

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-123788

(P2004-123788A)

(43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)

|                                     |              |             |
|-------------------------------------|--------------|-------------|
| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>           | F I          | テーマコード (参考) |
| <b>C 1 1 B</b> 9/02                 | C 1 1 B 9/02 | 4 B 0 1 4   |
| <b>A 2 3 G</b> 3/00                 | A 2 3 G 3/00 | 4 B 0 1 7   |
| <b>A 2 3 L</b> 2/00                 | A 6 1 K 7/00 | B 4 C 0 8 3 |
| <b>A 2 3 L</b> 2/44                 | A 6 1 K 7/00 | C 4 H 0 2 5 |
| <b>A 6 1 K</b> 7/00                 | A 6 1 K 7/00 | H 4 H 0 5 9 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く |              |             |

|           |                              |          |                                |
|-----------|------------------------------|----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2002-285806 (P2002-285806) | (71) 出願人 | 591011410                      |
| (22) 出願日  | 平成14年9月30日 (2002. 9. 30)     |          | 小川香料株式会社                       |
|           |                              |          | 東京都中央区日本橋本町4丁目1番11号            |
|           |                              | (72) 発明者 | 植野 壽夫                          |
|           |                              |          | 東京都豊島区西巢鴨1丁目15-19              |
|           |                              | (72) 発明者 | 村西 修一                          |
|           |                              |          | 岡山県赤磐郡熊山町野間204番地               |
|           |                              | (72) 発明者 | 清原 進                           |
|           |                              |          | 千葉県千葉市中央区今井3-27-5              |
|           |                              | (72) 発明者 | 増田 秀樹                          |
|           |                              |          | 東京都中央区日本橋箱崎町19番35-7            |
|           |                              |          | O 2 号                          |
|           |                              | Fターム(参考) | 4B014 GK05 GK11 GL01 GL03 GL04 |
|           |                              |          | 4B017 LC02 LE10 LK01 LK06 LK08 |
|           |                              |          | LL07                           |
|           |                              |          | 最終頁に続く                         |

(54) 【発明の名称】 シトラール又はシトラール含有製品の劣化臭生成抑制方法

## (57) 【要約】

【課題】シトラール含有製品中のシトラールは製造、流通、保存等の各段階で環化、水和、異性化等の反応によりその構造が変化し、さらに酸化反応により p - クレゾール等の非常に強い劣化臭を生じる。それ故、安全性が高く、しかも製品本来の香味に影響を与えることのないシトラール由来の劣化臭の生成抑制方法を提供することである。

【解決手段】シトラール又はシトラールを含有する製品に抗酸化性成分と遷移金属イオンを含有させることにより、抗酸化性成分と遷移金属イオンの相互作用を利用してシトラール又はシトラール含有製品の劣化臭成分の生成を防止する。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

シトラール又はシトラール含有製品に抗酸化性成分と遷移金属イオンを含有させることにより、シトラールに由来する劣化臭成分の生成を抑制することを特徴とするシトラール又はシトラール含有製品の劣化臭生成抑制方法。

**【請求項 2】**

劣化臭成分が p - クレゾールであることを特徴とする請求項 1 記載のシトラール又はシトラール含有製品の劣化臭生成抑制方法。

**【請求項 3】**

抗酸化性成分がエピガロカテキン、エピガロカテキンガレート、没食子酸、クエルシトリン、アスコルビン酸であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のシトラール又はシトラール含有製品の劣化臭生成抑制方法。 10

**【請求項 4】**

遷移金属イオンが鉄イオンであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかの項に記載のシトラール又はシトラール含有製品の劣化臭生成抑制方法。

**【請求項 5】**

シトラール含有製品がシトラス系香料であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかの項に記載のシトラール又はシトラール含有製品の劣化臭生成抑制方法。

**【請求項 6】**

シトラール含有製品がシトラス系飲料又はシトラス系菓子類であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかの項に記載のシトラール又はシトラール含有製品の劣化臭生成抑制方法。 20

**【請求項 7】**

シトラール含有製品が香粧品であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかの項に記載のシトラール又はシトラール含有製品の劣化臭生成抑制方法。

**【請求項 8】**

抗酸化性成分をシトラール又はシトラール含有製品に 1 ~ 500 ppm 含有させることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかの項に記載のシトラール含有製品の劣化臭生成抑制方法。

**【請求項 9】**

遷移金属イオンをシトラール又はシトラール含有製品に 0 . 1 ~ 50 ppm の範囲で含有させることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかの項に記載のシトラール又はシトラール含有製品の劣化臭生成抑制方法。 30

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、シトラール又はシトラールを含有する製品に広く適用することができるシトラールの劣化臭生成抑制方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

シトラールはレモン様の特徴的な香りを有する重要な成分であるが、加熱もしくは経時的に減少し劣化臭が生成することが知られている（非特許文献 1 参照。）。特に酸性条件下ではシトラール含有製品中のシトラールは、製造、流通、保存期間中の各段階で減少し、環化、水和、異性化等の反応によりその構造が変化し、その結果フレッシュ感の低下を引き起こす。さらにはシトラール由来の生成物の酸化反応により非常に強い劣化臭原因物質である p - クレゾールが生成することにより著しい製品の品質低下を招く。従来、シトラールから生成する種々の劣化臭原因物質に関して、その発生防止の目的でイソアスコルビン酸等の酸化防止剤の添加（非特許文献 2 参照。）、植物の溶媒抽出物や食品由来の成分による光に起因するシトラールの劣化臭生成抑制剤（特許文献 1 参照。）、植物関連の天然物による加熱若しくは経時的に生成するシトラールの劣化臭生成抑制剤（特許文献 2 参 40 50

照)等、様々な試みがなされたが、p - クレゾールの生成抑制に関しては有効な方法は見出されていない。

【0003】

【非特許文献1】

Peter Schieberle and Werner Grosch; J. Agric. Food Chem., 36, 797 - 800 (1988)

【非特許文献2】

Val E. Peacock and David W. Kuneman; J. Agric. Food Chem., 33, 330 - 335 (1985)

【特許文献1】

特開2002 - 255778号公報

【特許文献2】

特開2002 - 180081号公報

【0004】

そこで加熱若しくは経時的に生成するシトラールの劣化臭、特にp - クレゾールに対して強い生成抑制効果を有すると同時に、安全で安価なシトラールの劣化抑制方法が要望されてきた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来技術における問題点に鑑み、シトラール又はシトラール含有製品の製造、流通、保存等の各段階で、加熱もしくは経時的に生成するシトラール由来の劣化臭原因物質(p - クレゾール)の生成を抑制でき、また安全性が高く、しかも最終製品本来の香味又は香気に影響を与えることのない劣化臭生成抑制方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、加熱によるシトラールの劣化臭生成について詳細に検討した結果、シトラール又はシトラール含有製品中に抗酸化性成分と遷移金属イオンを共存させると、抗酸化性成分と遷移金属イオンの相互作用によりp - クレゾールの生成が顕著に抑制されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

従って、本発明はシトラール又はシトラール含有製品に抗酸化性成分と遷移金属イオンを含有させることにより、シトラールに由来する劣化臭成分の生成を抑制することを特徴とするシトラール又はシトラール含有製品の劣化臭生成抑制方法であり、さらに劣化臭成分がp - クレゾールであることを特徴とする。

【0008】

また、本発明は抗酸化性成分がエピガロカテキン、エピガロカテキンガレート、没食子酸、クエルシトリン、アスコルビン酸より選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とし、遷移金属イオンが鉄イオンであることを特徴とし、さらにシトラール含有製品がシトラス系香料、シトラス系飲料、シトラス系菓子類、香粧品であることを特徴とする。

【0009】

さらに、本発明はシトラール又はシトラール含有製品に、上記の抗酸化性成分及び遷移金属イオンをそれぞれ1 ~ 500 ppm及び0.01 ~ 50 ppmの濃度範囲で含有させることを特徴とするシトラール又はシトラール含有製品の劣化臭生成抑制方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

(1) 抗酸化性成分

本発明に使用される抗酸化性成分としては特に制限はないが、人体への安全性の観点から、従来より食品や漢方薬に使用されている植物関連の天然物に由来するものが好ましく、特にエピガロカテキン、エピガロカテキンガレート、没食子酸、クエルシトリン、アスコ

10

20

30

40

50

ルビン酸が好ましい。これらはいずれも植物由来の既知の物質であり、安全性が確認されている。これらは試薬もしくは市販品として入手可能である他、茶などの天然物原料から抽出して得ることもできる。これらは精製品でも未精製品であってもよく、また、茶抽出物のように、これらの成分を含有する抽出物をそのまま使用することもできる。

#### 【0011】

試薬、市販品もしくは抽出物として得られる抗酸化性成分は、そのままシトラール又はシトラールを含有する食品又は香粧品に添加することができるが、以下のように製剤化して使用することもできる。すなわち、水、アルコール、グリセリン、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール、トリエチルシトレート等の溶媒、又は水/エタノール、水/エタノール/グリセリン、水/グリセリン等の混合溶媒に適当な濃度で溶解し、水溶性の液剤として使用することができる。

10

#### 【0012】

また、上記水溶性液剤に賦形剤（デキストリン等）、乳化剤等を添加し、噴霧乾燥によりパウダー状にすることも可能である。さらに上記水溶性液剤を乳化剤とともに油脂等に添加して分散させることにより、油性の液剤とすることもでき、用途に応じて種々の剤形を採用することができる。また、食品に適用する場合は、種々の食品原料及び各種食品添加物（例えば、香料、調味料、酸味料等）に適当な濃度となるように混ぜ込んで使用してもよい

#### 【0013】

#### （2）遷移金属イオン

本発明の遷移金属イオンは特に制限はないが、人体への安全性の観点から鉄イオンが好ましい。鉄イオンの供給源としては特に制限はなく、金属鉄、鉄塩類、ヘム鉄等を使用することができる。具体的には塩化鉄、クエン酸鉄、グルコン酸鉄、乳酸鉄、ピロリン酸鉄、硫酸鉄、ヘム鉄等を挙げることができる。これら遷移金属イオン源はそのまま食品又は香粧品に添加することができるが、上記の抗酸化性成分と同様に用途に応じて種々の剤形を採用することができる。

20

#### 【0014】

#### （3）用法

本発明の劣化臭生成抑制方法を適用し得るシトラール含有製品としては特に限定はなく、食品では炭酸飲料、果汁、果汁飲料、乳性飲料、茶飲料等の飲料類、ヨーグルト、ゼリー、アイスクリーム等の冷菓類、キャンディー、水飴、ガム等の菓子類、ドレッシング等の調味液類が挙げられる。食品以外ではシトラス香料等の食品添加物の他、シトラールを含有する香水、化粧品、洗口剤、歯磨、洗剤、石鹸、シャンプー、リンス、入浴剤、芳香剤等の香粧品が挙げられる。

30

#### 【0015】

本発明の劣化臭抑制方法は上記の抗酸化性成分と遷移金属イオン源をシトラール又はシトラール含有製品の加工段階で適宜添加することにより実現できる。また、シトラール含有製品に最初から遷移金属イオンが必要量含まれている場合は抗酸化性成分のみを添加することでも本発明を実現できる。シトラール又はシトラール含有製品中における抗酸化性成分の濃度については特に制限はなく、抗酸化性成分の種類又はシトラール含有製品の種類により異なるが、一般的に1～500ppmが適当である。対象製品が食品の場合には、本来の香味にほとんど影響を及ぼさないという観点からは1～200ppm、特に1～100ppmが好ましい。

40

#### 【0016】

また、シトラール又はシトラール含有製品中における遷移金属イオンの濃度についても特に制限はなく、遷移金属イオンの種類又はシトラール含有製品の種類により異なるが、一般的に0.01～50ppmが適当である。対象製品が食品の場合には、本来の香味にほとんど影響を及ぼさないという観点からは0.01～5ppm、特に0.01～0.5ppmが好ましい。

#### 【0017】

50

## 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0018】

試験例および実施例において抗酸化性成分として以下の試薬を使用した。

## 1) エピガロカテキン：

栗田工業（株）製の（-）-エピガロカテキンを使用した。

## 2) エピガロカテキンガレート：

栗田工業（株）製の（-）-エピガロカテキンガレートを使用した。

## 3) 没食子酸：

ナカライテスク（株）製の没食子酸を使用した。

## 4) クエルシトリン：

和光純薬（株）製のクエルシトリン n - 水和物を使用した。

## 5) アスコルビン酸：

ナカライテスク（株）製の L（+）-アスコルビン酸を使用した。

## 6) カテキン：

ナカライテスク（株）製の D（+）-カテキン水和物を使用した。

## 9) クロロゲン酸：

和光純薬（株）製のクロロゲン酸を使用した。

## 【0019】

## 〔試験例1〕

1 / 10 M クエン酸 - 1 / 5 M リン酸水素二ナトリウムで調整した pH 3 . 0 の緩衝溶液に、シトラールを 10 p p m となるように添加しシトラールの酸性水溶液を調製した。この溶液に表 1 に示す抗酸化性成分を、その濃度が 60 p p m になるよう添加した。さらにクエン酸第二鉄を鉄イオンの濃度が 0 . 3 p p m 又は 3 . 0 p p m になるよう添加し、100 m l 容量のガラスバイアル（ポリテトラフルオロエチレン製キャップ付き）に各 100 g 詰めた。それぞれのバイアルを恒温槽中（40 ）にて 7 日間保管した。各酸性シトラール溶液をジクロロメタンで抽出後、ガスクロマトグラフィーにて p - クレゾールの生成量を測定した。表 1 に p - クレゾールの生成量を表した。

## 【0020】

## 【表 1】

表 1

| 抗酸化性成分           | p - クレゾール生成量 (p p b) |                    |                    |
|------------------|----------------------|--------------------|--------------------|
|                  | 鉄イオン<br>無添加          | 鉄イオン濃度<br>(0.3ppm) | 鉄イオン濃度<br>(3.0ppm) |
| 無添加              | 76                   | 43                 | 6                  |
| エピガロカテキン         | 44                   | 0                  | 0                  |
| エピガロカテキン<br>ガレート | 146                  | 3                  | 0                  |
| 没食子酸             | 170                  | 4                  | 0                  |
| クエルシトリン          | 52                   | 8                  | 0                  |
| アスコルビン酸          | 46                   | 9                  | 0                  |
| カテキン             | 89                   | 62                 | 0                  |
| クロロゲン酸           | 206                  | 57                 | 0                  |

## 【0021】

表 1 により、上記抗酸化性成分のうち特にエピガロカテキン、エピガロカテキンガレート、没食子酸、クエルシトリン、アスコルビン酸は適量の鉄イオン存在下で p - クレゾールの生成を強く抑制することがわかった。しかし、鉄イオンを添加しなかった場合には、p - クレゾールに対して生成抑制効果を示さない抗酸化性成分も認められた。

## 【0022】

## 〔試験例２〕 レモン飲料

砂糖 50 g、クエン酸 1 g、シトラールを含有するレモン香料 2 g 及び表 2 に示す抗酸化性成分を、その濃度が 30 ppm になるよう添加し、精製水で全量を 1000 g に調整した。さらにクエン酸第二鉄を鉄イオンの濃度が 0.3 ppm になるよう添加し、缶につめ、70℃にて10分間殺菌してレモン飲料を作成した。40℃にて7日間、恒温槽中で保管した。習熟したパネル 10 名を選んで官能評価を行った。その結果は表 2 のとおりである。なお、表 2 中の評価の点数は以下の基準で採点した各パネルの平均点である。

## (採点基準)

異味、異臭<sup>\*</sup>を非常に強く感じる：4点

異味、異臭<sup>\*</sup>を強く感じる：3点

異味、異臭<sup>\*</sup>を感じる：2点

異味、異臭<sup>\*</sup>を若干感じる：1点

異味、異臭<sup>\*</sup>を感じない：0点

<sup>\*</sup> p - クレゾール様 (薬品臭) の異臭

【0023】

【表 2】

表 2 レモン飲料の加熱試験の官能評価

| 抗酸化性成分           | 官能評価平均点     |                    |
|------------------|-------------|--------------------|
|                  | 鉄イオン<br>無添加 | 鉄イオン濃度<br>(0.3ppm) |
| 無添加              | 4.0         | 3.5                |
| エピガロカテキン         | 2.3         | 0.1                |
| エピガロカテキン<br>ガレート | 3.7         | 0.2                |
| 没食子酸             | 4.0         | 0.2                |
| クエルシトリン          | 2.8         | 0.4                |
| アスコルビン酸          | 2.4         | 0.5                |
| カテキン             | 3.7         | 3.5                |
| クロロゲン酸           | 3.9         | 3.8                |

【0024】

表 2 から明らかなように、上記抗酸化性成分のうち特にエピガロカテキン、エピガロカテキンガレート、没食子酸、クエルシトリン、アスコルビン酸は鉄イオンを含むレモン飲料に添加することで p - クレゾール様の劣化臭の生成を強く抑制した。しかし、鉄イオンを添加しなかった場合には、p - クレゾール様の劣化臭に対して顕著な生成抑制効果を示さない抗酸化性成分も認められた。

【0025】

## 〔試験例３〕 弱酸性リンス用モデルベース (pH 3.0)

下記の処方により弱酸性リンス用モデルベースを作成した。

メチルパラベン 0.1 g

ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油 0.3 g

95%エタノール 1.0 g

クエン酸 2.0 g

クエン酸ソーダ 0.9 g

精製水 96.6 g

【0026】

上記モデルベース 100 g にレモン香料 0.5 g 及び表 3 に示す抗酸化性成分を、その濃度が 30 ppm になるよう添加した。さらにクエン酸第二鉄を鉄イオンの濃度が 0.3 ppm になるよう添加した後、40℃にて14日間、恒温槽中で保管した。習熟したパネル 10 名を選んで官能評価を行った。その結果は表 3 のとおりである。なお、表 3 中の評価の点数は以下の基準で採点した各パネルの平均点である。

(採点基準)

異臭<sup>\*</sup>を非常に強く感じる：4点

異臭<sup>\*</sup>を強く感じる：3点

異臭<sup>\*</sup>を感じる：2点

異臭<sup>\*</sup>を若干感じる：1点

異臭<sup>\*</sup>を感じない：0点

\* p - クレゾール様 (薬品臭)

【0027】

【表3】

表3 弱酸性リンス用モデルベースの  
加熱試験の評価結果

| 抗酸化性成分           | 官能評価平均点     |                    |
|------------------|-------------|--------------------|
|                  | 鉄イオン<br>無添加 | 鉄イオン濃度<br>(0.3ppm) |
| 無添加              | 4.0         | 3.6                |
| エピガロカテキン         | 2.2         | 0.2                |
| エピガロカテキン<br>ガラート | 3.5         | 0.2                |
| 没食子酸             | 3.5         | 0.3                |
| クエルシトリン          | 3.0         | 0.3                |
| アスコルビン酸          | 3.2         | 0.4                |
| カテキン             | 3.5         | 3.7                |
| クロロゲン酸           | 3.9         | 3.9                |

10

20

【0028】

表3から明らかなように、上記抗酸化性成分のうち特にエピガロカテキン、エピガロカテキンガラート、没食子酸、クエルシトリン、アスコルビン酸は鉄イオンを含む弱酸性リンス用モデルベースに添加することでp - クレゾール様の劣化臭の生成を強く抑制した。しかし、鉄イオンを添加しなかった場合にはp - クレゾール様の劣化臭に対して顕著な生成抑制効果を示さない抗酸化性成分も認められた。

【0029】

〔実施例1〕殺菌乳酸菌飲料

発酵乳原液 (全固形分54%、無脂乳固形分4%、鉄分1ppm) 20gに蒸留水を加えて合計100gとなるように希釈した。レモン香料0.1g及び没食子酸の1重量%/50重量%エタノール水溶液を0.3g添加し、ガラス容器に充填後、殺菌(70℃、10分間)し、殺菌乳酸菌飲料を完成した。

30

【0030】

〔実施例2〕ヨーグルト飲料

牛乳94g (鉄分1ppm)、脱脂粉乳6g (鉄分4ppm)を混合後、殺菌(90℃、5分間)した。48℃に冷却した後、スターターを接種した。これを40℃、4時間発酵させた。冷却後、5℃にて保存しヨーグルトベースとした。一方、糖液は上白糖20g、ペクチン1g、水79gを混合後、90℃～95℃で5分間過熱し、ホットパック充填したものを使用した。上記ヨーグルトベース60g、糖液40g、シトラス香料0.1g、1重量%クエルシトリン/50重量%エタノール水溶液0.3gを混合し、ホモミキサー処理し完成した。同様にアスコルビン酸についても濃度が1重量%となるように50重量%エタノール水溶液に溶解し、この溶液を上記ヨーグルトベースに0.3g添加してヨーグルト飲料を完成した。

40

【0031】

〔実施例3〕洗口剤

以下の処方により洗口剤を作成した。

エタノール

15.00g

グリセリン

10.00g

50

|                                      |             |
|--------------------------------------|-------------|
| ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油                      | 2 . 0 0 g   |
| サッカリンナトリウム                           | 0 . 1 5 g   |
| 安息香酸ナトリウム                            | 0 . 0 5 g   |
| 香料（シトラール含有品）                         | 0 . 3 0 g   |
| リン酸二水素ナトリウム                          | 0 . 1 0 g   |
| 着色剤                                  | 0 . 2 0 g   |
| クエン酸第二鉄の 1 重量 % 水溶液                  | 0 . 0 3 g   |
| エピガロカテキンの 1 重量 % / 5 0 重量 % エタノール水溶液 | 0 . 3 0 g   |
| 精製水                                  | 7 1 . 8 7 g |

【 0 0 3 2 】

10

〔実施例 4〕化粧水

以下の処方により化粧水を調製した。

|                                             |             |
|---------------------------------------------|-------------|
| 1, 3 - ブチレングリコール                            | 6 0 . 0 g   |
| グリセリン                                       | 4 0 . 0 g   |
| オレイルアルコール                                   | 1 . 0 g     |
| P O E ( 2 0 ) ソルピタンモノラウリン酸エステル              | 5 . 0 g     |
| P O E ( 1 5 ) ラウリルアルコールエーテル                 | 5 . 0 g     |
| 9 5 % エタノール                                 | 1 0 0 . 0 g |
| 香料（シトラール含有品）                                | 2 . 0 g     |
| メチルパラベン                                     | 1 . 0 g     |
| クチナシ黄色素                                     | 0 . 1 g     |
| クエン酸第二鉄の 1 重量 % 水溶液                         | 0 . 3 g     |
| エピガロカテキンガレートの<br>1 重量 % / 5 0 重量 % エタノール水溶液 | 3 . 0 g     |
| 精製水                                         | 7 8 2 . 6 g |

20

【 0 0 3 3 】

【発明の効果】

本発明の劣化臭生成抑制方法をシトラール又はシトラールを含有する製品に適用することにより、経時変化もしくは加熱によるシトラール由来の劣化臭生成を効果的に抑制することができる。従って本発明の劣化臭生成抑制方法により、シトラール又はシトラール含有製品の製造、流通、保存期間中の各段階で徐々に進行する劣化臭の生成を効率的に抑制し、フレッシュ感を維持することにより、安価かつ長期間安定に製品の品質を維持することができる。

30

## 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) |
|---------------------------|---------------|-------------|
| A 6 1 K 7/08              | A 6 1 K 7/00  | M           |
| A 6 1 K 7/16              | A 6 1 K 7/08  |             |
| C 0 9 K 15/06             | A 6 1 K 7/16  |             |
| C 0 9 K 15/08             | C 0 9 K 15/06 |             |
|                           | C 0 9 K 15/08 |             |
|                           | A 2 3 L 2/00  | B           |
|                           | A 2 3 L 2/00  | P           |

F ターム(参考) 4C083 AA112 AB131 AB132 AB231 AB282 AC072 AC122 AC211 AC212 AC302  
AC312 AC432 AC442 AC471 AC472 AC482 AC841 AC842 AC862 AD641  
AD642 BB41 BB47 CC04 CC39 CC41 DD23 DD27 EE11 EE18  
EE21 EE31  
4H025 AA14 AA20 AA51 AB05 AC07  
4H059 AA02 BA19 BA36 BA37 BB04 BB06 BB14 BB15 BB18 BB19  
BB22 BB44 BB45 DA09 EA01 EA03