
PEG 600	0.0	13.0	13.4
PEG 1000	0.0	21.3	22.0
PEG 2000	0.0	7.1	7.3
Magnesium	0.0	5.0	4.7
Citric acid	0.0	32.3	30.5
<b>Premix 2</b>			
Magnesium	13.3	2.8	2.9
Citric acid	86.7	18.5	19.0

WO 02/06421

PCT/US00/19079

Total Wt. %	100	100	100
-------------	-----	-----	-----

Table 4

	a	b	c
INGREDIENT	Wt. (g)	Wt. (g)	Wt. (g)
Coating	0.0	10.5	10.4
Mg	2.0	2.0	1.9
Citric Acid	12.9	12.9	12.2
Total Wt. (g)	14.9	25.4	24.5

As discussed briefly above, Line "a" is a typical graph of temperature v. time for an uncontrolled exothermic reaction. The temperature rises rapidly at first, and then as the reaction components are consumed, the temperature begins to decrease along a logarithmic curve. It takes approximately 15 minutes for the temperature of reaction mixture "a" to overshoot and cool back down to 55°C, which is within 15°C of the Set temperature, 40°C. The reaction mixture remains within 15°C of 40°C for only about 40 minutes later when the reaction dips below 25°C. At no time during this first 55 minutes of the reaction illustrated by Line "a" does the temperature remain constant for more than a few minutes.

In sharp contrast, the reaction mixtures represented by lines "b" and "c" of Figure 2, increase to the Set Temperature of about 40°C within about 10 minutes. The reaction temperatures then level off and remain within 5°C of the Set Temperature for at least about 60 minutes.

It is understood that the control scheme depicted in Figures 1 and 2, that is, where the reaction mixture rises to a Set Temperature and the temperature remains relatively constant for an extended period of time, is only one of many possible control schemes covered by the present invention. By way of example, another control scheme occurs when the exothermic generating particles and an aqueous solution are mixed together, the temperature of the reaction mixture increases to a First Set Temperature and remains within 15°C, preferably within 10°C, and more preferably within 5°C of the First Set Temperature for a first period of time and then moves to a Second Set Temperature and remains within 15°C, preferably within 10°C, and more preferably within 5°C of the



WO 02/06421

PCT/US00/19079

Second Set Temperature for a second period of time. Preferably, the first period of time is at least about 15 minutes, preferably at least about 20 minutes, and the second period of time is at least about 15 minutes, preferably at least about 20 minutes. And it is also preferred that the First Set Temperature be at least about 10°C, preferably at least about 15°C, greater than the Second Set Temperature, or alternatively, the First Set Temperature is at least about 10°C, preferably at least about 15°C, less than the Second Set Temperature.

Yet another example of a control scheme of the present invention is when the reaction components are mixed together the temperature of the reaction mixture increases at an actual rate of increase that is measured in °C/minute, and the actual rate of increase remains within 0.5°C/minute, preferably within 0.1°C/minute, and more preferably within 0.01°C/minute of a predetermined rate of increase for at least about 45 minutes, preferably at least about 60 minutes, and more preferably at least about 90 minutes. Preferably the predetermined rate of increase is less than 2°C/minute, preferably less than 1.5°C/minute, and more preferably less than 1°C/minute.

#### Reaction Components

Turning now to the reaction components, which include as a minimum, exothermic generating particles comprising a water soluble coating that encases a portion of the particles. Preferably, the reaction components further comprise a buffer, an aqueous solution or both.

#### **Exothermic Generating Particles**

The exothermic generating particles of the present invention are preferably selected from the group consisting of uncomplexed metals, metal salts, metal oxides, metal hydroxides, metal hydrides and mixtures thereof. The metals are selected from the group consisting of beryllium, magnesium, lithium, sodium, calcium, potassium, iron, copper, zinc, aluminum and mixtures thereof. These particles may also be selected from the group consisting of beryllium hydroxide, beryllium oxide, beryllium oxide monohydrate, lithium aluminum hydride, calcium oxide, calcium hydride, potassium oxide, magnesium chloride, magnesium sulfate, aluminum bromide, aluminum iodide,

WO 02/06421

PCT/US00/19079

sodium tetraborate, sodium phosphate and mixtures thereof. The concentration of the exothermic generating particles in the reaction mixture is from about 3% to about 70%, preferably from about 5% to about 65%, and more preferably from about 8% to about 60%, by weight, of the reaction mixture.

It is preferred, although not required, that the exothermic generating particles (without the coating) have an average particle diameter of from about 10 microns to about 1000 microns, preferably from about 100 microns to about 500 microns, and more preferably from about 200 microns to about 400 microns. In the present reaction mixture, the exothermic generating particles can be in the form of a dry powder, suspended in a gel, or suspended in a non-aqueous solution.

#### **Water Soluble Coating**

Controlling the temperature of the reaction mixture as a function of time is one of the objects of this invention, and control is accomplished largely by coating at least a portion of the exothermic generating particles. While not wanting to be bound by any one theory, it is believed that the coated exothermic generating particles cannot react with the aqueous solution until the coating dissolves. As the coating on the exothermic generating particles begins to dissolve, the exposed particles begin to react and generate heat. In light of this mechanism, one can easily see the benefit of using a mixture of exothermic generating particles having different coatings, different thickness of coatings, or both. Likewise, it is often preferred to include a small amount of uncoated exothermic generating particles to help raise the temperature during the early stages of the reaction. The concentration of the water soluble coating material in the reaction mixture is from about 3% to about 70%, preferably from about 5% to about 65%, and more preferably from about 8% to about 60%, by weight, of the reaction mixture.

Hence, it is understood that while a portion of the exothermic generating particles must be coated with the water soluble coatings disclosed herein, not all of the particles need to be coated. Moreover, some particles may have different thicknesses, and the coatings may be different. More specifically, the exothermic generating particles can be selected from the group consisting of uncoated particles, coated particles and mixtures thereof, preferably, the exothermic generating particles comprise particles selected from

WO 02/06421

PCT/US00/19079

the group consisting of uncoated particles, first coated particles, second coated particles and mixtures thereof, wherein the first coated particles differ from the second coated particles in the coating material, the thickness of the coating or both.

The coating for these exothermic generating particles should be a water soluble material that is preferably selected from the group consisting of natural water-soluble polymers, inorganic water-soluble polymers, synthetic water-soluble polymers, semi-synthetic water-soluble polymers, polymers of plant origin, polymers of microorganism origin, polymers of animal origin, starch polymers, cellulose polymers, alginate polymers, vinyl polymers, polyoxyethylene polymers, acrylate polymers, and mixtures thereof. More specifically, the coating for the exothermic generating particles comprises a water soluble material selected from the group consisting of gum arabic, gum tragacanth, galactan, gum guar, carob-seed gum, karaya gum, carrageenan, pectin, agar, quince seed, alge-colloid, starch (from corn, potato, etc), glycyrrhizic acid, gum xanthan, dextran, succin-glucane, pullulan, collagen, casein, albumin, gelatin, carboxy-methyl starch, methyl-hydroxypropyl starch, methyl-cellulose, nitro-cellulose, ethyl-cellulose, methyl-hydroxypropyl-cellulose, hydroxy-ethyl-cellulose, sodium cellulose sulfate, hydroxypropyl-cellulose, sodium carboxy-methyl-cellulose, crystalline cellulose, cellulose powder, sodium alginate, propylene glycol alginate ether, polyvinyl alcohol, poly (vinyl methyl ether), poly-vinyl-pyrrolidone, carboxy-vinyl polymers, alkyl co-polymers of acrylic acid and methacrylic acid, polyethylene glycol having a molecular weight between 200 and 100,000, preferably between 600 and 20,000, co-polymers of polyoxy-ethylene and polyoxy-propylene, sodium poly-acrylate, poly ethylacrylate, poly acrylamide, polyethylene imine, cationic polymers, bentonite, aluminum magnesium silicate, hectorite, silicic anhydride, and mixtures thereof. Preferably, the coating comprises a material selected from the group consisting of water-soluble alkylene glycols, water-soluble alcohols, and mixtures thereof. And even more preferably coating is not flammable. Exemplary coatings useful in the present invention are listed below in Table 5.

Table 5

Examples of natural water-soluble polymers	Examples of semi-synthetic water-soluble polymers
polymers of plant origin	starch-related polymers

WO 02/06421

PCT/US00/19079

<ul style="list-style-type: none"> <li>• gum arabic</li> <li>• gum tragacanth</li> <li>• galactan</li> <li>• gum guar</li> <li>• carob-seed gum</li> <li>• karaya gum</li> <li>• carrageenan</li> <li>• pectin</li> <li>• agar</li> <li>• quince seed</li> <li>• alge-colloid</li> <li>• starch (from corn, potato, etc.)</li> <li>• glycyrrhizic acid</li> </ul> <p>polymers of microorganism origin</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• gum xanthan</li> <li>• dextran</li> <li>• succin-glucane</li> <li>• pullulan</li> </ul> <p>polymers of animal origin</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• collagen</li> <li>• casein</li> <li>• albumin</li> <li>• gelatin</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• carboxy-methyl starch</li> <li>• methyl-hydroxypropyl starch</li> </ul> <p>cellulose-related polymers</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• methyl-cellulose</li> <li>• nitro-cellulose</li> <li>• ethyl-cellulose</li> <li>• methyl-hydroxypropyl-cellulose</li> <li>• hydroxy-ethyl-cellulose</li> <li>• sodium cellulose sulfate</li> <li>• hydroxypropyl-cellulose</li> <li>• sodium carboxy-methyl-cellulose</li> <li>• cellulose, crystalline</li> <li>• cellulose, powder</li> </ul> <p>alginate-related polymers</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• sodium alginate</li> <li>• propylene glycol alginate ester</li> </ul>
--	---

<p>Examples of synthetic water-soluble polymers</p> <p>vinyl-related polymers</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• polyvinyl alcohol</li> <li>• poly (vinyl methyl ether)</li> <li>• poly-vinyl-pyrrolidone</li> <li>• carboxy-vinyl polymers</li> <li>• alkyl co-polymers of acrylic acid &amp; methacrylic acid</li> </ul> <p>polyoxyethylene-related polymers</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• PEG 200</li> <li>• PEG 600</li> <li>• PEG 1000</li> <li>• PEG 2000</li> <li>• PEG 4000</li> <li>• PEG 6000</li> <li>• PEG 20000</li> </ul> <p>co-polymers of polyoxy-ethylene &amp; polyoxy-propylene</p>	<p>examples of inorganic water-soluble polymers</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• bentonite</li> <li>• aluminum magnesium silicate</li> <li>• Laponite®</li> <li>• hectorite</li> <li>• silicic anhydride</li> </ul>
---	---

WO 02/06421

PCT/US00/19079

acrylate-related polymers <ul style="list-style-type: none"> <li>• sodium poly-acrylate</li> <li>▪ poly ethylacrylate</li> <li>▪ poly acrylamide</li> </ul> <ul style="list-style-type: none"> <li>• polyethylene imine</li> <li>▪ cationic polymers</li> </ul>	
--	--

As will be understood by those skilled in the art, the water solubility of the coatings discussed above vary across a broad band. And in general, the water solubility is dependent on temperature. Thus, to control the temperature of a reaction mixture a skilled artisan can easily select coatings that dissolve at the desired Set Temperature and vary the thickness of the coatings such that exothermic generating particles are exposed to the aqueous solution at various times. Another method of control is to use different coatings that dissolve at different rates. By this method, certain particles will be exposed early in the reaction, while other exothermic generating particles will take longer to be exposed. Other methods of coating the exothermic generating particles to control an exothermic reaction will be apparent to those skilled in the chemical arts. It is understood that in any control scheme, it may be preferred, although not necessary, to include some particles that are not coated.

The coating can be applied to the exothermic generating particles by any appropriate means. The easiest method is to soften or melt the coating material and mix it with the desired amount of exothermic generating particles. To achieve different coating thicknesses, separate batches of particles and coating materials can be prepared. For example, 100g of particles can be mixed with 100g of PEG 600, and separately, 100g of exothermic generating particles can be mixed with 200g of PEG 600. The two batches of particles can then be combined. The thickness of the coating can be determined by a simple material balance using the average particle size of the exothermic generating particles and the amount of coating material added thereto. If a more precise measurement is desired, spectroscopic analysis of the particles before and after coating can provide a very accurate particle size distribution. Spectroscopic particle size analyzers are well known.

While it is necessary to coat at least a portion of the exothermic generating particles of the reaction mixture, the optional buffer may or may not be coated. More specifically, the optional buffer can be coated along with the exothermic generating particles, it can be coated separately from the exothermic generating particles, or it can be added without any coating. Combinations

WO 02/06421

PCT/US00/19079

of these choices will also produce acceptable results in many cases. Therefore, coating components other than the exothermic generating particles is the prerogative of the formulator.

#### **Aqueous Solution**

An optional component of the present reaction mixtures is an aqueous solution. The aqueous solution performs two functions in the reaction mixture. Specifically, it dissolves the water soluble coating on the exothermic particles and then reacts with the exothermic generating particles to generate heat. It is understood that the amount of the aqueous solution is quite flexible. While a sufficient amount of the aqueous solution must be present to dissolve the coating and to react with the exothermic particles, excess aqueous solution is often acceptable and may even be desirable. In fact, excess aqueous solution acts as a heat sink for the reaction system. In this capacity the aqueous solution can, in some circumstances, be used to control the maximum temperature of a given reaction system. The aqueous solution, however, is generally not useful for controlling the time versus temperature curves for the reaction system as described above. Thus, those skilled in the art will be able to select the proper amount of aqueous solution for a given reaction system.

The most common and most preferred aqueous solution is water and solutions containing water. Monohydric alcohols and other low molecular weight liquids are suitable for use in the present invention. The only criteria for an "aqueous solution" is that it dissolve the water soluble coatings described above, and that it react with the chosen exothermic generating particles. The concentration of aqueous solution in the reaction mixture is from about 30% to about 97%, preferably from about 50% to about 95%, and more preferably from about 60% to about 90%, by weight, of the reaction mixture.

#### **Buffer**

The reaction mixtures of the present invention will often include, as an optional component, a buffer. The buffer can provide a variety of benefits, such as acceleration or deceleration of the exothermic reaction, and pH control at the end of the reaction. It is well known that certain exothermic generating particles will react faster than others. A

WO 02/06421

PCT/US00/19079

buffer can speed up or slow down a reaction mixture. It is understood, however, that even with a buffer, uncontrolled exothermic reactions will generally follow the time vs. temperature curves depicted in Lines "A" and "a" of Figures 1 and 2. Thus, the buffer works to provide a favorable thermodynamic environment for the reaction mixture, but the buffer does not control the time vs. temperature profile of the reaction. With regard to pH, it is often desirable to control the pH both during the reaction and at the end of the reaction. During the reaction, the pH can contribute to the favorable thermodynamic environment as discussed above, and it can regulate the final pH of the reaction mixture when the exothermic reaction is nearing completion. The final pH may be important because at certain pHs the reaction products will precipitate leaving a relatively clear solution. The clear solution may be desirable and it can signal the end of the reaction. Regardless, a buffer may help the formulator of the reaction mixtures disclosed herein.

Preferably, if a buffer is present in the reaction mixtures of this invention, the ratio by weight of the exothermic generating particles to the buffer is in the range of from 1000:1 to 1:1000, preferably from 500:1 to 1:500, and more preferably from 200:1 to 1:200. And the buffer is preferably selected from the group consisting of citric acid, malic acid, fumaric acid, succinic acid, tartaric acid, formic acid, acetic acid, propanoic acid, butyric acid, valeric acid, oxalic acid, malonic acid, glutaric acid, adipic acid, glycolic acid, aspartic acid, pimelic acid, maleic acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, glutamic acid, lactic acid, hydroxyl acrylic acid, alpha hydroxyl butyric acid, glyceric acid, tartronic acid, salicylic acid, gallic acid, mandelic acid, tropic acid, ascorbic acid, gluconic acid, cinnamic acid, benzoic acid, phenylacetic acid, nicotinic acid, kainic acid, sorbic acid, pyrrolidone carboxylic acid, trimellitic acid, benzene sulfonic acid, toluene sulfonic acid, potassium dihydrogen phosphate, sodium hydrogen sulfite, sodium dihydrogen phosphate, potassium hydrogen sulfite, sodium hydrogen pyrosulfite, acidic sodium hexametaphosphate, acidic sodium pyrophosphate, acidic potassium pyrophosphate, sulfamic acid, ortho-phosphoric acid, pyro-phosphoric acid and mixtures thereof.

#### Apparatus

In yet another aspect of this invention there is provided an apparatus for generating heat, the apparatus comprises a container and exothermic generating particles comprising a water soluble coating that encases a portion of the particles. The apparatus optionally further comprises a buffer, an aqueous solution, or combinations of these. The reaction components for use in the apparatuses of the present invention are the same as those discussed above. The apparatus of the present invention is preferably a self contained and portable device in which an exothermic reaction is conducted. Preferably, the apparatus container should have at least one vent or opening to emit the volatile components that are evolved during the exothermic reaction. Moreover, the container should be constructed of a material that can withstand the maximum temperature of the exothermic reaction. Many materials fulfill this requirement because the maximum temperature of the reaction might be as low as 35°C, higher temperature reaction might require higher temperature tolerance. Glass, plastic, styrofoam, metal, liquid impermeable paper, and many other materials are suitable for use in the present invention. The container can be clear, transparent, translucent, or opaque. In the present apparatuses, the exothermic generating particles can be in the form of a dry powder, suspended in a gel, or suspended in a non-aqueous solution.

Figure 3 is a schematic representation of an apparatus 10 according to the present invention. Apparatus 10 comprises container 12 and reaction mixture 20, which includes exothermic generating particles 22 with coating 24. Reaction mixture 20 further comprises buffer particles 26 and an aqueous solution 28.

The reaction mixture used in the apparatuses of the present invention should be controllable as discussed above. That is, when the reaction components are mixed together in the present apparatuses, the reaction mixture should increase in temperature to a Set Temperature that is greater than about 35°C and less than about 75°C, preferably between about 35°C and 60°C, and most preferably between about 35°C and 50°C, within less than about 20 minutes, preferably within less than about 10 minutes and more preferably within less than about 5 minutes. Preferably, the reaction mixture within the apparatus remains within 15°C of the Set Temperature for at least about 45 minutes, preferably at least about 60 minutes, and more preferably at least about 90 minutes.



WO 02/06421

PCT/US00/19079

Other control sequences, such as those describe above in conjunction with the reaction mixture are contemplated for use in the present apparatus.

#### EXAMPLES

The following examples illustrate the reaction mixtures of the present invention, but are not necessarily meant to limit or otherwise define the scope of the invention.

##### **Method of Coating the Exothermic Generating Particles**

Exothermic generating particles are coated with polyethylene glycol as follows. A premix is made by combining magnesium powder and anhydrous citric acid (1.6.5 w/w, both components from Wako Chemicals). The premix is then added into melted polyethylene glycol. The melted polyethylene is a mixture of three different molecular weights, PEG 600 (from Union Carbide), PEG 1000 (from Wako Chemicals), and PEG 2000 (from Wako Chemicals). The melted PEG mixture is around 50°C. The mixture is then cooled at 5°C for 10 min to approximate 20-25°C. The product comprises PEG of three different molecular weights, magnesium powder and anhydrous citric acid powder, and is a gel with suspended particles.

WO 02/06421

PCT/US00/19079

**WHAT IS CLAIMED IS:**

1. An exothermic reaction mixture comprising exothermic generating particles comprising a water soluble coating that encases a portion of the particles.
2. The reaction mixture of claim 1, wherein the reaction mixture further comprise an aqueous solution.
3. The reaction mixture of claim 1, wherein the reaction mixture further comprise a buffer.
4. The reaction mixture of claim 2, wherein when the exothermic generating particles and the aqueous solution are mixed together, the temperature of the reaction mixture increases to a Set Temperature that is greater than about 35°C and less than about 75°C, preferably between about 35°C and 65°C, and most preferably between about 35°C and 50°C, within less than about 20 minutes, preferably within less than about 15 minutes and more preferably within less than about 10 minutes.
5. The reaction mixture of claim 4, wherein the reaction mixture remains within 15°C, preferably within 10°C, and more preferably within 5°C of the Set Temperature for at least about 45 minutes, preferably at least about 60 minutes, and more preferably at least about 90 minutes.
6. The reaction mixture of claim 1, wherein the exothermic generating particles are selected from the group consisting of uncomplexed metals, metal salts, metal oxides, metal hydroxides, metal hydrides and mixtures thereof, wherein the metals are selected from the group consisting of beryllium, magnesium, lithium, sodium, calcium, potassium, iron, copper, zinc, aluminum and mixtures thereof.
7. The reaction mixture of claim 1, wherein the exothermic generating particles have an average particle diameter of from about 10 microns to about 1000 microns, preferably

WO 02/06421

PCT/US00/19079

from about 100 microns to about 500 microns, and more preferably from about 200 microns to about 400 microns.

8. The reaction mixture of claim 6, wherein the exothermic generating particles are selected from the group consisting of beryllium hydroxide, beryllium oxide, beryllium oxide monohydrate, lithium aluminum hydride, calcium oxide, calcium hydride, potassium oxide, magnesium chloride, magnesium sulfate, aluminum bromide, aluminum iodide, sodium tetraborate, sodium phosphate and mixtures thereof.
9. The reaction mixture of claim 3, wherein the buffer is selected from the group consisting of citric acid, malic acid, fumaric acid, succinic acid, tartaric acid, formic acid, acetic acid, propanoic acid, butyric acid, valeric acid, oxalic acid, malonic acid, glutaric acid, adipic acid, glycolic acid, aspartic acid, pimelic acid, maleic acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, glutamic acid, lactic acid, hydroxyl acrylic acid, alpha hydroxyl butyric acid, glyceric acid, tartronic acid, salicylic acid, gallic acid, mandelic acid, tropic acid, ascorbic acid, gluconic acid, cinnamic acid, benzoic acid, phenylacetic acid, nicotinic acid, kairic acid, sorbic acid, pyrrolidone carboxylic acid, trimellitic acid, benzene sulfonic acid, toluene sulfonic acid, potassium dihydrogen phosphate, sodium hydrogen sulfite, sodium dihydrogen phosphate, potassium hydrogen sulfite, sodium hydrogen pyrosulfite, acidic sodium hexaantaphosphate, acidic sodium pyrophosphate, acidic potassium pyrophosphate, sulfamic acid, ortho-phosphoric acid, pyro-phosphoric acid and mixtures thereof.
10. The reaction mixture of claim 1, wherein the coating comprises a water soluble material selected from the group consisting of natural water-soluble polymers, inorganic water-soluble polymers, synthetic water-soluble polymers, semi-synthetic water-soluble polymers, polymers of plant origin, polymers of microorganism origin, polymers of animal origin, starch polymers, cellulose polymers, alginate polymers, vinyl polymers, polyoxyethylene polymers, acrylate polymers, and mixtures thereof.

11. The reaction mixture of claim 1, wherein the coating comprises a water soluble material selected from the group consisting of gum arabic, gum tragacanth, galactan, gum guar, carob-seed gum, karaya gum, carrageenan, pectin, agar, quince seed, alge-colloid, starch, glycyrrhizic acid, gum xanthan, dextran, succin-glucane, pullulan, collagen, casein, albumin, gelatin, carboxy-methyl starch, methyl-hydroxypropyl starch, methyl-cellulose, nitro-cellulose, ethyl-cellulose, methyl-hydroxypropyl-cellulose, hydroxy-ethyl-cellulose, sodium cellulose sulfate, hydroxypropyl-cellulose, sodium carboxy-methyl-cellulose, crystalline cellulose, cellulose powder, sodium alginate, propylene glycol alginate ether, polyvinyl alcohol, poly (vinyl methyl ether), poly-vinyl-pyrrolidone, carboxy-vinyl polymers, alkyl co-polymers of acrylic acid and methacrylic acid, polyethylene glycol having a molecular weight between 200 and 100,000, preferably between 600 and 20,000, co-polymers of polyoxy-ethylene and polyoxy-propylene, sodium poly-acrylate, poly ethylacrylate, poly acrylamide, polyethylene imine, cationic polymers, bentonite, aluminum magnesium silicate, hectorite, silicic anhydride, and mixtures thereof.
12. The reaction mixture of claim 11, wherein the coating comprises a material selected from the group consisting of water-soluble alkylene glycols, water-soluble alcohols, and mixtures thereof.
13. The reaction mixture of claim 3, wherein the ratio by weight of the exothermic generating particles to the buffer is in the range of from 1000:1 to 1:1000, preferably from 500:1 to 1:500, and more preferably from 200:1 to 1:200.
14. The reaction mixture of claim 2, wherein when the exothermic generating particles and the aqueous solution are mixed together, the temperature of the reaction mixture increases at an actual rate of increase that is measured in °C/minute, and the actual rate of increase remains within 0.5°C/minute, preferably within 0.1°C/minute, and more preferably within 0.01°C/minute of a predetermined rate of increase for at least about 45 minutes, preferably at least about 60 minutes, and more preferably at least about 90 minutes.

WO 02/06421

PCT/US00/19079

15. The reaction mixture of claim 14, wherein the predetermined rate of increase is less than 2°C/minute, preferably less than 1.5°C/minute, and more preferably less than 1°C/minute.
16. The reaction mixture of claim 1, wherein the exothermic generating particles comprise particles selected from the group consisting of uncoated particles, coated particles and mixtures thereof.
17. The reaction mixture of claim 16, wherein the exothermic generating particles comprise particles selected from the group consisting of uncoated particles, first coated particles, second coated particles and mixtures thereof.
18. A process for generating heat, the process comprising the steps of:
- a) providing exothermic generating particles comprising a water soluble coating that encases a portion of the particles; and
  - b) adding to the coated exothermic generating particles an aqueous solution.
19. The process of claim 18, further comprising the steps of:
- c) providing a buffer; and
  - d) adding the buffer to the aqueous solution and the exothermic generating particles.
20. An apparatus for generating heat comprising a container and exothermic generating particles comprising a water soluble coating that encases a portion of the particles.
21. The apparatus of claim 20, wherein the reaction mixture further comprises a buffer.
22. The apparatus of claim 20, wherein a reaction mixture is created when the exothermic generating particles are mixed together with an aqueous solution, and the temperature of the reaction mixture increases to a Set Temperature that is greater than

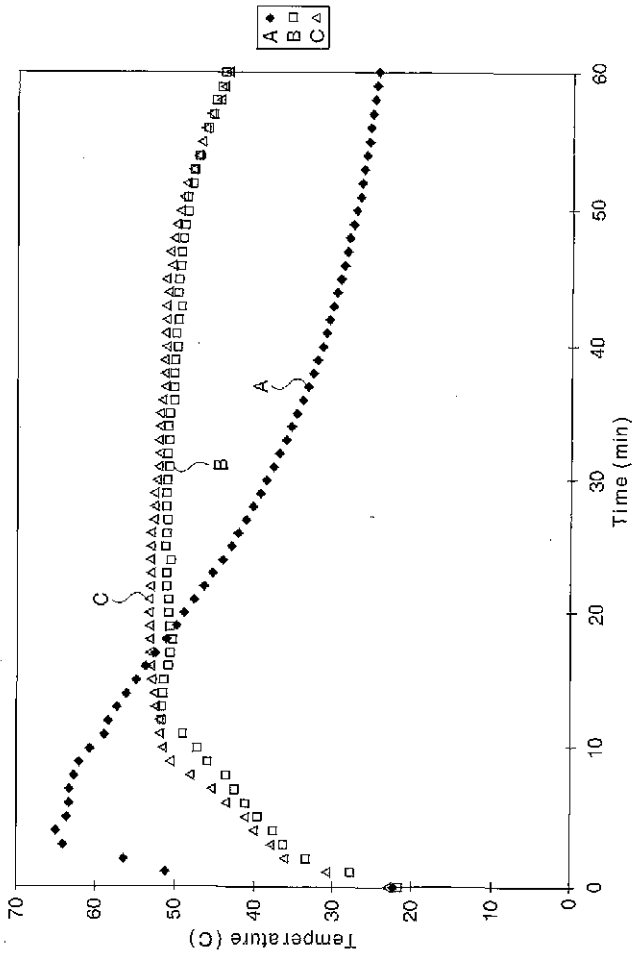
WO 02/06421

PCT/US00/19079

about 40°C and less than about 75°C, preferably between about 45°C and 65°C, and most preferably between about 50°C and 60°C, within at least 20 minutes, preferably within at least about 15 minutes and more preferably within at least 10 minutes.

23. The apparatus of claim 22, wherein the reaction mixture remains within 15°C of the Set Temperature for at least about 45 minutes, preferably at least about 60 minutes, and more preferably at least about 90 minutes.
24. The apparatus of claim 20, wherein the exothermic generating particles are in the form of a dry powder.
25. The apparatus of claim 20, wherein the exothermic generating particles are suspended in a gel, a non-aqueous liquid and mixtures thereof.
26. The reaction mixture of claim 2, wherein when the exothermic generating particles and the aqueous solution are mixed together, the temperature of the reaction mixture increases to a First Set Temperature and remains within 15°C, preferably within 10°C, and more preferably within 7°C of the First Set Temperature for a first period of time and then the temperature of the reaction mixture changes to a Second Set Temperature and remains within 15°C, preferably within 10°C, and more preferably within 7°C of the Second Set Temperature for a second period of time.
27. The reaction mixture of claim 26, wherein the first period of time is at least about 15 minutes, preferably at least about 20 minutes, and the second period of time is at least about 15 minutes, preferably at least about 20 minutes.
28. The reaction mixture of claim 26, wherein the First Set Temperature is at least about 10°C, preferably at least about 15°C, greater than the Second Set Temperature.
29. The reaction mixture of claim 26, wherein the First Set Temperature is at least about 10°C, preferably at least about 15°C, less than the Second Set Temperature.

Fig. 1



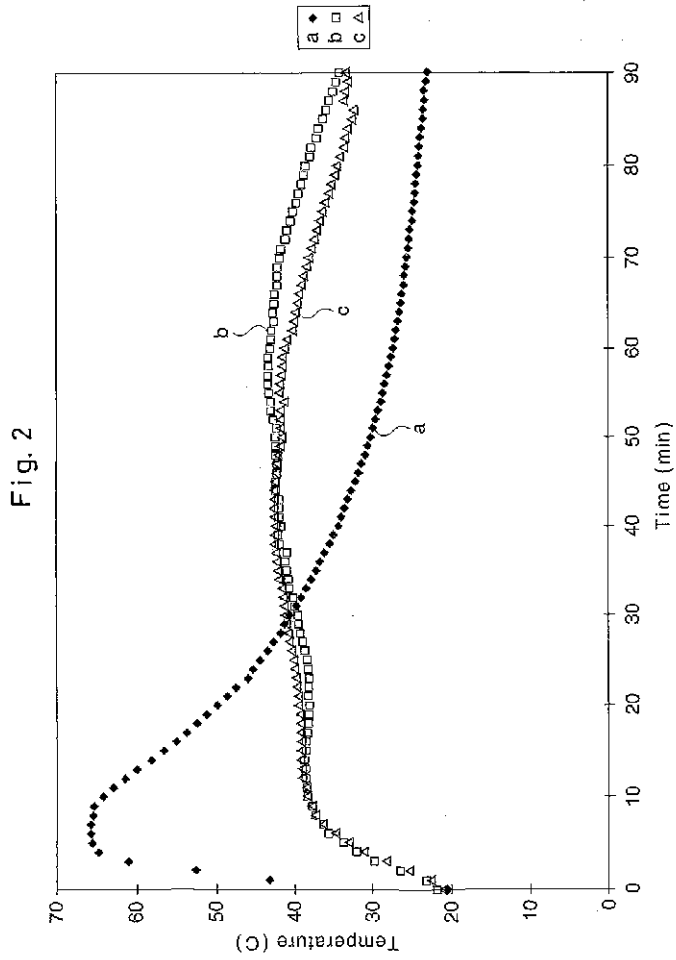
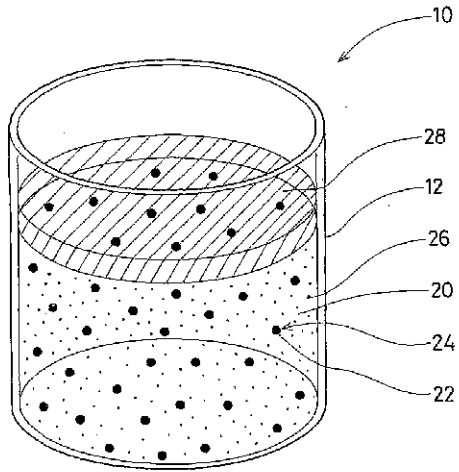




Fig. 3



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inter. application No. PCT/US 00/19079
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09K5/18 A47J36/28		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 F24J A47J C09K A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 903 011 A (DONNELLY WILLIAM R) 2 September 1975 (1975-09-02)	1, 2, 4, 6, 8, 10, 11, 16-18, 20, 22, 24-26, 29
Y	the whole document	3, 7, 9, 13, 19, 21, 28
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (see specification) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to underscore the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
27 April 2001	07/05/2001	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5018 Patentplan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 940-2340, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 940-3016	Authorized officer Mootz, F	

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor	Application No.
PC1/US	00/19079

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 935 486 A (COPELAND ROBERT J ET AL) 10 August 1999 (1999-08-10) column 5, line 30 -column 6, line 4 column 6, line 55 - line 66 column 9, line 48 -column 10, line 4 column 12, line 12 - line 28 column 13, line 1 - line 58 column 18, line 52 - line 67 column 21, line 60 -column 22, line 33; figures 9-12	3,9,13, 19,21
Y	US 5 542 418 A (JAMES DEAN B) 6 August 1996 (1996-08-06)	7,28
A	column 2, line 48 -column 3, line 2; claims 1-3  column 6, line 3 -column 7, line 16; figures 3-8	4,6,14, 15,22, 23,26,27
X	US 3 585 982 A (HOLLINSHEAD JAMES A) 22 June 1971 (1971-06-22)  column 1, line 45 -column 4, line 26	1,2,6,8, 10,11, 16-18, 20,25
A	US 3 937 634 A (BRITE ALAN D) 10 February 1976 (1976-02-10) column 3, line 62 -column 6, line 16	1-29
A	US 5 248 486 A (MATSUOKA AKIRA ET AL) 28 September 1993 (1993-09-28) column 6, line 3 - line 18 column 9, line 11 - line 39	1-29
A	US 3 535 246 A (CROWELL CHARLES J JR) 20 October 1970 (1970-10-20) the whole document	1-29
A	US 3 766 079 A (JACKMAN R ET AL) 16 October 1973 (1973-10-16) column 2, line 30 -column 4, line 2	1-29
A	GB 2 233 081 A (JONES RICHARD CEDRIC HART) 2 January 1991 (1991-01-02) page 3 -page 5	1-29
A	FR 2 065 782 A (BRUWER) 6 August 1971 (1971-08-06) page 3, line 29 -page 4, line 4	1

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Application No.  
 PCT/US 00/19079

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3903011 A	02-09-1975	CA 1035954 A	08-08-1978
		CA 1102126 A	02-06-1981
		DE 2436925 A	13-02-1975
		JP 54034144 A	13-03-1979
		JP 999684 C	30-05-1990
		JP 50075993 A	21-06-1975
		JP 54036917 B	12-11-1979
US 5935486 A	10-08-1999	AU 3809497 A	25-02-1998
		EP 0917637 A	26-05-1999
		JP 2000515576 T	21-11-2000
		WO 9805906 A	12-02-1998
US 5542418 A	06-08-1996	AU 2512395 A	09-04-1996
		CA 2200586 A	28-03-1996
		WO 9609503 A	28-03-1996
US 3585982 A	22-06-1971	GB 1308565 A	21-02-1973
US 3937634 A	10-02-1976	AU 477090 B	14-10-1976
		AU 8045375 A	14-10-1976
		CA 1072867 A	04-03-1980
US 5248486 A	28-09-1993	JP 2274255 A	08-11-1990
		JP 2274256 A	08-11-1990
		JP 3086171 A	11-04-1991
		JP 3181407 A	07-08-1991
		EP 0393992 A	24-10-1990
US 3535246 A	20-10-1970	NONE	
US 3766079 A	16-10-1973	CA 957845 A	19-11-1974
GB 2233081 A	02-01-1991	NONE	
FR 2065782 A	06-08-1971	BE 743862 A	28-05-1970
		CH 503960 A	28-02-1971
		DE 7039798 U	18-03-1971
		NL 6919539 A	04-05-1971

フロントページの続き

(72)発明者 マーク フシアン - クエン マオ

兵庫県神戸市東灘区住吉本町2 - 2 3 - 1 3

Fターム(参考) 4B055 AA36 BA36 FB15 FC17

4C099 AA01 GA02 JA03 JA04 PA06