

(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2004-503668  
(P2004-503668A)

(43) 公表日 平成16年2月5日(2004.2.5)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 B 9/00	C 1 1 B 9/00	4 C 0 8 0
A O 1 N 25/10	A O 1 N 25/10	4 H 0 1 1
A O 1 N 25/18	A O 1 N 25/18	1 O 3 B
A 6 1 L 9/02	A 6 1 L 9/02	4 H 0 5 9
A 6 1 L 9/03	A 6 1 L 9/03	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 57 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2002-511571 (P2002-511571)  
 (86) (22) 出願日 平成12年7月13日 (2000. 7. 13)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年1月10日 (2003. 1. 10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2000/019080  
 (87) 国際公開番号 W02002/005620  
 (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

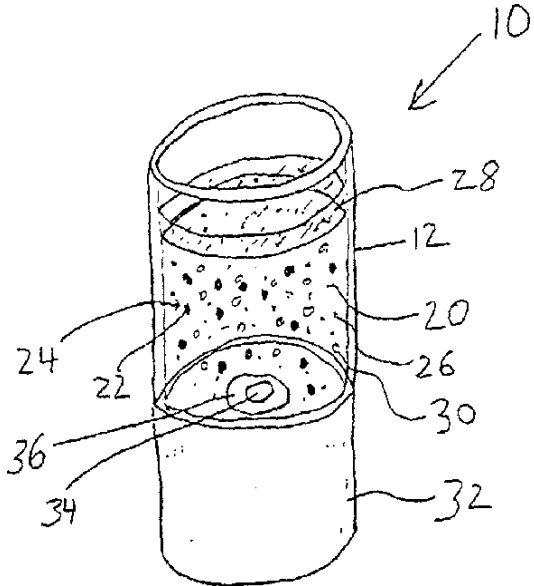
(71) 出願人 590005058  
 ザ プロクター アンド ギャンブル カ  
 ンパニー  
 アメリカ合衆国オハイオ州, シンシナティ  
 ー, ワン プロクター アンド ギャンブ  
 ル プラザ (番地なし)  
 (74) 代理人 100077481  
 弁理士 谷 義一  
 (74) 代理人 100088915  
 弁理士 阿部 和夫  
 (72) 発明者 ユー・ジュン・リー  
 兵庫県神戸市東灘区向洋町中6-6-6 1  
 1-213

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 制御された発熱反応を介して揮発性成分を供給するための方法及び装置

(57) 【要約】

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、揮発性成分、及び任意選択的に水溶液及び緩衝剤を包含する反応混合物。本反応混合物は制御可能な方法で、熱を発生するのに特に適している。1つのこうした制御された反応において、反応成分は共に混合され、及びその混合物は設定温度まで所定時間内に温度が上昇し、及びその混合物はより長い期間、設定温度に留まる。この方法において該揮発性成分は、周囲の環境に制御可能に放出され得る。該揮発性成分は例えば、香料、芳香剤、防虫剤、燻蒸剤、消毒剤、殺細菌剤、殺虫剤、農薬、殺菌剤、ダニ駆除剤、滅菌剤、脱臭剤、曇り剤 (fogging agent)、及びこれらの混合物であり得る。本反応混合物を用いる装置、及び方法もまた開示される。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下の反応成分、

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、及び

b) 揮発性成分、

を含むことを特徴とする反応混合物。

## 【請求項 2】

前記反応成分が、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】

前記反応成分が、緩衝剤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。

10

## 【請求項 4】

前記反応成分が共に混合される場合、前記反応混合物の温度が、約 35 より高く及び約 75 未満、好ましくは約 35 ~ 65、並びに最も好ましくは約 35 ~ 50 である設定温度まで、約 20 分以内に、好ましくは約 15 分以内に、及びより好ましくは約 10 分以内に上昇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】

前記反応混合物が、設定温度の 15 以内に、好ましくは 10 以内に、及びより好ましくは 5 以内に、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 分間留ま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 6】

前記揮発性成分が、香料、芳香剤、防虫剤、燻蒸剤、消毒剤、殺細菌剤、殺虫剤、農薬、殺菌剤、ダニ駆除剤、滅菌剤、脱臭剤、曇り剤 (fogging agent)、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。

20

## 【請求項 7】

前記揮発性成分が、ムスクオイル、シベット、カストレウム、アンバークリス、植物香料類、ビクダンオイル、ネロリオイル、ベルガモットオイル、レモンオイル、ラベンダーオイル、セージオイル、ローズマリーオイル、ペパーミントオイル、ユーカリオイル、メントール、カンファー、パーベナオイル、シトロネラオイル、カウアウトオイル (cawout oil)、サルビアオイル、クローブオイル、カモミールオイル、ビクダンオイル、コスタスオイル、ラブダナムオイル、エニシダ抽出物、キャロットシード抽出物、ジャスミン抽出物、ミモザ抽出物 (minmosa extract)、スイセン抽出物、オリバナム抽出物、バラ抽出物、アセトフェノン (acetophenone)、ジメチルイナデイン (dimethylinadane) 誘導体類、ナフタリン (naphthalene) 誘導体類、カプリン酸アリル、 $\alpha$ -アミルシンナミックアルデヒド、アネトール、アニスアルデヒド、酢酸ベンジル、ベンジルアルコール、プロピオン酸ベンジル、ボルネオール、酢酸シンナミル、シンナミルアルコール、シトラールシトロネラール (citral citronellal)、クミンアルデヒド、シクラメンアルデヒド、デカノール、酪酸エチル、カプリン酸エチル、ケイ皮酸エチル、エチルバニリン、オイゲノール、ゲラニオール、エキセノール (exenol)、 $\alpha$ -ヘキシルシンナミックアルデヒド、ヒドロキシシトロネラール (hydroxycitronellal)、インドール、酢酸イソアミル、イソアミルイソバレラテク (iso-valerat ek) イソオイゲノール、リナロール、酢酸リナリル、*p*-メチルアセトフェノン、アントラニル酸メチル、メチルジヒドロアスモナート (methyl dihydroasmionate)、メチルオイゲノール、メチル $\alpha$ -ナフトールケトン、メチルフェニルカルビニルアセテート、ムスクケトール、ムスクキシロール、2,5,6-ナノジノール (2,5,6-nanodinol)、 $\alpha$ -ナノラクトン、フェニルアセトアルデヒドジメチルアセテート、 $\alpha$ -フェニルエチルアルコール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、 $\alpha$ -ウンデカラクトン、ウンデセナール、バニリン、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。

30

40

## 【請求項 8】

50

前記発熱生成粒子が、非錯体金属、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、ここで前記金属は、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 9】

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 ミクロンの平均粒子直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 10】

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、リチウムアルミニウム水素化物、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 8 に記載の反応混合物。

【請求項 11】

前記緩衝剤が、クエン酸、リンゴ酸、フマル酸、コハク酸、酒石酸、ギ酸、酢酸、プロパン酸、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 ( t e r p h t h a l i c a c i d )、グルタミン酸、乳酸、ヒドロキシアクリル酸 ( h y d r o x y l a c r y l i c a c i d )、ヒドロキシ酪酸 ( a l p h a h y d r o x y l b u t y r i c a c i d )、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、トリメリット酸、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、正リン酸、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 12】

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、植物由来のポリマー類、微生物由来のポリマー類、動物由来のポリマー類、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 13】

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、グアールゴム、カロブシードゴム ( c a r o b - s e e d g u m )、カラヤゴム、カラゲナン、ペクチン、寒天、マルメロシード ( q u i n c e s e e d )、アルゲコロイド ( a l g e - c o l l o i d )、デンプン、グリチルリチン酸、キサンタンゴム、デキストラン、サクシン-グルカン ( s u c c i n - g l u c a n e )、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 200 ~ 100,000、好ましくは 600 ~ 20,000 を有するポリエチレングリコール、ポリオキ

10

20

30

40

50

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。

【請求項 14】

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 12 に記載の反応混合物。

【請求項 15】

前記発熱生成粒子の前記緩衝剤に対する重量比が、1000 : 1 ~ 1 : 1000、好ましくは500 : 1 ~ 1 : 500、及びより好ましくは200 : 1 ~ 1 : 200であることを特徴とする請求項 2 に記載の反応混合物。

10

【請求項 16】

染料、化学発光剤、蛍光剤、真珠光沢剤 (pearlescence agent)、及びこれらの混合物から成る群から選択される、水溶性視覚向上剤 (water soluble visual enhancement agent) 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 17】

前記視覚向上剤が、ホタルルシフェラーゼ、アデノシン三リン酸、エチレングリコールジステアート (ethylene glycol disteate)、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 16 に記載の反応混合物。

20

【請求項 18】

前記反応成分が共に混合される場合、前記反応混合物の温度が / 分で測定される実質増加速度において上昇し、かつ前記実質増加速度が規定増加速度の 0.5 / 分以内に、好ましくは 0.1 / 分以内に、及びより好ましくは 0.01 / 分以内に、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 19】

前記規定増加速度が、2 / 分未満、好ましくは 1.5 / 分未満、及びより好ましくは 1 / 分未満であることを特徴とする請求項 18 に記載の反応混合物。

30

【請求項 20】

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 21】

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 20 に記載の反応混合物。

【請求項 22】

熱生成のための方法であって、前記方法が、

40

- 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提供する工程、
  - b) 水溶液及び揮発性成分を提供する工程、並びに
  - c) 前記コーティングされた発熱生成粒子に前記水溶液及び前記揮発性成分を添加する工程
- を含むことを特徴とする方法。

【請求項 23】

請求項 22 に記載の方法であって、

- d) 緩衝剤を提供する工程、並びに
- e) 前記緩衝剤を前記水溶液、前記揮発性成分、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方法。

【請求項 24】

熱生成のための装置であって、容器及び以下の反応成分、 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、 b) 揮発性成分、及び c) 水溶液

を含むことを特徴とする装置。

【請求項 25】

前記反応成分が緩衝剤を更に含むことを特徴とする請求項 24 に記載の装置。

【請求項 26】

前記反応成分が共に混合される場合に反応混合物が生成され、かつ前記反応混合物の温度は、約 40 より高く及び約 75 未満、好ましくは約 45 ~ 65 、及び最も好ましくは約 50 ~ 60 である設定温度まで、少なくとも 20 分以内に、好ましくは少なくとも約 15 分以内に、及びより好ましくは少なくとも 10 分以内に上昇することを特徴とする請求項 24 に記載の装置。 10

【請求項 27】

前記反応混合物が、設定温度の 15 以内に、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、留まることを特徴とする請求項 26 に記載の装置。

【請求項 28】

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 24 に記載の装置。 20

【請求項 29】

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中で懸濁されることを特徴とする請求項 24 に記載の装置。

【請求項 30】

多様な色を発生できる発光装置を更に含み、好ましくは前記発光装置が発光ダイオードであることを特徴とする請求項 24 に記載の装置。

【請求項 31】

前記反応成分が共に混合される場合、前記反応混合物の温度が第 1 の設定温度まで上昇し、かつ第 1 の設定温度の 15 以内に、好ましくは 10 以内に、及びより好ましくは 7 以内に第 1 の期間留まり、次に前記反応混合物の温度が第 2 の設定温度に変化し、かつ第 2 の設定温度の 15 以内に、好ましくは 10 以内に、及びより好ましくは 7 以内に第 2 の期間留まることを特徴とする請求項 1 に記載の反応混合物。 30

【請求項 32】

前記第 1 の期間が、少なくとも約 15 分間、好ましくは少なくとも約 20 分間であり、及び前記第 2 の期間が、少なくとも約 15 分間、好ましくは少なくとも約 20 分間であることを特徴とする請求項 31 に記載の反応混合物。

【請求項 33】

前記第 1 の設定温度が少なくとも約 10 、好ましくは少なくとも約 15 、前記第 2 の設定温度より高いことを特徴とする請求項 31 に記載の反応混合物。

【請求項 34】

前記第 1 の設定温度が少なくとも約 10 、好ましくは少なくとも約 15 、前記第 2 の設定温度より低いことを特徴とする請求項 31 に記載の反応混合物。 40

【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、揮発性成分、及び任意選択的に水溶液及び緩衝剤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、熱を発生するのに適している。本発明の反応混合物により、揮発性成分は制御可能に周囲の環境に放出され得る。本反応混合物を用いる装置、及び方法もまた開示される。

## 【0002】

(発明の背景)

空中浮遊成分、例えば芳香剤、防虫剤などを供給する多くの方法がある。例えば香りのろうそくは、空中に望ましいにおいを供給する既知の道具である。香料は本質的に同一の機能を果たすが、アロマは通常香料を燃焼するとき放散される自然のにおいである。即ち香料は通常芳香成分の添加を必要としないが、一方香りのろうそくは一般に蠟と芳香剤の混合物である。アロマを供給する燃焼装置の更に別の変異型では、ろうそくは液体又はゲルを加熱し、揮発性成分を放散するために用いられてきた。その上オイルを燃焼するランプは、光を提供するだけでなく、芳香を供給するために長年にわたって用いられてきた。芳香を供給する燃焼装置は既知であるが、こうした装置の大部分は他の空中浮遊成分、例えば防虫剤、薬効のある蒸気、例えばユーカリ、及び他の化合物を供給するためにまた用いられてきた。

10

## 【0003】

あいにく、燃焼装置は生得的に安全の問題を起こす。誤ってひっくり返され、その結果火事になる可能性もあり、又は無人で放置された場合には多くの燃焼装置は土台まで燃えつき、周囲の表面部に火を付ける可能性もある。その上、煙はいかなる燃焼装置においても、避けられない副生成物である。一般に燃焼装置からの煙は有毒である可能性があり、そして長引く健康問題の原因になるかも知れない。このように、こうした装置は空中浮遊成分を供給する簡単で安価な方法である一方、問題がないわけではない。

空中浮遊成分を供給する別の方法は、単に蒸発に頼ることである。例えば空中浮遊成分を含有する液体、固体、又はゲル物質はどこにでも設置することができ、そうすれば長い間に空中浮遊成分は蒸発を介して周囲環境に放散されるであろう。しかしこのシステムは空中浮遊成分の蒸気圧と大気圧との差に頼っている。空中浮遊成分の蒸気圧が高すぎると、成分は速く供給され過ぎるであろう。同様に空中浮遊成分の蒸気圧が低すぎると、成分は遅く供給され過ぎ、周囲環境に際立った効果を与えられないであろう。例えば多くの防虫剤は蒸気圧が高いため、蒸発によるだけでは効果的に供給することはできない。このように蒸発装置は、供給できる物質の種類において、及びこれらの選択物質を供給し得る速度について、非常に制限がある。

20

## 【0004】

空中浮遊成分を供給する、僅かにより進歩した装置は、電池又は家庭の電気コンセントからの電力を用いる。これらの装置は通常、熱、強制気流、又は両方を提供して空中浮遊成分の供給を促進するために電気を用いる。あいにくこれらの装置は、燃焼装置及び蒸発装置より、作成及び操作が必然的により複雑で、及び高価である。これらの装置は供給を改善するかもしれないが、一方複雑さと価格を高める。その上、電池動作式でない装置は、電気コンセントを必要とするため生得的に携帯可能ではない。

30

スプレー及びエアゾールは多種多様な物質を空中に供給し得る。しかしこれらの装置は一般に、手動で操作され、及び供給成分を短時間に集中的に放出する。スプレー及びエアゾールは機械的な制御機構が提供されていなければ、物質の長期に及ぶ供給にはうまく適さない。こうした機械的制御は高価で、及びこうした装置の携帯性を制限する。

## 【0005】

周囲空気へ組成物を供給するため、水溶液の添加により開始される自蔵型発熱反応混合物が考慮されてきた。自蔵型発熱反応は燃焼又は電源なしに熱を提供することができる。この熱は次には供給したい組成物の蒸発を促進することができる。このようにしてより広範囲の組成物がこの方法にて供給され得る。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。例えば自蔵型であり、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の期間にある温度で動作し、次に第2の期間に第2の温度に変化するであろう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せずには、望ましい組成物の供給を制御できないことは自明のことである。

40

このように周囲空気に組成物を供給する改善された方法及び装置への要求がある。これら

50

の改善された方法及び装置は上記の問題を克服すべきである。具体的にはそれらは燃焼を必要とすべきではなく、及び蒸発のみに頼ってはならない。エアゾール及びスプレーより、更に制御された方法で、及び更に長い期間、組成物を空中に供給する装置への要求がある。その上これらの開発された方法及び装置は携帯可能で及び比較的安価であるべきである。

**【0006】**

(発明の概要)

本発明は以下の反応成分：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、及び揮発性成分、を含む反応混合物を対象とする。任意選択的に反応成分は、水溶液、緩衝剤、及びこれらの混合物から成る群から選択される任意成分を更に含む。

10

本発明の1つの態様では、反応成分は共に混合され、反応混合物の温度は、約35より高く及び約75未満である設定温度まで、20分以内に上昇する。より好ましくは反応混合物は設定温度の15以内に少なくとも約45分間留まる。

**【0007】**

本発明の発熱生成粒子は好ましくは非錯体金属、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。及び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、植物由来のポリマー類、微生物由来のポリマー類、動物由来のポリマー類、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。

20

本発明において熱生成のための方法が更に提供され、この方法は：発熱生成粒子の一部を包み込む水溶性コーティングを含む発熱生成粒子を提供する工程、水溶液及び揮発性成分を提供する工程、並びにコーティングされた発熱生成粒子に水溶液及び揮発性成分を添加する工程を含む。

**【0008】**

本発明の更に別の態様において、熱生成のための装置が提供され、この装置は、容器及び以下の反応成分：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、揮発性成分、及び水溶液、を含む。

30

本発明の方法及び装置は、制御可能な方法で周囲空気に組成物を供給する、携帯可能な及び安価な方途を提供する。本装置は、長期間制御可能な方法で動作するが、一方比較的小型であり得る。例えば、反応混合物は成分を長時間周囲環境に比較的制御された速度で供給するように設計され得る。その上本発明の反応混合物を用いることにより、第1成分を第1の期間空気中に供給することが可能であり、次いで反応混合物は自動的に温度を変化させ、第2成分を第2の期間供給することができる。

本発明の装置は多様な有用化合物を周囲の空気、及び衣類、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。

40

**【0009】**

(詳細な説明)

前述のように、本発明は以下の反応成分：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、及び揮発性成分、を含む反応混合物を対象とする。任意選択的に反応成分は緩衝剤、水溶液、又は両方を更に含む。反応混合物は制御可能な方法で熱を発生するために用いることができ、これは次には制御された方法での揮発性成分の展開を助ける。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また開示される。

**【0010】**

反応混合物

50

本発明の1つの態様において反応成分を混合することにより反応混合物が形成され、発熱生成粒子と水溶液の間の発熱反応を開始する。発熱反応は熱を生成し、これは反応混合物の温度を上昇させる。熱、より正確には反応混合物の上昇した温度は、反応混合物からの揮発性成分の展開を助ける。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を、いかなる外部からの制御もなしに、制御する能力により、揮発性成分の制御された供給が可能になる。

#### 【0011】

当該技術分野において周知であるが、化学反応は制御するのが困難である。バッチ方法と仮定し、及び熱力学的考察を別とすると、発熱化学反応の速度は主に反応混合物の温度及び濃度に依存する。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上昇するであろう。これは主に2つの要因、反応物質の濃度がその最高濃度にあること、及び反応が進むにつれて熱が発生され、これが反応混合物の温度を上げ、次にはこれが反応速度を高めること、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に下げる原因となる。この効果は図1及び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。

10

20

#### 【0012】

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定の熱を提供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増加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。1つのこうした制御スキームにおいて、反応混合物は発熱反応を開始するため反応成分を混合することにより調製される。反応混合物の温度は、約35より高く及び約75未満である、好ましくは約35～65である、及び最も好ましくは約35～50である設定温度まで、約20分以内に、好ましくは約10分以内に、及びより好ましくは約5分以内に上昇する。好ましくは反応混合物は、設定温度の15以内に、より好ましくは10以内に、及び更により好ましくは5以内に、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分間留まる。「以内に留まる」という言葉は本明細書で使用する時、「±」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から60まで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2において線「B」、「C」、「b」、及び「c」により図示されている。

30

#### 【0013】

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、及び結果の反応混合物は表1に示され、及び表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た。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た、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の水に反応混合物の各々を形成するため添加された。

40

50

## 【 0 0 1 4 】

【 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

## 【 0 0 1 5 】

【 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

20

## 【 0 0 1 6 】

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上昇する。そして次いで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。そしておよそ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、数分間を超えて温度が一定だったことはない。

30

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分以内に上昇する。次いで反応温度は安定して設定温度の5以内に少なくとも約45分間留まる。

## 【 0 0 1 7 】

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。反応成分、及び結果の反応混合物は表3に示され、及び表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た。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た、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100.0gの水に反応混合物各々を形成するため添加された。

40

## 【 0 0 1 8 】

【 表 3 】

50

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

【 0 0 1 9 】

【 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

20

【 0 0 2 0 】

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、そして次いで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以内にあり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分かかる。反応混合物はkその後、反応が25未満に下がるまで40の15以内に、約40分だけ留まる。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。

30

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分以内に上昇する。次いで反応温度は安定して設定温度の5以内に少なくとも約60分間留まる。

【 0 0 2 1 】

図1及び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して温度は長時間比較的一定に留まるが、これは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。例としては、反応成分が共に混合された場合、別の制御スキームが起こり、そこでは反応混合物の温度は第1設定温度まで上昇し、かつ第1設定温度の15以内に、好ましくは10以内に、及びより好ましくは5以内に第1の期間留まり、そして次いで第2設定温度に移動し、かつ第2設定温度の15以内に、好ましくは10以内に、及びより好ましくは5以内に第2の期間留まる。好ましくは第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。及び第1設定温度が少なくとも約10、好ましくは少なくとも約15、第2設定温度より高いか、又はあるいは第1設定温度は少なくとも約10、好ましくは少なくとも約15、第2設定温度より低いことがまた好ましい。

40

【 0 0 2 2 】

本発明の制御スキームの更に別の例では、反応成分が共に混合される場合、反応混合物の

50

温度は /分で測定される実質増加速度において増加し、この実質増加速度は規定増加速度の0.5 /分以内に、好ましくは0.1 /分以内に、及びより好ましくは0.01 /分以内に、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。

#### 【0023】

##### 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含む発熱生成粒子、及び揮発性成分を、最小限として包含する。好ましくは反応成分は緩衝剤、及び水溶液、又は両方を更に含む。

10

#### 【0024】

##### 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。これらの粒子はまた、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、リチウムアルミニウム水素化物、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

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ミクロンの平均粒子直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、均一ゲル中で懸濁、又は非水性溶液中に懸濁の形態であり得る。

#### 【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、及び熱を生成する。この機構の見地から、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の上昇を助けるため、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%、及びより好ましくは約8重量%~約60重量%である。

30

40

#### 【0026】

従って、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るが、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。

50

## 【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、植物由来のポリマー類、微生物由来のポリマー類、動物由来のポリマー類、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べきである。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、グアールゴム、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 (quinceseed)、アルゲコロイド (alge-colloid)、デンプン (コーン、ポテトなどより)、グリチルリチン酸、キサンタンゴム、デキストラン、サクシン-グルカン (succin-glucane)、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200~100,000、好ましくは600~20,000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。及び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。

10

20

## 【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
植物由来のポリマー類 ・アラビアゴム ・トラガカントゴム ・ガラクトン ・グアールゴム ・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(alge - colloid) ・デンプン(コーン、ポテトなどより) ・グリチルリチン酸  微生物由来のポリマー類 ・キサンタンゴム ・デキストラン ・サクシン-グルカン(succin-glucane) ・ブルラン  動物由来のポリマー類 ・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 ・ラボナイト(Laponite(登録商標)) ・ヘクトライト ・無水ケイ酸

30

40

【 0 0 3 0 】

50

当該技術分野において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異なる。及び一般的に水溶解度は温度に依存する。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、望みの設定温度で溶解し、及び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長くかかるであろう。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いかなる適切な手段によっても適用され得る。最も簡単な方法はコーティング物質を柔らかくし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、及び別に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割り出すことができる。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提供され得る。粒径スペクトル分析装置は既知である。

20

#### 【0032】

反応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、揮発性成分、任意の緩衝剤、及びその他の任意成分(後述)はコーティングされてもよいし、されなくてもよい。より具体的には、揮発性成分、任意の緩衝剤、及びその他の任意成分は発熱生成粒子と共にコーティングされることもできるし、発熱生成粒子とは別にコーティングされることもできるし、又はいかなるコーティングもせずに添加されることもできる。これらの選択の組み合わせはまた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。

30

#### 【0033】

##### 揮発性成分

本明細書に開示される反応混合物は必須成分として揮発性成分を包含し、それは好ましくは香料、芳香剤、防虫剤、燻蒸剤、消毒剤、殺細菌剤、殺虫剤、農薬、殺菌剤、ダニ駆除剤、滅菌剤、脱臭剤、曇り剤(fogging agent)、及びこれらの混合物から成る群から選択される。反応混合物中の揮発性成分の濃度は、反応混合物の約0.01重量%~約20重量%、好ましくは約0.1重量%~約15重量%、及びより好ましくは約0.5重量%~約10重量%である。

「揮発性成分」とは本明細書で使用する時、発熱反応の間に本発明による反応混合物から周囲環境に放散されるいかなる化合物をも意味する。「揮発性」という言葉は成分の蒸気圧又は沸点についていかなる制限も課さない。例えば多くの優れた芳香剤は水の沸点を優に上回る沸点を有するが、他の芳香剤は水より低い沸点を有する。芳香剤の両型とも本発明による発熱反応の間に放散する場合は、「揮発性成分」の定義の中に分類される。しかしながら水溶液は、たとえ水溶液の一部が発熱反応の間に放散するかもしれないとしても、揮発性成分とはどうしても考察され得ない。

40

#### 【0034】

芳香剤は本発明の反応混合物に用いるのに好ましい揮発性成分であり、好ましい芳香剤はムスクオイル、シベット、カストレウム、アンバーグリース、植物香料類、ビャクダンオイル、ネロリオイル、ベルガモットオイル、レモンオイル、ラベンダーオイル、セージオイル、ローズマリーオイル、ペパーミントオイル、ユーカリオイル、メントール、カンファー、バーベナオイル、シトロネラオイル、カウアウトオイル(cawout oil)

50

、サルビアオイル、クローブオイル、カモミールオイル、ビャクダンオイル、コスタスオイル、ラバナナムオイル、エニシダ抽出物、キャロットシード抽出物、ジャスミン抽出物、ミモザ抽出物 ( *minmosa extract* )、スイセン抽出物、オリバナム抽出物、バラ抽出物、アセトフェノン、ジメチルイナデイン ( *dimethylinadane* ) 誘導体類、ナフタリン ( *naphthaline* ) 誘導体類、カプリン酸アリル、  
 - アミルシンナミックアルデヒド、アネトール、アニスアルデヒド、酢酸ベンジル、ベンジルアルコール、プロピオン酸ベンジル、ボルネオール、酢酸シンナミル、シンナミルアルコール、シトラール・シトロネラール ( *citral citronnellal* )、  
 クミンアルデヒド、シクラメンアルデヒド、デカノール、酪酸エチル、カプリン酸エチル、ケイ皮酸エチル、エチルバニリン、オイゲノール、ゲラニオール、エキセノール ( *exenol* )、  
 - ヘキシルシンナミックアルデヒド、ヒドロキシシトロネラール ( *hydroxycitronnellal* )、インドール、酢酸イソアミル、イソアミルイソバレラテク ( *iso-valeratek* ) イソオイゲノール、リナロール、酢酸リナリル、*p*-メチルアセトフェノン、アントラニル酸メチル、メチルジヒドロアスモナート ( *methyl dihydroasmonate* )、メチル  
 - ナフトールケトン、メチルフェニルカルビニルアセテート、ムスクケトール、ムスクキシロール、*2, 5, 6*-ナノジノール ( *2, 5, 6-nanodinol* )、  
 - ナノラクトン、フェニルアセトアルデヒドジメチルアセテート、  
 - フェニルエチルアルコール、*3, 3, 5*-トリメチルシクロヘキサノール、  
 - ウンデカラクトン、ウンデセナール、バニリン、及びこれらの混合物から成る群から選択される。

10

20

30

40

50

#### 【0035】

##### 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、過剰の水溶液は多くの場合受容可能であり、及び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ヒートシンクとして働く。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一般的に、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。

#### 【0036】

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。

#### 【0037】

##### 緩衝剤

本発明の反応混合物は多くの場合、任意成分として緩衝剤を含む。緩衝剤は、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提供し得る。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既知である。緩衝剤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。しかしながら緩衝剤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、時間対温度曲線に一般に従うであろうことは理解される。このように緩衝剤は反応混合物に都合の良い熱力学的環境を提供するように働くが、緩衝剤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時には、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。とにかく緩衝剤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。

#### 【0038】

好ましくは緩衝剤が本発明の反応混合物中に存在する場合は、発熱生成粒子の緩衝剤に対する重量比は、1000 : 1 ~ 1 : 1000、好ましくは500 : 1 ~ 1 : 500、及びより好ましくは200 : 1 ~ 1 : 200の範囲である。及び緩衝剤は好ましくは、クエン酸、リンゴ酸、フマル酸、コハク酸、酒石酸、ギ酸、酢酸、プロパン酸、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、ヒドロキシアクリル酸、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、トリメリット酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンズルホン酸、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、正リン酸、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。

10

20

#### 【0039】

##### 他の成分

本発明の反応混合物は任意成分として他の成分を含んでもよい。これらの任意成分は例えば、染料、化学発光剤、蛍光剤、真珠光沢剤 (pearlescence agent)、及びこれらの混合物から成る群から選択される、視覚性向上剤であり得る。より好ましくは視覚性向上剤は、ホタルルシフェラーゼ、アデノシン三リン酸、エチレングリコールジステアケート (ethylene glycol disteacate)、及びこれらの混合物から成る群から選択される。これらの視覚性向上剤は反応混合物を色付けする、「輝かせる」、又は他の視覚的に満足する効果を提供するために用いられ得る。反応混合物中に存在する場合、他の成分の濃度は反応混合物の約0.01重量% ~ 約30重量%、好ましくは約0.1重量% ~ 約20重量%、及びより好ましくは約0.5重量% ~ 約15重量%である。

30

#### 【0040】

##### 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提供され、この装置は容器及び以下の反応成分：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、揮発性成分、及び水溶液、を含む。装置は任意選択的に緩衝剤を更に含む。本発明の装置に用いられる反応成分は上述のものと同じである。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、自蔵型、及び携帯可能な装置である。好ましくは装置の容器は、発熱反応の間に放散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べきである。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べきである。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、更に高温度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るのに好適である。容器は好ましくは清潔で、透明、又は半透明であり、不透明の容器はそれほど好ましくはないが、本明細書に用いるのに好適である。本発明の容器中では、発熱生成粒子は乾燥粉末、均一ゲル中で懸濁、又は非水性溶液中で懸濁の形態であり得る。

40

#### 【0041】

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と共に発熱生成粒子22を包含する。反応混合

50

物 2 0 は緩衝剤粒子 2 6 及び水溶液 2 8 を更に含む。揮発性成分 3 0 は反応混合物 2 0 全体において乳化液滴として現れるが、また揮発性成分 3 0 は水溶液 2 8 に溶解するか又はコーティング 2 4 に混和され得る。容器 1 2 は、光源 3 4 及び電源 3 6 を収容する下部構造 3 2 上に存在する。

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べきである。即ち前記反応成分が本発明の装置の中で共に混合される場合、前記反応混合物はその温度を約 3 5 度より高く及び約 7 5 度未満である、好ましくは約 3 5 度 ~ 6 0 度である、及び最も好ましくは約 3 5 度 ~ 5 0 度である設定温度まで、約 2 0 分以内に、好ましくは約 1 0 分以内に、及びより好ましくは約 5 分以内に上昇すべきである。好ましくは装置内の反応混合物は、設定温度の 1 5 度以内に、少なくとも約 4 5 分間、好ましくは少なくとも約 6 0 分間、及びより好ましくは少なくとも約 9 0 分間留まる。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。

10

#### 【 0 0 4 2 】

本発明の 1 つの好ましい実施形態において、装置は光源を包含する。光源は、任意選択的に色付きの光を提供し得るが、装置の視覚的効果を高めるために用い得る。その上光源に追加して、上述のように視覚性向上剤を反応混合物に使用してもよい。光源は視覚性向上剤を強調するために、又は単に装置を「ライトアップ」するために用いられ得る。光源は電池式、太陽電池式などであり得る。一般には好ましくないが、光源は外部電源、例えば電気コンセントを電源とすることもできる。本発明の装置は好ましくは携帯可能であり、このため外部電源を使用することは携帯性を制限することがある。光源は容器内に、又は容器外側に隣接して存在することも可能である。光源が容器内に設置される場合は、光源及びその電源を液体不浸透性の仕切り内に包み込み、装置を水溶液から遮断することが好ましい。好ましくは容器は、容器を支持すると共に、光源のための覆いを提供する下部構造上に存在する。

20

光源は反応混合物に幾らかの熱を与えることもあるが、それは望ましい機能ではない。その上多くの電池式作動装置は低い電圧で作動し、ほとんど熱を発生しない。このように光源は制御機構として機能することを目的としない。

#### 【 0 0 4 3 】

本発明の装置に用いる 1 つの特に好ましい光源は、発光ダイオード ( 「 L E D 」 ) である。L E D は当該技術分野において周知であり、これらの装置の例は、例えば 1 9 9 9 年 1 0 月 5 日にハベル ( H a v e l ) に発行された米国特許第 5 , 9 6 3 , 1 8 5 号、及び 1 9 9 9 年 8 月 1 7 日にホルム ( H o l m ) らに発行された米国特許第 5 , 9 4 0 , 6 8 3 号の中に見出すことができる。ハベル ( H a v e l ) 及びホルム ( H o l m ) らの特許の全体の開示は参考として本明細書に組み入れられる。L E D は単一の源から多数の色を提供する小型の装置である。このように 1 つの装置から多様な色が反応混合物に照射され、利用可能な視覚的効果の範囲を広げることができる。これらの装置はそれらが低い電圧で動作するという追加の利益を有し、小型電池又は太陽電池のセルだけが必要である。

30

#### 【 0 0 4 4 】

( 実施例 )

以下の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。

40

#### 【 0 0 4 5 】

##### 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。マグネシウム粉末と無水クエン酸を混合して ( 1 : 6 . 5 w / w 、両成分共ワコー・ケミカルズ ( W a k o C h e m i c a l s ) より ) プレミックスを作成し、そして次いで芳香オイルをこのプレミックスに添加する。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、P E G 6 0 0 ( ユニオンカーバイド ( U n i o n C a r b i d e ) より ) 、 P E G 1 0 0 0 ( ワコー・ケミカルズ ( W a k o C h e m i c a l s ) より ) 、及び P E G 2 0 0 0 ( ワコー・ケミカルズ (

50

Wako Chemicals)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、芳香オイル、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。

【図面の簡単な説明】

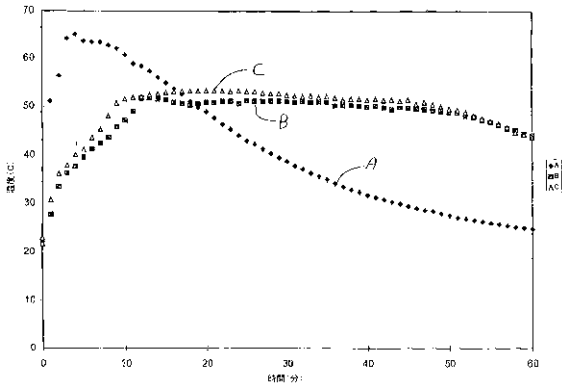
本明細書は、本発明を特定して指摘し明確に請求する請求の範囲をもって結論とするが、本発明は添付の図面と組み合わせた次の好ましい実施形態の説明により、よりよく理解されるものと思われる。

【図1】本発明による反応混合物を用いた、約50の設定温度の2つの制御された反応と1つの非制御反応のグラフ表示である。

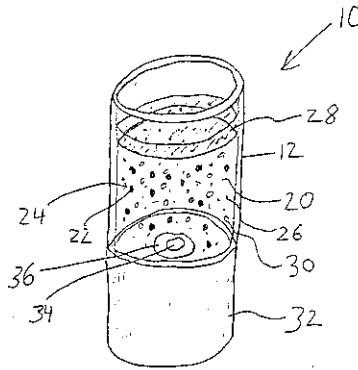
【図2】本発明による反応混合物を用いた、約40の設定温度の2つの制御された反応と1つの非制御反応のグラフ表示である。

【図3】本発明による1つの装置の概略図である。

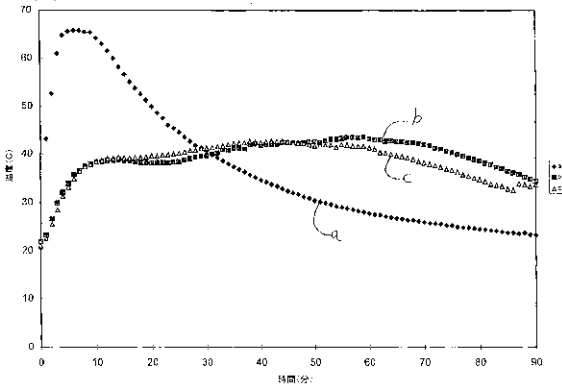
【図1】



【図3】



【図2】



【国際公開パンフレット】

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

(18) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



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

PCT

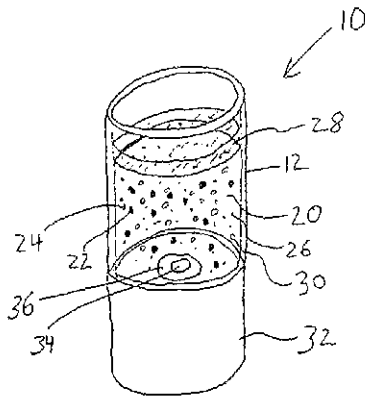
(10) International Publication Number  
WO 02/05620 A2

- (51) International Patent Classification: Not classified
- (21) International Application Number: PCT/US99/19080
- (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
- (75) Inventors/Applicants for US only: LI, Yu-Jun [CN/JP]; 6-6-6(1)-213, Koyochonaka, Higashinada, Kobe 658-0032 (JP). MAO, Mark, Hsiang-Kueu [US/JP]; 2-23-13, Sanjyoshibennachi, Higashinada, Kobe 658-0002 (JP). TAMURA, Haruo [JP/JP]; 1-4-124-912, Koyochonaka, Higashinada, Kobe 658-0032 (JP).
- (74) Agents: REED, 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, AT, AU (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, GD, GL, GH, GM, HR, HT, ID, IL, IN, JP, KE, KG, KP, KR, KR (utility model), 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, SI, SK, SK (utility model), SL, TL, TR, TR, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SI, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T, TM), 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, NF, SN, TD, TG).

[Continued on next page]

(54) Title: METHODS AND APPARATUSES FOR DELIVERING A VOLATILE COMPONENT VIA A CONTROLLED EXOTHERMIC REACTION

WO 02/05620 A2



(57) Abstract: Reaction mixtures that include exothermic generating particles having a water soluble coating encasing a portion of the particles, a volatile component and, optionally an aqueous solution, and a buffer. The reaction mixtures are especially suited to generate heat in a controlled 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. In this manner, volatile components can be controllably released to the surrounding environment. The volatile components can be, for example, a perfume, a fragrance, an insect repellent, a fumigant, a disinfectant, a bactericide, an insecticide, a pesticide, a germicide, an acaricide, a sterilizer, a deodorizer, a fogging agent and mixture of these. Apparatuses and methods that use these reaction mixtures are also disclosed.

WO 02/05620 A2



**Published:**

— without international search report and to be republished upon receipt of that 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 02/05620

PCT/US00/19080

METHODS AND APPARATUSES FOR DELIVERING A VOLATILE  
COMPONENT VIA A CONTROLLED EXOTHERMIC REACTION

5

10 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, a volatile component, and optionally, an aqueous solution, and a buffer. The reaction mixtures are especially suited to generate heat in a controllable manner. Volatile components can be controllably released to the surrounding environment by the present reaction mixtures. Apparatuses and methods that use these reaction mixtures are also disclosed.

20 BACKGROUND OF THE INVENTION

There are many methods for delivering airborne components, such as fragrances, insect repellents and the like. Scented candles, for example, are well know implements for delivering a desirable smell to the air. Incense performs essentially the same function, but the aroma is typically the natural smell evolved when the incense is burned. That is, incense typically does not require the addition of a fragrant component, while scented candles are generally a mixture of wax and a fragrance. In yet another variant of aroma delivering combustion devices, candles have been used to heat liquids or gels causing a volatile component to evolve. Moreover, lamps that burn oil have been used for ages, not only to provide light, but also to deliver fragrances. Combustion devices for delivering fragrances are well know, but most of these devices have also been used to deliver other airborne components, such as insect repellents, medicinal vapors such as eucalyptus, and other compounds.

WO 02/05620

PCT/US00/19080

Unfortunately, combustion devices inherently give rise to safety issues. They can be accidentally knocked over resulting in a fire, or when left unattended, many combustion devices can burn down to their base and ignite the surrounding surface. Moreover, smoke is an inevitable by-product of any combustion device. In general, smoke from a combustion device can be noxious, and may cause long term health problems. Thus, while these devices are simple and inexpensive methods for delivering airborne components, they are not without problems.

Another method of delivering airborne components is to simply rely on evaporation. For example, a liquid, solid or gel material that contains an airborne component can be placed anywhere and over time the airborne component will evolve to the surrounding environment via evaporation. But this system relies on the difference between the vapor pressure of the airborne component and atmospheric pressure. If the vapor pressure of the airborne component is too high, the component will be delivered too fast. Likewise, if the vapor pressure of the component is too low, the component will be delivered too slowly to make a marked effect in the surrounding environment. Many insect repellents, for example, cannot be delivered effectively by evaporation alone because of their high vapor pressure. Thus, evaporative devices are very limited in the type of material they can deliver, and the speed with which these select materials can be delivered.

Slightly more advanced apparatuses for delivering airborne components use electrical power from batteries or an electrical outlet in the home. These devices typically use the electricity to provide heat, forced air flow, or both to speed the delivery of the airborne component. Unfortunately, these devices are necessarily more complicated and expensive to build and operate than are combustion and evaporative devices. While these devices may improve delivery, they increase complexity and cost. Moreover, the devices that are not battery operated are inherently not portable as they require an electrical outlet.

Sprays and aerosols can deliver a wide variety of materials to the air. But these devices are, in general, manually operated and provide a short burst of the delivered component. Sprays and aerosols are not well suited for the prolonged delivery of a

WO 02/05620

PCT/US00/19080

substance unless they are provided with a mechanical control mechanism. Such mechanical controls are expensive and limit the portability of such devices.

Self contained exothermic reaction mixtures that are initiated by the addition of an aqueous solution have been considered for delivering compositions to the surrounding air.

5 A self contained exothermic reaction can provide heat without a combustion or an electrical source. The heat, in turn, can speed the evaporation of the composition that one wishes to deliver. As such, a wider range a compositions can be delivered in this manner. 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  
10 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 control the delivery of the desired composition without controlling the temperature of the reaction system.

15 Thus, there exists a need for improved methods and apparatuses for delivering compositions to the surrounding air. These improved methods and apparatuses should overcome the problems discussed above. Specifically, they should not require combustion, and they should not rely solely on evaporation. There is a need for devices that deliver compositions to the air in a more controlled manner and for a longer period of  
20 time than aerosols and sprays. 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 the following  
25 reaction components: exothermic generating particles comprising a water soluble coating that encases a portion of the particles; and a volatile component. Optionally, the reaction components further comprise an optional component selected from the group consisting of an aqueous solution, a buffer and mixtures thereof.

30 In one aspect of this invention the reaction components 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

WO 02/05620

PCT/US00/19080

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.

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 a volatile component; and adding to the coated exothermic generating particles the aqueous solution and the volatile component.

In yet another aspect of this invention there is provided an apparatus for generating heat comprising a container and the following reaction components: exothermic generating particles comprising a water soluble coating that encases a portion of the particles; a volatile component; and an aqueous solution.

The methods and apparatuses of this invention provide portable and inexpensive ways to deliver compositions to the surrounding air 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 a component to the surrounding environment for an extended period of time at a relatively controlled rate. Moreover, using the reaction mixtures of the present invention a first component can be delivered to the air for a first period of time, then the reaction mixture can automatically change temperature to deliver a second component for a second period of time.

WO 02/05620

PCT/US00/19080

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

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 the following reaction components: exothermic generating particles comprising a water soluble coating that encases a portion of the particles; and a volatile component. 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, which, in turn, assists in the evolution of the volatile component in a controlled manner. Apparatuses that utilize the reaction mixtures taught herein are also disclosed.

**Reaction Mixture**

WO 02/05620

PCT/US00/19080

In one aspect of this invention a reaction mixture is formed by mixing the reaction 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  
5 temperature of the reaction mixture, aides the evolution of the volatile component from the reaction mixture. 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 volatile  
10 component.

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  
15 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  
20 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,  
25 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  
30 those skilled in the art, for example, a reaction mixture can be designed where the

WO 02/05620

PCT/US00/19080

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 reaction components 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 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.

30 Table 1

WO 02/05620

PCT/US00/19080

	A	B	C
INGREDIENT	Wt. %	Wt. %	Wt. %
<b>Premix 1</b>			
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
<b>Premix 2</b>			
Magnesium	13.3	5.7	6.4
Citric acid	86.7	36.8	41.8
<b>Total Wt. %</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

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			
<b>Total Wt. (g)</b>	<b>19.2</b>	<b>24.0</b>	<b>24.0</b>

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 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 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

WO 02/05620

PCT/US00/19080

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 Polychylene 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

	a	b	c
INGREDIENT	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
<b>Total Wt. %</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

15

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
<b>Total Wt. (g)</b>	<b>14.9</b>	<b>25.4</b>	<b>24.5</b>

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

WO 02/05620

PCT/US00/19080

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 reaction components 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 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

WO 02/05620

PCT/US00/19080

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.

5

#### 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, and a volatile component. Preferably, the reaction components further  
10 comprise a buffer, and 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,  
15 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  
20 oxide, magnesium chloride, magnesium sulfate, aluminum bromide, aluminum iodide, 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  
25 (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  
30 homogenous gel, or suspended in a non-aqueous solution.

WO 02/05620

PCT/US00/19080

#### 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 have 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 3% 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 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

WO 02/05620

PCT/US00/19080

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 <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>	starch-related polymers <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ carboxy-methyl starch</li> <li>• methyl-hydroxypropyl starch</li> </ul> cellulose-related polymers <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>
polymers of microorganism origin <ul style="list-style-type: none"> <li>• gum xanthan</li> <li>• dextran</li> </ul>	alginate-related polymers

WO 02/05620

PCT/US00/19080

<ul style="list-style-type: none"> <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>▪ sodium alginate</li> <li>▪ propylene glycol alginate ester</li> </ul>
--	--

Examples of synthetic water-soluble polymers	examples of inorganic water-soluble polymers
<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>acrylate-related polymers</p> <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>	<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>

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

WO 02/05620

PCT/US00/19080

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.

5 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  
10 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  
15 well known.

While it is necessary to coat at least a portion of the exothermic generating particles of the reaction mixture, the volatile component, the optional buffer, and the other optional components, (discussed below) may or may not be coated. More specifically, the volatile component, the optional buffer, and the other optional components, can be coated along with the exothermic  
20 generating particles, they can be coated separately from the exothermic generating particles, or they can be added without any coating. Combinations 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.

#### 25 **Volatile Component**

The reaction mixtures disclosed herein include as an essential component a volatile component that is preferably selected from the group consisting of a perfume, a fragrance, an insect repellent, a fumigant, a disinfectant, a bactericide, an insecticide, a pesticide, a germicide, an acaricide, a sterilizer, a deodorizer, a fogging agent and  
30 mixtures thereof. The concentration of volatile component in the reaction mixture is from about 0.01% to about 20%, preferably from about 0.1% to about 15%, and more preferably from about 0.5% to about 10%, by weight, of the reaction mixture.

WO 02/05620

PCT/US00/19080

"Volatile component" as used herein means any compound that is evolved from a reaction mixture according to the present invention to the surrounding environment during an exothermic reaction. The term "volatile" does not imply any restrictions on the vapor pressure or the boiling point of the component. For example, many fine fragrances have boiling points well above the boiling point of water, while other fragrances have boiling points below water. Both types of fragrances fall within the definition of "volatile components" if they are evolved during an exothermic reaction according to the present invention. Necessarily, however, the aqueous solution cannot be considered the volatile component even though a portion of the aqueous solution may evolve during the exothermic reaction.

Fragrances are preferred volatile components for use in the present reaction mixture and preferred fragrances are selected from the group consisting of musk oil, civet, castreum, ambergris, plant perfumes, sandalwood oil, neroli oil, bergamot oil, lemon oil, lavender oil, sage oil, rosemary oil, peppermint oil, eucalyptus oil, menthol, camphor, verbena oil, citronella oil, caout oil, salvia oil, clove oil, chamomille oil, sandalwood oil, costus oil, labdanum oil, broom extract, carrot seed extract, jasmine extract, mimosa extract, narcissus extract, olibanum, extract, rose extract, acetophenone, dimethylnadane derivatives, naphthalene derivatives, allyl caprate, .alpha.-amylcinnamic aldehyde, anethole, anisaldehyde, benzyl acetate, benzyl alcohol, benzyl propionate, borneol, cinnamyl acetate, cinnamyl alcohol, citral, citromellal, cuminaldehyde, cyclamen aldehyde, decanol, ethyl butyrate, ethyl caprate, ethyl cinnamate, ethyl vanillin, eugenol, geraniol, exenol, .alpha.-hexylcinnamic aldehyde, hydroxycitronellal, indole, iso-amyl acetate, iso-amyl iso-valerate, iso-eugenol, linalol, linalyl acetate, p-methylacetophenone, methyl anthranilate, methyl dihydroasmonate, methyl eugenol, methyl-.beta.-naphthol ketone, methylphenylcarbinyl acetate, musk ketol, musk xylol, 2,5,6-nanodinol, .gamma.-nanolactone, phenylacetaldehydodimethyl acetate, beta.-phenylethyl alcohol, 3,3,5-trimethylcyclohexanol, .gamma.-undecalactone, undecenal, vanillin, and mixtures thereof.

### 30 **Aqueous Solution**

WO 02/05620

PCT/US00/19080

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 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 versus 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

WO 02/05620

PCT/US00/19080

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.

25

#### Other Ingredients

The reaction mixtures of the present invention may comprise, as optional components, other ingredients. These optional ingredients can be, for example, visual enhancement agents selected from the group consisting of a dye, a chemiluminescence agent, a fluorescence agent, a pearlescence agent, and mixtures thereof. More preferably, the visual enhancement agent is selected from the group consisting of fire-fly luciferase,

30

WO 02/05620

PCT/US00/19080

adenosinetriphosphate, ethylene glycol disteasate and mixtures thereof. These visual enhancement agents can be used to color the reaction mixture, make it "glow", or provide other visually satisfying effects. The concentration of in the other ingredients, if present in the reaction mixture is from about 0.01% to about 30%, preferably from about 0.1% to about 20%, and more preferably from about 0.5% to about 15%, by weight, of the reaction mixture.

#### Apparatus

In yet another aspect of this invention there is provided an apparatus for generating heat, the apparatus comprises a container and the following reaction components: exothermic generating particles comprising a water soluble coating that encases a portion of the particles; a volatile component; and an aqueous solution. The apparatus optionally further comprises a buffer. 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 is preferably clear, transparent, or translucent, although opaque containers, while less preferable, are suitable for use herein. In the present apparatuses, the exothermic generating particles can be in the form of a dry powder, suspended in a homogenous 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. Volatile component 30 appears throughout reaction mixture 20 as emulsified droplets, although volatile component 30

WO 02/05620

PCT/US00/19080

can also be dissolved in aqueous solution 28 or incorporated into coating 24. Container 12 sits on base 32 that houses light source 34 and power source 36.

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

In one preferred embodiment of the present invention, the apparatus includes a light source. The light source, which can optionally provide colored light, can be used to enhance the visual effect of the apparatus. Moreover, as discussed above, visual enhancement agents may be employed in the reaction mixture in addition to the light source. The light source can be used to accentuate the visual enhancement agents, or simply to "light up" the apparatus. The light source can be battery powered, solar powered or the like. While generally not preferred, the light source could be externally powered by, for example, an electrical outlet. The apparatuses of the present invention are preferably portable, thus using external power may limit the portability. The light source can be within the container, or adjacent the exterior of the container. If the light source is placed in the container, it will be preferable to encase the light source and its power supply in a liquid impermeable barrier to shield the device from the aqueous solution. Preferably, the container sits on a base that both supports the container, and provides a housing for the light source.

The light source may contribute some heat to the reaction mixture, but that is not the desired function. Moreover, most battery operated devices operated at low voltage, and produce very little heat. Thus the light source is not intended to function as a control mechanism.

WO 02/05620

PCT/US00/19080

One especially preferred light source for use in the present apparatuses is a light emitting diode ("LED"). LEDs are well known to the art and examples of these devices can be found in, for example, US Patent No. 5,963,185, which issued to Havel on October 5, 1999, and US Patent No. 5,940,683, which issued to Holm, et al. on August 17, 1999.

5 The entire disclosure of the Havel and Holm et al. patents are incorporated herein by reference. LEDs are small devices that provide numerous colors from a single source. Thus, from one device, a variety of colors can be projected onto the reaction mixture increasing the range of available visual effects. These devices have the additional benefit in that they operate at low power, and would require only a small battery or solar

10 power cell.

#### 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.

15

##### 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), and then a fragrant oil is added to this

20 premix. 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

25 different molecular weights, a fragrant oil, magnesium powder and anhydrous citric acid powder, and is a gel with suspended particles.

WO 02/05620

PCT/US00/19080

**WHAT IS CLAIMED IS:**

1. A reaction mixture comprising the following reaction components:
  - a) exothermic generating particles comprising a water soluble coating that encases a portion of the particles; and
  - b) a volatile component.
2. The reaction mixture of claim 1, wherein the reaction components further comprise an aqueous solution.
3. The reaction mixture of claim 1, wherein the reaction components further comprise a buffer.
4. The reaction mixture of claim 2, wherein when the reaction components 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 3, 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 volatile component is selected from the group consisting of a perfume, a fragrance, an insect repellent, a fumigant, a disinfectant, a bactericide, an insecticide, a pesticide, a germicide, an acaricide, a sterilizer, a deodorizer, a fogging agent and mixtures thereof.

WO 02/05620

PCT/US00/19080

7. The reaction mixture of claim 1, wherein the volatile component is selected from the group consisting of a musk oil, civet, castreum, ambergris, plant perfumes, sandalwood oil, neroli oil, bergamot oil, lemon oil, lavender oil, sage oil, rosemary oil, peppermint oil, eucalyptus oil, menthol, camphor, verbena oil, citronella oil, canout oil, salvia oil, clove oil, chamomille oil, sandalwood oil, costus oil, labdanum oil, broom extract, carrot seed extract, jasmine extract, mimosa extract, narcissus extract, olibanum, extract, rose extract, acetophenone, dimethylindane derivatives, naphthalene derivatives, allyl caprate, alpha-amylicinnamic aldehyde, anethole, anisaldehyde, benzyl acetate, benzyl alcohol, benzyl propionate, borneol, cinnamyl acetate, cinnamyl alcohol, citral citronellal, cumin aldehyde, cyclamen aldehyde, decanol, ethyl butyrate, ethyl caprate, ethyl cinnamate, ethyl vanillin, eugenol, geraniol, exenol, alpha-hexylcinnamic aldehyde, hydroxycitronellal, indole, iso-amylic acetate, iso-amylic iso-valerate, iso-eugenol, linalol, linalyl acetate, p-methylacetophenone, methyl anthranilate, methyl dihydroasmonate, methyl eugenol, methyl-beta-naphthol ketone, methylphenylcarbinyl acetate, musk ketol, musk xylol, 2,5,6-nandanol, gamma-nanolactone, phenylacetaldehyde dimethyl acetate, beta-phenylethyl alcohol, 3,3,5-trimethylcyclohexanol, gamma-undecalactone, undecenal, vanillin, and mixtures thereof.
8. 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.
9. 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 from about 100 microns to about 500 microns, and more preferably from about 200 microns to about 400 microns.

WO 02/05620

PCT/US00/19080

10. The reaction mixture of claim 8, 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.
11. 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, 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.
12. 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.
13. 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-

WO 02/05620

PCT/US00/19080

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.

14. The reaction mixture of claim 12, wherein the coating comprises a material selected from the group consisting of water-soluble alkylene glycols, water-soluble alcohols, and mixtures thereof.
15. The reaction mixture of claim 2, 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.
16. The reaction mixture of claim 1, further comprising a water soluble visual enhancement agent selected from the group consisting of a dye, a chemiluminescence agent, a fluorescence agent, a pearlescence agent, and mixtures thereof.
17. The reaction mixture of claim 16, wherein the visual enhancement agent is selected from the group consisting of fire-fly luciferase, adenosinetriphosphate, ethylene glycol disteate and mixtures thereof.
18. The reaction mixture of claim 2, wherein when the reaction components are mixed together, the temperature of the reaction mixture increases at an actual rate of increase

WO 02/05620

PCT/US00/19080

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.

19. The reaction mixture of claim 18, 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.

20. 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.

21. The reaction mixture of claim 20, wherein the exothermic generating particles comprise particles selected from the group consisting of uncoated particles, first coated particles, second coated particles and mixtures thereof.

22. 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;
- b) providing an aqueous solution and a volatile component; and
- c) adding to the coated exothermic generating particles the aqueous solution and the volatile component.

23. The process of claim 22, further comprising the steps of:

- d) providing a buffer; and
- e) adding the buffer to the aqueous solution, the volatile compound and the exothermic generating particles.

24. An apparatus for generating heat comprising a container and the following reaction components:

WO 02/05620

PCT/US00/19080

- a) exothermic generating particles comprising a water soluble coating that encases a portion of the particles;
  - b) a volatile component; and
  - c) an aqueous solution.
25. The apparatus of claim 24, wherein the reaction components further comprise a buffer.
26. The apparatus of claim 24, wherein a reaction mixture is created when the reaction components are mixed together, and the temperature of the reaction mixture increases to a Set Temperature that is greater than 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.
27. The apparatus of claim 26, 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.
28. The apparatus of claim 24, wherein the exothermic generating particles are in the form of a dry powder.
29. The apparatus of claim 24, wherein the exothermic generating particles are suspended in a gel, a non-aqueous liquid and mixtures thereof.
30. The apparatus of claim 24, further comprising a light emitting device capable of emitting a variety of colors, preferably the light emitting device is a light emitting diode.
31. The reaction mixture of claim 1, wherein when the reaction components are mixed together, the temperature of the reaction mixture increases to a First Set Temperature

WO 02/05620

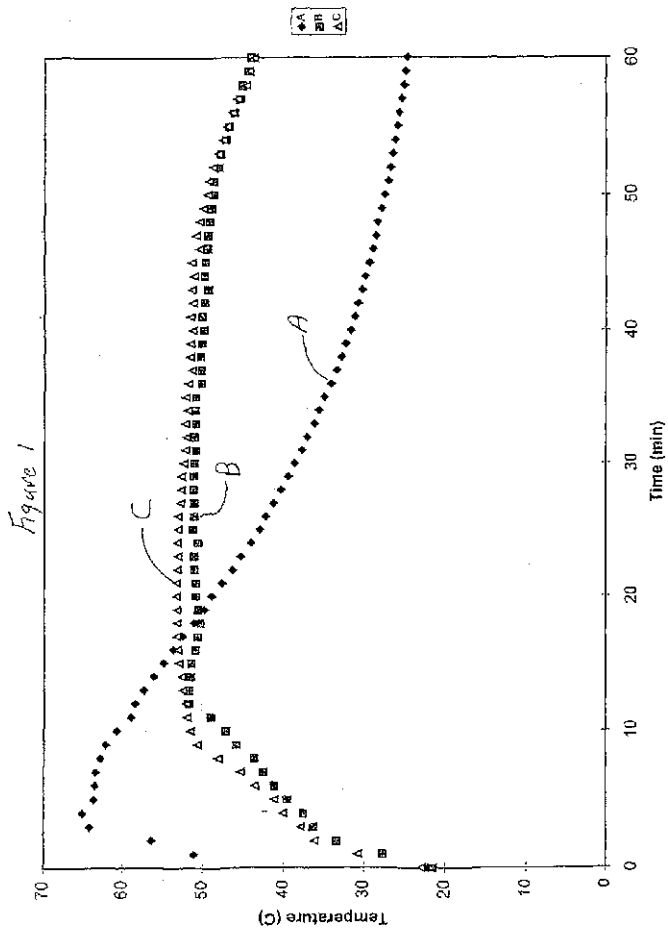
PCT/US00/19080

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.

32. The reaction mixture of claim 31, 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.
33. The reaction mixture of claim 31, wherein the First Set Temperature is at least about 10°C, preferably at least about 15°C, greater than the Second Set Temperature.
34. The reaction mixture of claim 31, wherein the First Set Temperature is at least about 10°C, preferably at least about 15°C, less than the Second Set Temperature.

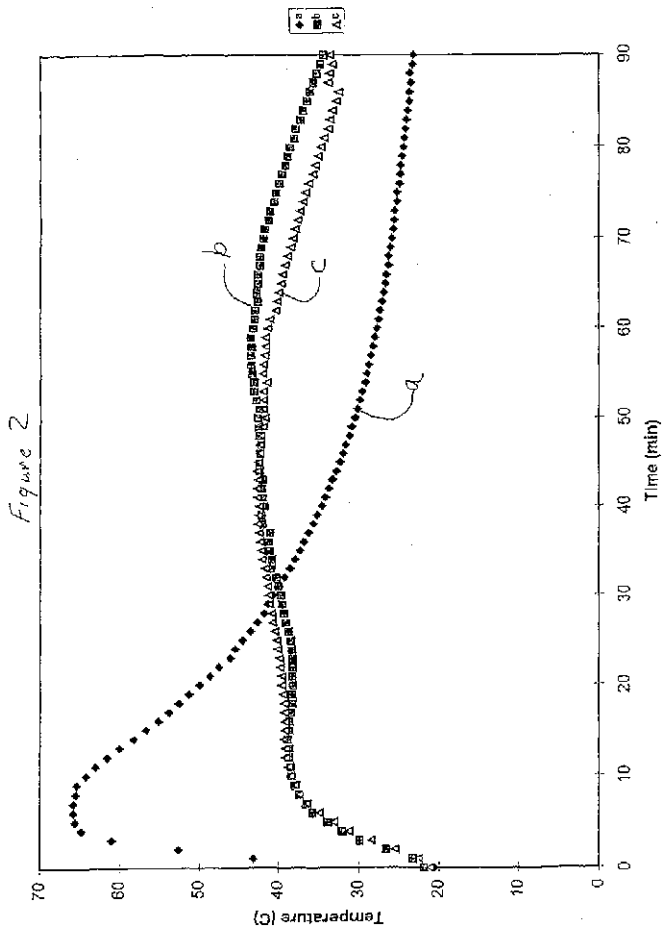
WO 02/05620

PCT/US00/19080



WO 02/05620

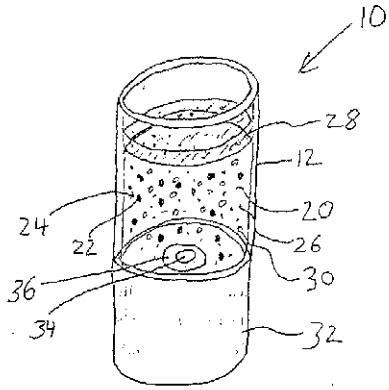
PCT/US00/19080



WO 02/05620

PCT/US00/19080

Fig. 3



【国際公開パンフレット(コレクトバージョン)】

(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 02/005620 A3

(51) International Patent Classification: C09K 5/18,  
A43J 36/28, A61M 1/04, A61N 25/20, A61G 15/06,  
A61H 9/07, 9/08

TAMURA, Haruo [JP/JP]; 1-4-124-912, Koyochonaka,  
Higashinada-ku, Kobe 658-0032 (JP)

(21) International Application Number: PCT/JP00/19080

(74) Agents: REED, T., David et al.; The Procter & Gamble Company, 5299 Spring Grove Avenue, Cincinnati, OH 45217 1087 (US)

(22) International Filing Date: 13 July 2000 (13.07.2000)

(81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, 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, GD, GH, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KR (utility model), KZ, LC, LI, LU, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (utility model), SL, TL, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(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)

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,

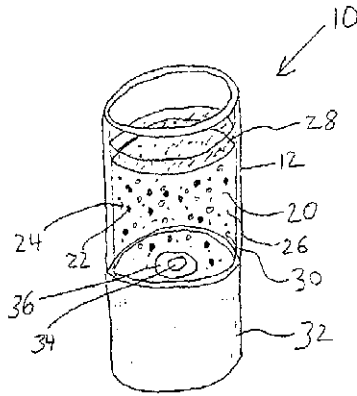
(72) Inventors; and  
(75) Inventors/Applicants (for US only): LI, Yu-jun [CN/JP]; 6-6-6-1-213, Koyochonaka, Higashinada-ku, Kobe 658-0032 (JP); MAO, Mark, Hsiang-Kuen [US/JP]; 2-23-1-3, Suniyoshihonnachi, Higashinada-ku, Kobe 658-0032 (JP)

[Continued on next page]

(54) Title: METHODS AND APPARATUSES FOR DELIVERING A VOLATILE COMPONENT VIA A CONTROLLED EXOTHERMIC REACTION



WO 02/005620 A3



(57) Abstract: Reaction mixtures that include exothermic generating particles having a water soluble coating enclosing a portion of the particles, a volatile component and, optionally, an aqueous solution, and a heater. The reaction mixtures are especially suited to generate heat in a controlled 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. In this manner, volatile components can be controllably released to the surrounding environment. The volatile components can be, for example, a perfume, a fragrance, an insect repellent, a fungicide, a disinfectant, a bactericide, an insecticide, a pesticide, a germicide, an acaricide, a sanitizer, a desodorizer, a fogging agent and mixture of these. Apparatuses and methods that use these reaction mixtures are also disclosed.

---

**WO 02/005620 A3**

IT, LU, MC, NL, PT, SE; OAPI patent (BF, BI, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**(88)** Date of publication of the international search report: 10 October 2002

**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.*

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PC1/US 00/19080
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C09K5/18 A47J36/28 A61M11/04 A01N25/20 A01G13/06 A61L9/02 A61L9/03		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09K A47J A61M A01N A01G A61L		
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)		
WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 065 782 A (BRUNER) 6 August 1971 (1971-08-06)  page 1, line 33 -page 4, column 4	1, 2, 6, 8, 10, 12, 13, 18, 19, 22, 24, 26-28, 31-34
X	US 3 378 333 A (BRITE ALAN D) 16 April 1968 (1968-04-16)  column 1, line 34 -column 4, line 67  -/-	1, 2, 4-8, 10, 18, 19, 22, 24, 26-28, 31-34
<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: *M* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *F* 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 (as specified) *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 understand 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 considered with one or more other cited 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
1 July 2002		08/07/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5816 Patentamt 2 NL - 2280 HV The Hague Tel: (+31-70) 340-2940, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  De Waha, R

Form PCT/ISAZ10 (second sheet) July 1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PC1/US 00/19080
C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to exam. No.
X	US 3 374 742 A (BRITE ALAN D) 25 March 1968 (1968-03-26)  column 1, line 21 -column 2, line 27 -----	1,2,4, 6-8,10, 18,19, 22,24, 26-29, 31-34
X	US 3 903 011 A (DONNELLY WILLIAM R) 2 September 1975 (1975-09-02)  column 1, line 17 -column 4, line 21 -----	1,2,4,8, 10,12, 13,18, 20,21, 24, 26-28, 31-34
X	US 5 935 486 A (COPELAND ROBERT J ET AL) 10 August 1999 (1999-08-10)  column 5, line 30 -column 18, line 51; figures 9-11 -----	1,2,4,5, 8,10-12, 18,19, 22,24, 26-28, 31-34

Form PCT/ISA(210) (continuation of second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members			International Application No. PCT/US 00/19080	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
FR 2065782	A	06-08-1971	BE 743862 A	28-05-1970
			CH 503960 A	28-02-1971
			DE 7039798 U	18-03-1971
			FR 2065782 A5	06-08-1971
			NL 6919539 A	04-05-1971
US 3378333	A	16-04-1968	NONE	
US 3374742	A	26-03-1968	NONE	
US 3903011	A	02-09-1975	CA 1035954 A1	08-08-1978
			CA 1102126 A2	02-06-1981
			DE 2436925 A1	13-02-1975
			JP 54034144 A	13-03-1979
			JP 999684 C	30-05-1980
			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 A1	26-05-1999
			JP 2000515576 T	21-11-2000
			WO 9805906 A1	12-02-1998
			US 6248257 B1	19-06-2001

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 K 5/16	C 0 9 K 5/00	J
	C 0 9 K 5/00	K

(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

(72)発明者 田村 東男

兵庫県神戸市東灘区向洋町中1 - 4 - 1 2 4 - 9 1 2

Fターム(参考) 4C080 AA03 BB03 BB04 BB05 BB07 CC01 HH03 KK04 LL02 LL09  
MM12 MM13 MM15 NN01 NN14 NN22 NN23 NN24 NN25 NN30  
QQ03  
4H011 AA01 AA03 AC01 AC04 BA01 BB22 BC06 BC18 BC19 DA13  
DA21 DE06 DH10  
4H059 AA02 AA03 BA12 BA14 BA19 BA20 BA23 BA30 BA36 BA37  
BA43 BA52 BB02 BB03 BB06 BB13 BB14 BB15 BB17 BB18  
BB19 BB22 BB24 BB45 BB46 BB51 BB55 BC10 BC23 BC45  
BC46 CA53 DA09 DA16 DA26 EA32