

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7665178号
(P7665178)

(45)発行日 令和7年4月21日(2025.4.21)

(24)登録日 令和7年4月11日(2025.4.11)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 8 G 65/34 (2006.01)	C 0 8 G 65/34	
C 0 7 C 43/178 (2006.01)	C 0 7 C 43/178	C C S P
C 0 7 C 69/14 (2006.01)	C 0 7 C 69/14	
C 0 7 C 69/24 (2006.01)	C 0 7 C 69/24	
C 0 7 C 69/44 (2006.01)	C 0 7 C 69/44	
請求項の数 31 (全49頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2020-504666(P2020-504666)	(73)特許権者	517257629 ピー２・サイエンス・インコーポレイテッド P 2 Science, Inc. アメリカ合衆国 0 6 5 2 5 コネチカット州ウッドブリッジ、リサーチ・ドライブ 4 番
(86)(22)出願日	平成30年7月31日(2018.7.31)	(74)代理人	100145403 弁理士 山尾 憲人
(65)公表番号	特表2020-530044(P2020-530044 A)	(74)代理人	100156144 弁理士 落合 康
(43)公表日	令和2年10月15日(2020.10.15)	(72)発明者	パトリック・フォーリー アメリカ合衆国 0 6 5 2 5 コネチカット州ウッドブリッジ、リサーチ・ドライブ 4 番、ピー２・サイエンス・インコーポ
(86)国際出願番号	PCT/US2018/044657		最終頁に続く
(87)国際公開番号	WO2019/028053		
(87)国際公開日	平成31年2月7日(2019.2.7)		
審査請求日	令和3年7月13日(2021.7.13)		
(31)優先権主張番号	62/539,319		
(32)優先日	平成29年7月31日(2017.7.31)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
(31)優先権主張番号	62/617,924		
(32)優先日	平成30年1月16日(2018.1.16)		
	最終頁に続く		

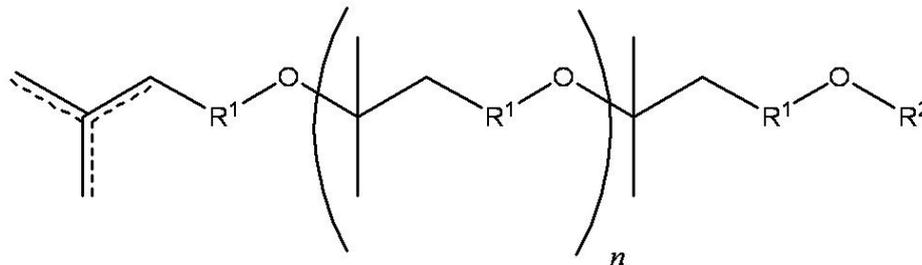
(54)【発明の名称】 ポリエーテル誘導体、その使用および製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I

【化 1】



〔式中、

R¹ は場合により置換されている C₁₋₁₂ アルキレン(例えば、場合によりさらに C₁₋₁₂ アルキルまたはアリールで置換されている C₁₋₁₂ アルキレン)であり；そして R² は C(O)-C₁₋₂₀ アルキル、C₁₋₂₀ アルキル(例えば、低級アルキル(例えば、C₁₋₆ アルキル)または C₁₋₁₂ アルキル)、アリール(例えば、フェニル)、アリール C₁₋₂ アルキル(例えば、ベンジル)、または場合により置換されている C(O)-アリールであり、かつ n は 1 ~ 20 の整数である。〕

で表される化合物。

【請求項 2】

R^1 が $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$ である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

R^2 が C_{1-20} アルキルである、請求項 1 または 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

R^2 が C_{1-6} アルキルである、請求項 3 に記載の化合物。

【請求項 5】

R^2 が C_{1-12} アルキルである、請求項 3 に記載の化合物。

【請求項 6】

R^2 が $C(O)-C_{1-20}$ アルキルである、請求項 1 または 2 に記載の化合物。

10

【請求項 7】

R^2 が $C(O)-C_{1-6}$ アルキルである、請求項 6 に記載の化合物。

【請求項 8】

R^2 が $C(O)-C_{1-3}$ アルキルである、請求項 7 に記載の化合物。

【請求項 9】

R^2 が $C(O)-C_{1-2}$ アルキルである、請求項 8 に記載の化合物。

【請求項 10】

n が 1 を超える、請求項 1 ~ 9 の何れかに記載の化合物。

【請求項 11】

n が 2 ~ 20 である、請求項 1 ~ 10 の何れかに記載の化合物。

20

【請求項 12】

R^1 が $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$ であり、 n が 1、2 または 3 であり、 R^2 が $C(O)-C_{1-6}$ アルキルであり、該 C_{1-6} アルキルがメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチルまたは n -ヘキシルから選択される、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 13】

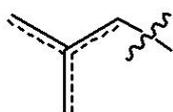
R^1 が $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$ であり、 n が 1、2 または 3 であり、 R^2 が $C(O)-C_{1-6}$ アルキルであり、該 C_{1-6} アルキルがメチル、エチル、プロピル、イソプロピルから選択される、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 14】

30

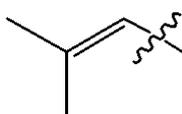
末端基

【化 2】



が

【化 3】



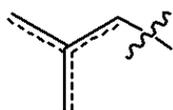
40

である、請求項 1 ~ 13 の何れかに記載の化合物。

【請求項 15】

末端基

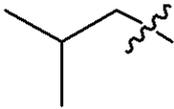
【化 4】



50

が

【化 5】

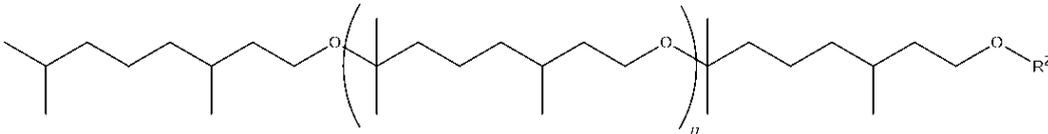


である、請求項 1 ~ 1 3 の何れかに記載の化合物。

【請求項 1 6】

次の式：

【化 6】



10

〔式中、

n は 1 ~ 2 0 の整数であり；

R² は H であるか、C₁ - 2 0 アルキル(例えば、低級アルキル(例えば、C₁ - 6 アルキル)または C₁ - 1 2 アルキル)、アリール(例えば、フェニル)、アリール C₁ - 2 アルキル(例えば、ベンジル)、または場合により置換されている C(O) - アリールであり；または

n は 1 ~ 2 0 の整数であり、かつ R² は C(O) - C₁ - 2 0 アルキルである。〕

20

で表される化合物。

【請求項 1 7】

R² が C₁ - 2 0 アルキルである、請求項 1 6 に記載の化合物。

【請求項 1 8】

R² が C(O) - C₁ - 2 0 アルキルである、請求項 1 6 に記載の化合物。

【請求項 1 9】

R² が C(O) - C₁ - 6 アルキルである、請求項 1 8 に記載の化合物。

【請求項 2 0】

R² が C(O) - C₁ - 6 アルキルであり、該 C₁ - 6 アルキルがメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、sec - ブチル、tert - ブチル、n - ペンチルまたは n - ヘキシルから選択される、請求項 1 6 に記載の化合物。

30

【請求項 2 1】

R² が C(O) - C₁ - 6 アルキルであり、該 C₁ - 6 アルキルがメチル、エチル、プロピルまたはイソプロピルから選択される、請求項 1 6 に記載の化合物。

【請求項 2 2】

R² が C(O) - C₁ - 6 アルキルであり、該 C₁ - 6 アルキルがメチルである、請求項 1 6 に記載の化合物。

【請求項 2 3】

R² が H である、請求項 1 6 に記載の化合物。

40

【請求項 2 4】

n が 2 ~ 2 0 である、請求項 1 6 ~ 2 3 の何れかに記載の化合物。

【請求項 2 5】

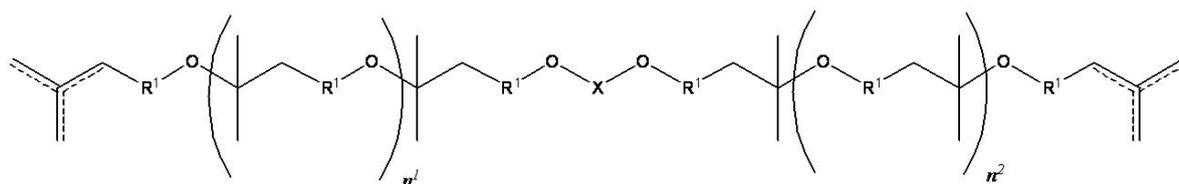
n が 1、2 または 3 である、請求項 1 6 ~ 2 3 の何れかに記載の化合物。

【請求項 2 6】

式II

50

【化 7】



〔式中、

R^1 は場合により置換されている C_{1-12} アルキレン(例えば、場合によりさらに C_{1-12} アルキルまたはアリールで置換されている C_{1-12} アルキレン)であり；

10

n_1 および n_2 は各々独立して $0 \sim 20$ の整数であり；そして

X は式 $-C(O)-R^3-C(O)-$ のジアシル部分であり、ここで、 R^3 は場合により置換されている C_{1-22} アルキレン、場合により置換されている C_{2-22} アルケニレンまたは場合により置換されているアリーレンである。〕

の化合物。

【請求項 27】

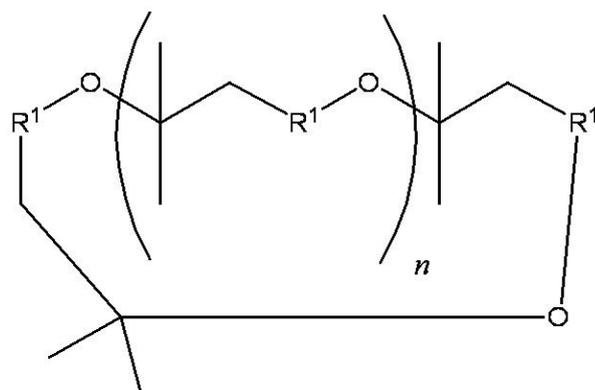
R^3 がアリーレン、例えば、置換または非置換フェニレンである、請求項 26 に記載の化合物。

【請求項 28】

式 III

20

【化 8】



30

〔式中、

R^1 は場合により置換されている C_{1-12} アルキレン(例えば、場合によりさらに C_{1-12} アルキルまたはアリールで置換されている C_{1-12} アルキレン)であり；そして

n は $1 \sim 20$ の整数である。〕

の化合物。

【請求項 29】

請求項 1 ~ 28 の何れかに記載の化合物またはそれらの任意の混合物を、少なくとも一つの適当な溶媒、担体または添加物と組み合わせて含む、組成物であって、香料組成物または香水組成物または石鹸組成物または防虫組成物または殺虫組成物または洗浄組成物または家庭用洗浄組成物または消臭組成物またはルームスプレー組成物またはポマンダー組成物またはキャンドル組成物または化粧組成物または化粧水組成物またはプレシェーブまたはアフターシェーブローション組成物またはタルカムパウダー組成物またはヘアケア組成物またはボディデオドラント組成物または制汗組成物またはシャンプー組成物またはペトリター組成物または局所適用スキンケア組成物またはペンキまたは塗料組成物または潤滑組成物またはプラスチック組成物または消泡組成物または作動液組成物または抗菌組成物である、組成物。

40

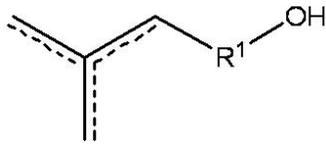
【請求項 30】

請求項 1 (式中、 R^2 は H である) に記載の化合物を製造する方法であって、

50

(1)リアクターに式 A :

【化 9】



[式中、R¹は場合により置換されているC₁-₁₂アルキレン(例えば、場合によりさらにC₁-₁₂アルキルまたはアリールで置換されているC₁-₁₂アルキレン)である。]

の化合物を導入し；そして

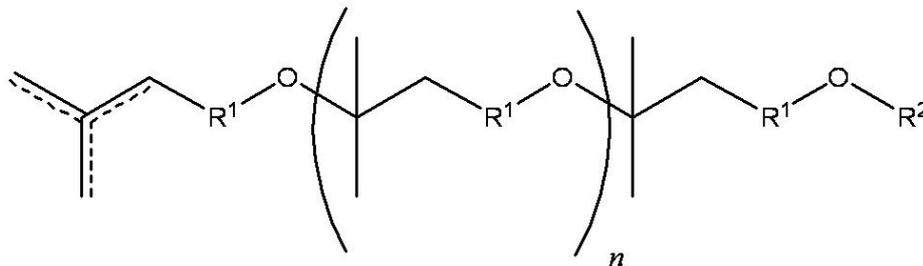
(2)該式 A の化合物を固体イオン交換樹脂に晒し、それにより式 A の化合物の重合化を誘発して請求項 1 に記載の化合物(式中、R²はHである)を製造し；そして

(3)該化合物を(例えば、蒸留により)単離および/または精製する工程を含む、方法。

【請求項 3 1】

式 I

【化 1 0】



[式中、R¹は場合により置換されているC₁-₁₂アルキレン(例えば、場合によりさらにC₁-₁₂アルキルまたはアリールで置換されているC₁-₁₂アルキレン)であり；そして、R²は(C=O)C₁-₄アルキル(例えば、メチル)であり、かつnは1~20の整数である。]

のエステル化合物 1 A を製造する方法であって、式 I のアルコール化合物 1 (式中、R²はHであると、式 ROR のカルボン酸無水物(式中、R は(C=O)C₁-₄アルキル(例えば、メチル)である)を反応させることを含み、該反応が塩基または触媒の非存在下、連続流条件下(例えば、連続流リアクター中)行われるものである、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2017年7月31日出願の米国仮特許出願62/539,319、2018年1月16日出願の米国仮特許出願62/617,924および2018年4月24日出願の米国仮特許出願62/662,177に基づく優先権および利益を請求し、これら各々の内容を引用により全体として本明細書に包含させる。

【0002】

分野

本発明は、ある種のポリエーテル、ポリエーテル誘導体ならびにその製造および使用方法に関する。例えば、出発物質は、例えば、シトロネロール、プレノール、イソシトロネロールおよびイソプレノールであり得る。

【背景技術】

【0003】

背景

液体ポリマーは、化粧およびパーソナルケア用途において重要な有用性を有し、表示装

10

20

30

40

50

置、レオロジー、トライボロジーおよび薬物送達において重要な役割を有する。例えば、それらは潤滑剤、皮膚軟化剤としてまたは皮膚治療およびUV保護のための保護バリアとして使用され得る。理想的には、これらの物質は手軽な方法で製造でき、機能を修飾するために容易に誘導体化でき、さらにより好ましくは安全かつ持続可能な原料から製造できる。

【0004】

シトロネロール、プレノールおよびイソプレノールは、全て天然に存在する分子であり、これらはまた大規模で商業的にも入手可能である。しかしながら、これらの分子は、それらを重合化および官能化するために利用率の低い官能基の組み合わせ、イソブチレン基とアルコールを有する。

10

【0005】

このタイプの化学は、ポリマー化学でほぼ無視されている。この理由の一つは、重合化が平衡反応であり、手近に豊富にあるイソブチレンアルコールは常に利用可能であるわけではないという事情のためである。しかしながら、近年、シトロネロールの産生は急速に増加しており、最大の製造経路は中間体としてまたプレノールおよびイソプレノールを使用し、それにより利用可能性が大きく増加している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記のとおり、重合化反応の平衡性は、大規模での所望のエーテルの製造を挑戦的とする可能性があり得る。これらの化合物の効率的製造を可能とする、製造の戦略および方法の必要性がある。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

概要

ポリマー科学の驚くべき進歩において、PCT/US 2015/047397(米国対応特許US 2017/0283553)およびPCT/US 2015/016371(米国対応特許US 2017/0057940)(これら各々の内容を引用により本明細書に包含させる)は、新規ポリエーテル組成物の製造においてこれらの官能性を如何に利用するかを教示している。これらのポリエーテルは、液体ポリマーテクノロジーの進歩を象徴し、商業的な利用分野で多くの望ましい利点をもたらす。

30

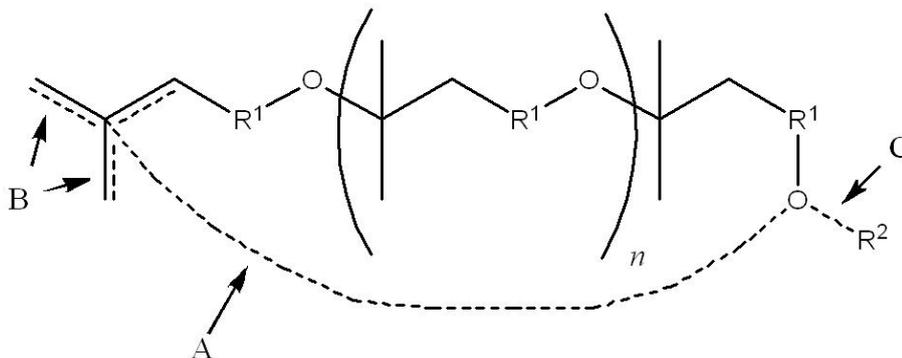
【0008】

本発明は、新規誘導体化戦略および製造方法を駆使することにより、本出願人自身の前記特許出願の上への積み上げを企図する。なおさらなる態様において、本発明は、例えば、香料および害虫駆除に使用するための、これらのポリエーテルポリマー内に含まれるモノマーの制御放出方法を教示する。

【0009】

一般に、本発明は、下記式Yの化合物を提供する。

【化1】

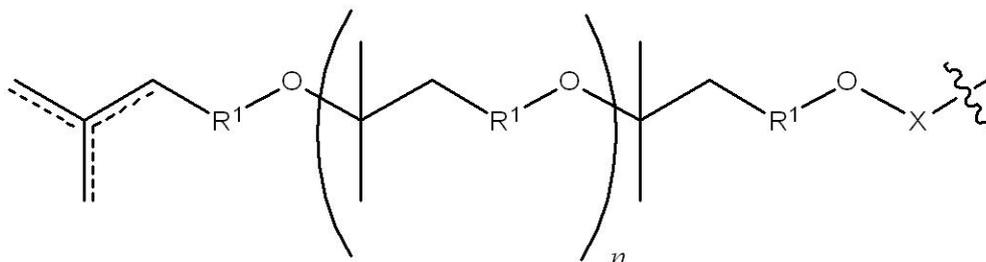


40

50

〔式中、点線結合(A、BおよびC)は任意の結合を表し、ここで R^1 は場合により置換されている $C_1 - C_{12}$ アルキルであり； R^2 はH、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、アリール、アリール- $C_1 - C_{12}$ アルキル、場合により不飽和であるアルキルエステルもしくはアリールエステルであるかまたは R^2 は部分：

【化2】



10

であり、ここで、Xは式 $-C(O)-R^3-C(O)-$ のジアシル部分であり、ここで、 R^3 は場合により置換されている $C_1 - C_{22}$ アルキル、場合により置換されている $C_2 - C_{22}$ アルケニルまたは場合により置換されているアリールであり；

そしてnは0～20の整数である；

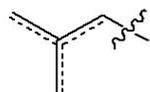
ただし、分子内架橋結合Aが存在するならば、点線結合BおよびCは存在せず、置換基 R^2 は存在しない。〕。

【化3】

20

は任意の二重結合(すなわち単結合または二重結合)を表し、故に末端基

【化4】



は、3つの示す任意の存在する結合(すなわち、二重結合)の一つを有しても、または全ての任意の結合が存在しなくてもよい(すなわち、全単結合)ことは理解される。

30

【0010】

さらなる態様において、本発明は、該化合物の製造方法および該化合物の使用方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】シトロネロールモノエーテル、ポリエーテルおよびシトロネロールモノマーの一般的な構造式を提供する。

【0012】

【図2】異性シトロネロールモノエーテル、ポリエーテルおよび異性シトロネロールモノマーの一般的な構造式を提供する。

40

【0013】

【図3】プレノールモノエーテル、ポリエーテルおよびプレノールモノマーの一般的な構造式を提供する。

【0014】

【図4】イソプレノールモノエーテル、ポリエーテルおよびイソプレノールモノマーの一般的な構造式を提供する。

【0015】

【図5】ヒドロキシル位置が官能性の付加または修飾のために誘導体化されたシトロネロールタイプモノマー、モノエーテルおよびポリエーテルの構造式を提供する。

【0016】

50

【図6】ヒドロキシル位置が官能性の付加または修飾のために誘導体化されたレノールタイプモノマー、モノエーテルおよびポリエーテルの構造式を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0017】

理論には拘束されることを願わないが、イソブチレン基は、酸触媒機序下にアルコールと反応してエーテルを形成できる。この化学は、有機合成でエーテル結合を作るために、他の例でも使用されている。

【0018】

この反応の平衡性は、大規模でのこれらエーテルの製造を挑戦的とする可能性をもたらし得る。しかしながら、本発明者らは、モノマーの再生利用、適切な触媒選択および高濃度の反応条件で、これらの分子が、多種多様な用途において使用されるために十分な重合化度に達し得ることを発見した。さらに、これら低分子量ポリマーをさらに誘導体化して、はるかに高分子量に到達しかつ新しい官能性を達成することができる。

【0019】

シトロネロールタイプおよびプレノールタイプポリマーのモノマー、ダイマー、トリマーおよび高級オリゴマーを図1~4に示す。本発明の目的で、用語「シトロネロール」は、オレフィン位置での両異性体を含むことを意図する。同様に、用語「プレノール」を使用するとき、同様にイソプレノール異性体を含むことを意図する。ある態様において、本発明は、プレノールおよびシトロネロールポリエーテルの混合物を意図する。

【0020】

これらのエーテルを製造するある方法はPCT/US2015/047397(US2017/0283553)に記載されているが、出願人は、今回、これらのポリエーテルが、ニートな無溶媒条件下、アンパーリスト(登録商標)などの樹脂結合酸触媒を使用して、はるかに高い重合化度で、短時間に製造できることを発見した。ある態様において、これら重合化は室温または室温以下、好ましくは僅かに上げた温度、30~110 またはさらにより好ましくは40~90 (例えば、約50)で行い得る。さらに、さらに別の態様において、これら重合化は、バッチリアクター、セミバッチリアクターまたはさらにより好ましくは米国仮出願62/384,939およびPCT/US2017/50808(これら各々の内容を引用により本明細書に包含させる)に記載されるタイプの連続式充填床型リアクターで行い得る。

【0021】

出願人は、伝統的バッチ処理に代えて連続的ニート重合化を使用することに、独自の利点があることを予想外に発見した。顕著な反応時間の短縮(例えば、連続反応は秒単位であるのに対して類似のバッチ変換法では日単位)に加えて、ある場合、連続的ニート重合化の使用は、バッチ条件下では観察できなかった、化学的効率的可能性(efficient enablement)をもたらした。例えば、イソプレノール重合化の場合、バッチ条件は、ほとんど明らかなポリマー形成がない複雑な混合物をもたらしたのに対し、連続リアクター条件下では、主産物としての良好な収率で所望のホモ-イソプレノールポリマーが、短い反応時間で得られた。

【0022】

理論に拘束されないが、ポリエーテルの形成は、酸性条件下の平衡で生じ得る。それ故に、脱重合が起こらないようにするために、後続の誘導体化の間酸性条件に曝されるのはこれらの物質に不都合である。

【0023】

ところが、出願人は、今回、塩基性条件下でのエステル交換反応により、新規かつ有用な組成物の産生を広範囲に達成し得ることを発見した。さらに、アルカリ・ウィリアムソン・タイプのエーテル化も有機ハライドで達成され得る。これらのアプローチから産生され得る官能性は、これらのポリエーテルの親水性、疎水性および/または粘性を修飾し得る。さらに、UV保護、抗酸化、抗老化、皮膚美白、抗菌および/または他の生理活性などの新規機能を同様に導入し得る。これらの修飾の代表的化学構造を図5および6に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 4 】

さらに、出願人は、これらのポリマーのエステル化を、無水物で、連続的に、触媒の存否に関わりなく、単に熱を加えるだけで実施できることを発見した。伝統的に、エステル化はDMA Pなどの触媒または酸の存在下、溶媒中で、しばしばバッチ式で実施されている。しかし、これらのポリマーの液体としての性質およびその低揮発性のため、これらのポリマーは、如何なる溶媒または触媒の存在も必要とせず、連続的に誘導体化され得る。

【 0 0 2 5 】

例として、酢酸無水物を、これらのポリマーの混合物に直接加えることができ、混合物を高温に加熱したチューブまたはパイプに連続的に通すことができ、そして所望の生成物への変換が何ら触媒または溶媒を加えることなく、容易に実施され得る。さらに、何らかの残存酢酸無水物または酢酸副産物の完全な連続的除去が、減圧下または高温下を実施でき、何らかの微量の酸または着色の除去も、それぞれ連続的にアニオン交換媒体または活性炭で実施され得る。

10

【 0 0 2 6 】

ここに開示する化合物の特異的利点は、次の特徴の1以上に由来する：本化合物は短鎖ポリマーである；本化合物は可逆的重合反応を使用して製造される；本ポリマーは生分解性および生体適合性である；そして本ポリマーは全て天然成分を使用して製造される。これらは、これらの化合物が使用され得る商業的用途の多くで重要な利点である。ここに開示する化合物は、多様な商品、例えば化粧品および医薬組成物における界面活性剤、ポリマーおよびシリコンの代替品または代用品として、作物保護製品におけるアジュバントとして、そして原油増進回収、水圧破碎(tracking)および油田用途における潤滑剤または溶媒として適する。ここに開示する化合物は、外見、臭気、粘性、屈折率および/または表面張力などの改善された物性をもたらす。中程度の分子量の短ポリマーとしてのこれらの化合物の分子量は、例えば、20,000ダルトン未満または15,000ダルトン未満または10,000ダルトン未満または100~10,000ダルトンまたは100~5,000ダルトンまたは100~3,000ダルトンまたは100~1,500ダルトンである。

20

【 0 0 2 7 】

本発明のある実施態様において、ここに開示する化合物は、香気保持、香気定着または香気担体として；悪臭対抗剤として；ペンキおよび塗装において；作物管理のためのアジュバントとして；化粧用成分として(例えば、シリコン代替品またはホワイトオイル代替品として)；マニキュア液において；筆記用または印刷用インクにおいて；樹脂または樹脂代替品として；防虫剤(例えば、蚊忌避剤)として；および日焼け止め剤において有用である。

30

【 0 0 2 8 】

本発明化合物の重合化の可逆性は、隣接酸素原子および三級炭素原子を有するこれらのポリマーの性質に由来する。すなわち、O-C結合の開裂が促進される条件下、得られた三級カルボカチオンは異常に安定である。これは、隣接水素原子の容易な引き抜きを誘導し、出発物質のアルコールおよびアルケン官能基の再生に至る。このような脱重合化は、わずかに酸性条件(例えば、ルイス酸またはブレンステッド酸による)、加熱条件または酵素存在条件(天然に存在する細菌が有する酵素による)により促進され得る。

40

【 0 0 2 9 】

この脱重合性は生分解をもたらす。この性質はまた、ポリマーの脱重合がモノマーのポリマー構成成分(例えばシトロネロール)または短縮されたポリマーの構成成分(例えば、大きなポリマーからの脱重合化によるシトロネロールダイマーの放出)の遅延放出を可能とするよう制御され得るような化合物を含む組成物の生成も可能とする。本発明は、式I(または1.1~1.43の何れか)または式II(または2.1~2.27の何れか)のポリマーを含む固体および/または液体組成物を含み、ここで、該組成物は、遅い、制御されたポリマーの脱重合化ならびに得られたモノマーおよび/または短縮されたオリゴマーの拡散(例えば、組成物表面での気化)により、それらが組成物から放出され得るよう制御される。このような組成物は、このような脱重合化を加速する成分(例えばルイス酸もしくはブレンステッ

50

ド酸または酵素)を含んでよくまたはこのような組成物は、熱脱重合化を促進するための発熱体を含むデバイスを伴い得る。この方法で産生されたモノマーおよび/または短縮されたオリゴマー(例えば、シトロネロールまたはシトロネロールのダイマーもしくはトリマー)は、それ自体多くの理由で、例えば、香料、防虫剤、抗酸化剤、抗菌剤または活性医薬成分(例えば、組成物が医薬組成物であるとき)として有益であり得る。

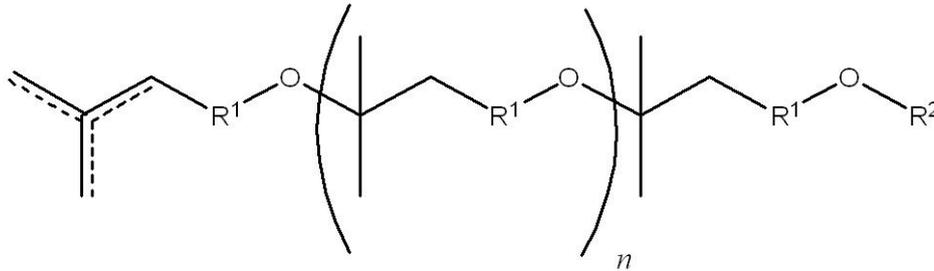
【0030】

ここに開示する化合物は、コンシーラー、プライマーおよび/または保湿剤など、化粧品用組成物におけるシリコン、鉱油および/またはパラフィンの代替品として特に適する。

【0031】

第一の態様において、本発明は、式 I

【化5】



10

20

[式中、 R^1 は場合により置換されている $C_1 - C_{12}$ アルキル(例えば、場合によりさらに $C_1 - C_{12}$ アルキルまたはアリールで置換されている $C_1 - C_{12}$ アルキル)であり； R^2 はH、 $C_1 - C_{20}$ アルキル(例えば、低級アルキル(例えば、 $C_1 - C_6$ アルキル)または $C_1 - C_{12}$ アルキル)、アリール(例えば、フェニル)、アリール $C_1 - C_2$ アルキル(例えば、ベンジル)、場合により不飽和であるアルキルエステル(例えば、 $C(O) - C_1 - C_{20}$ アルキル)または場合により置換されているアリールエステル(例えば、 $C(O) -$ アリール)であり； n は0~20の整数である。]

のエーテル化合物(化合物1)、例えば、シトロネロールおよびプレノールエーテルおよびポリエーテルまたはその塩を提供する。

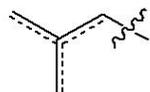
【化6】



30

は任意の二重結合(すなわち単結合または二重結合)を表し、故に末端基

【化7】



は、3つの示す任意の存在する結合(すなわち、二重結合)の一つを有しても、または全ての任意の結合が存在しなくてもよい(すなわち、全単結合)ことは理解される。

40

【0032】

第一の態様のさらなる実施態様において、本発明は次の何れかを提供する。

1.1 R^1 が場合により置換されている直鎖 $C_1 - C_{12}$ アルキルまたは場合により置換されている分岐 $C_1 - C_{12}$ アルキルである、化合物1。

1.2 R^1 が非置換直鎖 $C_1 - C_{12}$ アルキルまたは非置換分岐 $C_3 - C_{12}$ アルキルである、化合物1。

1.3 R^1 が非置換直鎖 $C_1 - C_{12}$ アルキルである、化合物1。

1.4 R^1 が非置換分岐 $C_3 - C_{12}$ アルキルである、化合物1。

1.5 R^1 が CH_2 である、化合物1。

1.6 R^1 が非置換分岐または直鎖 C_6 アルキルである、化合物1。

50

- 1.7 R^1 が $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$ である、化合物1。
- 1.8 R^2 がHである、化合物1または1.1～1.7の何れか。
- 1.9 R^2 がアルキル(例えば、低級アルキル(例えば、 C_{1-6})または C_{1-12})である、化合物1または1.1～1.7の何れか。
- 1.10 R^2 がメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチルまたは*n*-デシルから選択される、化合物1または1.1～1.7の何れか。
- 1.11 R^2 がアリール C_{1-2} アルキル(例えば、ベンジルまたはフェネチル)である、化合物1または1.1～1.7の何れか。
- 1.12 R^2 がアリール(例えば、フェニル)である、化合物1または1.1～1.7の何れか。 10
- 1.13 R^2 が場合により不飽和であるアルキルエステル(例えば、 $C(O)-C_{1-20}$ アルキルまたは $C(O)-C_{1-6}$ アルキル)である、化合物1または1.1～1.7の何れか。
- 1.14 R^2 が $C(O)-C_{1-6}$ アルキルであり、所望によりここで、 R^2 が $C(O)-C_{1-5}$ アルキル、 $C(O)-C_{1-4}$ アルキル、 $C(O)-C_{1-3}$ アルキルまたは $C(O)-C_{1-2}$ アルキルである、化合物1または1.1～1.7の何れか。
- 1.15 R^2 が $C(O)-C_{1-6}$ アルキルであり、該 C_{1-6} アルキルがメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチルまたは*n*-ヘキシルから選択される、化合物1または1.1～1.7の何れか。
- 1.16 R^2 が場合により不飽和である $C(O)-C_{7-20}$ アルキルであり、所望によりここで、 R^2 が場合により不飽和である $C(O)-C_{10-20}$ アルキル、 $C(O)-C_{12-20}$ アルキル、 $C(O)-C_{14-20}$ アルキルまたは $C(O)-C_{16-18}$ アルキルまたは $C(O)-C_{17}$ アルキルである、化合物1または1.1～1.7の何れか。 20
- 1.17 R^2 が単不飽和 $C(O)-C_{7-20}$ アルキルであり、所望によりここで、 R^2 が単不飽和 $C(O)-C_{10-20}$ アルキル、 $C(O)-C_{12-20}$ アルキル、 $C(O)-C_{14-20}$ アルキルまたは $C(O)-C_{16-18}$ アルキルまたは $C(O)-C_{17}$ アルキル(例えば、オレオイル)である、化合物1または1.1～1.7の何れか。
- 1.18 R^2 が飽和 $C(O)-C_{7-20}$ アルキルであり、所望によりここで、 R^2 が飽和 $C(O)-C_{10-20}$ アルキル、 $C(O)-C_{12-20}$ アルキル、 $C(O)-C_{14-20}$ アルキルまたは $C(O)-C_{16-18}$ アルキルまたは $C(O)-C_{17}$ アルキルである、化合物1または1.1～1.7の何れか。 30
- 1.19 R^2 置換基が脂肪アシル鎖である、化合物1または1.1～1.18の何れか。
- 1.20 R^2 がアリールエステル(例えば、 $C(O)-$ アリール)、例えば、ベンゾイルである、化合物1または1.1～1.7の何れか。
- 1.21 R^2 置換基がさらにカチオン性またはアニオン性部分(例えば、ここで、 R^2 がアルキル、アリール、アルキルエステルまたはアリールエステルであり、該アルキルまたはアリールがカチオン性(例えば、四級アンモニウム)またはアニオン性(例えば、カルボン酸またはスルホン酸)部分で置換されている)を含む、化合物1または1.1～1.18の何れか。
- 1.22 R^2 がポリエーテル部分であり、例えば、ここで、 R^2 置換基がポリエチレングリコール鎖を含む、化合物1または1.1～1.18の何れか。 40
- 1.23 n が1である、化合物1または1.1以降の何れか。
- 1.24 n が1を超える(例えば、2～20である)、化合物1または1.1以降の何れか。
- 1.25 n が2である、化合物1または1.1以降の何れか。
- 1.26 n が1、2、3、4、5、6、7、8、9または10である、化合物1または1.1以降の何れか。
- 1.27 n が2または3である、化合物1または1.1以降の何れか。
- 1.28 R^1 が $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$ 、 n が1-3(例えば1-2)および R^2 が場合により不飽和であるアルキルエステル(例えば、 $C(O)-C_{1-20}$ アルキルまたは $C(O)-C_{1-6}$ アルキル)である、化合物1または1.1以降の何れか。
- 1.29 R^2 が $C(O)-C_{1-6}$ アルキルであり、該 C_{1-6} アルキルがメチル、エチル、プ 50

ロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチルまたは*n*-ヘキシルから選択される、化合物 1.28。

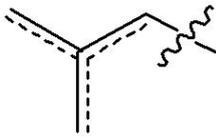
1.30 R^2 が単不飽和 $C(O)-C_{7-20}$ アルキルであり、所望によりここで、 R^2 が単不飽和 $C(O)-C_{10-20}$ アルキル、 $C(O)-C_{12-20}$ アルキル、 $C(O)-C_{14-20}$ アルキルまたは $C(O)-C_{16-18}$ アルキルまたは $C(O)-C_{17}$ アルキル(例えば、オレオイル)である、化合物 1.28。

1.31 R^2 がここに記載する抗老化部分、UV吸収部分、抗酸化剤部分、疎水性(親油性)部分または親水性部分である、化合物 1 または 1.1 以降の何れか。

1.32 R^2 が H でがない、例えば、 R^2 がアルキル(例えば、低級アルキル(例えば、 C_1-6 アルキル)または C_1-12 アルキル)、アリール(例えば、フェニル)、 C_1-C_2 アルキルアリール(例えば、ベンジル)、場合により不飽和であるアルキルエステル(例えば、 $C(O)-C_{1-20}$ アルキル)またはアリールエステル(例えば、 $C(O)-$ アリール)および上記 R^2 のさらなる実施態様である、化合物 1 または 1.1 以降の何れか。

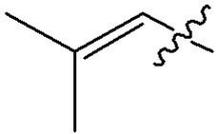
1.33 末端基

【化 8】



が

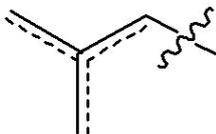
【化 9】



である、化合物 1 または 1.1 以降の何れか。

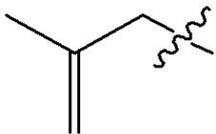
1.34 末端基

【化 10】



が

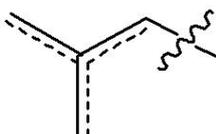
【化 11】



である、化合物 1 または 1.1 以降の何れか。

1.35 末端基

【化 12】



10

20

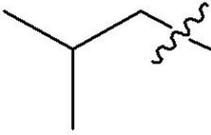
30

40

50

が

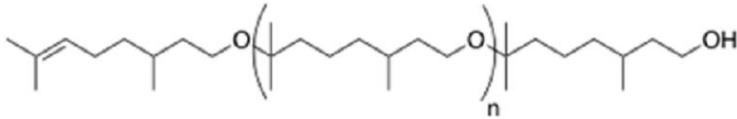
【化 1 3】



である、化合物 1 または 1.1 以降の何れか。

1.36 式 I の化合物が

【化 1 4】

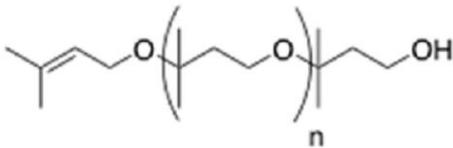


〔式中、n が 0 ~ 20 (例えば、1 ~ 3) である。〕

である、化合物 1 または 1.1 以降の何れか。

1.37 式 I の化合物が

【化 1 5】

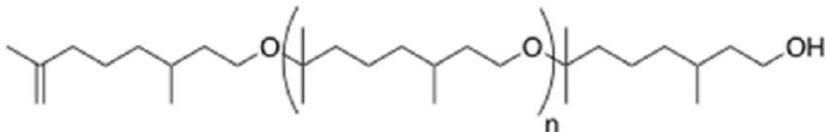


〔式中、n が 0 ~ 20 (例えば、1 ~ 3) である。〕

である、化合物 1 または 1.1 以降の何れか。

1.38 式 I の化合物が

【化 1 6】

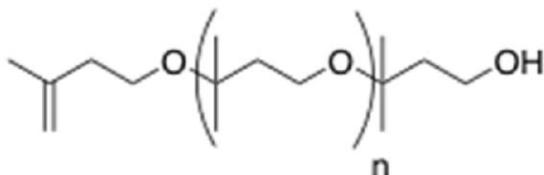


〔式中、n が 0 ~ 20 (例えば、1 ~ 3) である。〕

である、化合物 1 または 1.1 以降の何れか。

1.39 式 I の化合物が

【化 1 7】



〔式中、n が 0 ~ 20 (例えば、1 ~ 3) である。〕

である、化合物 1 または 1.1 以降の何れか。

1.40 式 I の化合物が

10

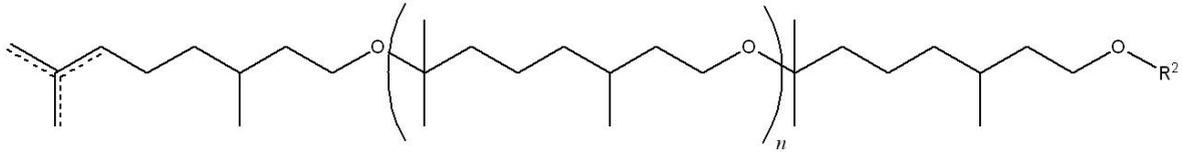
20

30

40

50

【化 1 8】

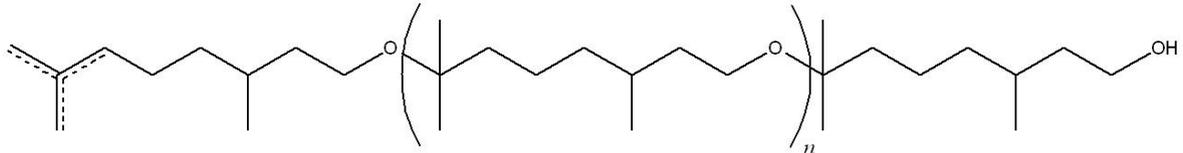


〔式中、 n が0～20(例えば、1～3)であり、 R^2 が先の実施態様の何れかに定義したとおりである。〕

である、化合物1または1.1以降の何れか。

1.4 1 式Iの化合物が

【化 1 9】

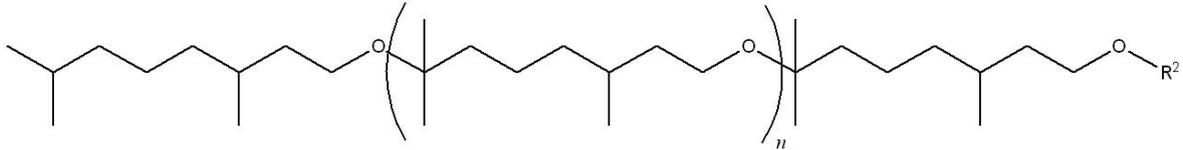


〔式中、 n が0～20(例えば、1～3)である。〕

である、化合物1または1.1以降の何れか。

1.4 2 式Iの化合物が

【化 2 0】

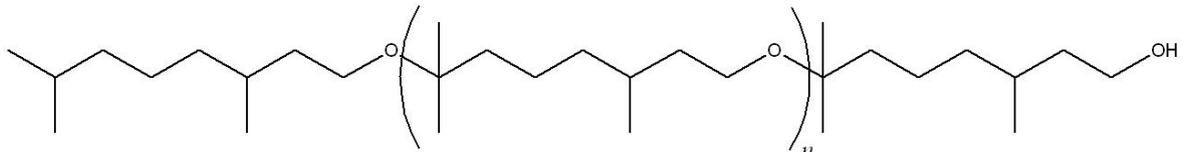


〔式中、 n が0～20(例えば、1～3)であり、 R^2 が先の実施態様の何れかに定義したとおりである。〕

である、化合物1または1.1以降の何れか。

1.4 3 式Iの化合物が

【化 2 1】



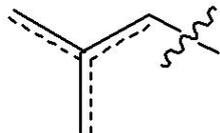
〔式中、 n が0～20(例えば、1～3)である。〕

である、化合物1または1.1以降の何れか。

【0 0 3 3】

上の段落に記載されるとおり、式Yの化合物および式Iの化合物の末端基は、構造

【化 2 2】



を有する、場合により不飽和であるアルキル基である。この基は、それ故にイソブチル基、1-イソブチル基または2-イソブチル基であり得る。ある実施態様において、この基は完全に飽和されたイソブチル基である。このような実施態様において、この基の飽和は、アルケン、特に末端アルケンが空気酸化および/またはバイオコンジュゲーションを受けやすい可能性があるために、化学的安定性、不活性および生体適合性を増加させる

10

20

30

40

50

ため、特に有利である。

【 0 0 3 4 】

第二の態様において、本発明は、化合物 1 または 1.1 以降の何れかまたは化合物 2 または 2.1 以降の何れかまたは化合物 3 または 3.1 以降の何れかもしくはそれらの任意の塩またはそれらの任意の混合物を少なくとも一つの適当な溶媒、担体または添加物と組み合わせる、組成物(組成物 1)を提供する。この第二の態様のさらなる実施態様において、本発明は次の組成物を提供する。

1.1 化合物 1 または 1.1 以降の何れかまたは化合物 2 または 2.1 以降の何れかまたは化合物 3 または 3.1 以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、香料組成物。

10

1.2 化合物 1 または 1.1 以降の何れかまたは化合物 2 または 2.1 以降の何れかまたは化合物 3 または 3.1 以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、香水組成物。

1.3 化合物 1 または 1.1 以降の何れかまたは化合物 2 または 2.1 以降の何れかまたは化合物 3 または 3.1 以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、石鹸組成物。

1.4 化合物 1 または 1.1 以降の何れかまたは化合物 2 または 2.1 以降の何れかまたは化合物 3 または 3.1 以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、防虫組成物、例えば、蚊忌避組成物。

1.5 化合物 1 または 1.1 以降の何れかまたは化合物 2 または 2.1 以降の何れかまたは化合物 3 または 3.1 以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、殺虫組成物。

20

1.6 化合物 1 または 1.1 以降の何れかまたは化合物 2 または 2.1 以降の何れかまたは化合物 3 または 3.1 以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、洗浄組成物。

1.7 化合物 1 または 1.1 以降の何れかまたは化合物 2 または 2.1 以降の何れかまたは化合物 3 または 3.1 以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、家庭用洗浄組成物。

1.8 化合物 1 または 1.1 以降の何れかまたは化合物 2 または 2.1 以降の何れかまたは化合物 3 または 3.1 以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、消臭組成物。

30

1.9 化合物 1 または 1.1 以降の何れかまたは化合物 2 または 2.1 以降の何れかまたは化合物 3 または 3.1 以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、ルームスプレー組成物。

1.10 化合物 1 または 1.1 以降の何れかまたは化合物 2 または 2.1 以降の何れかまたは化合物 3 または 3.1 以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、ポマンダー組成物。

1.11 化合物 1 または 1.1 以降の何れかまたは化合物 2 または 2.1 以降の何れかまたは化合物 3 または 3.1 以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、キャンドル組成物。

40

1.12 組成物がさらにパラフィン蠟および/または蜜蠟基剤を含む、組成物 1.11。

1.13 組成物が、適当なそこに包埋された芯と共にパラフィン蠟および/または蜜蠟基剤に分散された化合物 1 または 1.1 以降の何れかまたは化合物 2 または 2.1 以降の何れかまたは化合物 3 または 3.1 以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物からなる、組成物 1.12。

1.14 化合物 1 または 1.1 以降の何れかまたは化合物 2 または 2.1 以降の何れかまたは化合物 3 または 3.1 以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、化粧用組成物。

1.15 化合物 1 または 1.1 以降の何れかまたは化合物 2 または 2.1 以降の何れかまたは化合物 3 または 3.1 以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、化

50

粧水組成物。

1.16 化合物1または1.1以降の何れかまたは化合物2または2.1以降の何れかまたは化合物3または3.1以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、ブレおよびアフターシェーブローション組成物。

1.17 化合物1または1.1以降の何れかまたは化合物2または2.1以降の何れかまたは化合物3または3.1以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、タルカムパウダー組成物。

1.18 化合物1または1.1以降の何れかまたは化合物2または2.1以降の何れかまたは化合物3または3.1以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、ヘアケア製品組成物。

1.19 化合物1または1.1以降の何れかまたは化合物2または2.1以降の何れかまたは化合物3または3.1以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、ボディデオドラント組成物。

1.20 化合物1または1.1以降の何れかまたは化合物2または2.1以降の何れかまたは化合物3または3.1以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、制汗組成物。

1.21 化合物1または1.1以降の何れかまたは化合物2または2.1以降の何れかまたは化合物3または3.1以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、シャンプー組成物。

1.22 化合物1または1.1以降の何れかまたは化合物2または2.1以降の何れかまたは化合物3または3.1以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、ペトリター組成物。

1.23 化合物1または1.1以降の何れかまたは化合物2または2.1以降の何れかまたは化合物3または3.1以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む局所適用スキンケア組成物であって、所望によりここで、スキンケア適用が皮膚コンディショニング剤；皮膚浸透促進剤；皮膚保護剤；皮膚無痛化剤；皮膚治療剤；紫外線吸収剤または散乱剤；捕捉剤；抗アクネ剤；抗アンドロゲン；脱毛剤；角質溶解剤／落屑剤／スクラブ剤、例えばサリチル酸；パンテノール保湿剤、例えばD-パンテノール；可溶性またはコロイド状可溶性保湿剤、例えばヒアルロン酸およびデンプングラフトナトリウムポリアクリレート；および日焼け止め剤から選択され得る、組成物。

1.24 スキンケア適用が皮膚保護剤である、組成物1.23。

1.25 スキンケア適用が皮膚無痛化剤である、組成物1.23。

1.26 スキンケア適用が日焼け止め剤である、組成物1.23。

1.27 化合物1または1.1以降の何れかまたは化合物2または2.1以降の何れかまたは化合物3または3.1以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、ペンキまたは塗料組成物。

1.28 化合物1または1.1以降の何れかまたは化合物2または2.1以降の何れかまたは化合物3または3.1以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、潤滑組成物。

1.29 化合物1または1.1以降の何れかまたは化合物2または2.1以降の何れかまたは化合物3または3.1以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、プラスチック組成物。

1.30 化合物1または1.1以降の何れかまたは化合物2または2.1以降の何れかまたは化合物3または3.1以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、消泡組成物。

1.31 化合物1または1.1以降の何れかまたは化合物2または2.1以降の何れかまたは化合物3または3.1以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、作動液組成物。

1.32 化合物1または1.1以降の何れかまたは化合物2または2.1以降の何れかまたは化合物3または3.1以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、抗

10

20

30

40

50

菌組成物。

1.33 化合物 1 または 1.1 以降の何れかまたは化合物 2 または 2.1 以降の何れかまたは化合物 3 または 3.1 以降の何れかを含む作物保護製剤であって、例えば、該化合物が作物保護製剤におけるアジュバントである、組成物。

1.34 化合物 1 または 1.1 以降の何れかまたは化合物 2 または 2.1 以降の何れかまたは化合物 3 または 3.1 以降の何れかを含む、原油増進回収、水圧破碎および/または他の油田用途のための製剤であって、例えば、該化合物が該製剤における潤滑剤または溶媒である、製剤。

1.35 任意の前記組成物を含み、該組成物が発熱体を含むレセプタクルに貯蔵または収容される製品であって、発熱体の作動が組成物の加熱、化合物の熱分解および揮発性物質の放出をもたらす、製品。

10

1.36 化合物 1 または 1.1 以降の何れかまたは化合物 2 または 2.1 以降の何れかまたは化合物 3 または 3.1 以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含み、該化合物が香気保持剤、香料定着剤または香料担持剤であるとして使用される、香料または香水組成物。

1.37 化合物 1 または 1.1 以降の何れかまたは化合物 2 または 2.1 以降の何れかまたは化合物 3 または 3.1 以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む化粧用組成物であって、該化合物がシリコンの代替品および/またはホワイトオイルの代替品として使用される、組成物。

1.38 化合物 1 または 1.1 以降の何れかまたは化合物 2 または 2.1 以降の何れかまたは化合物 3 または 3.1 以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、マニキュア組成物。

20

1.39 化合物 1 または 1.1 以降の何れかまたは化合物 2 または 2.1 以降の何れかまたは化合物 3 または 3.1 以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、筆記用インクまたは印刷用インク組成物。

1.40 1 以上の天然または合成樹脂と混合して化合物 1 または 1.1 以降の何れかまたは化合物 2 または 2.1 以降の何れかまたは化合物 3 または 3.1 以降の何れかもしくはその塩またはそれらの任意の混合物を含む、粘着性組成物。

【0035】

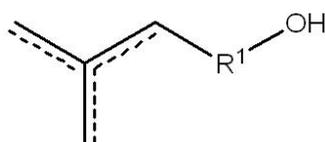
他の実施態様において、本発明は、組成物 1 または 1.1 ~ 1.40 の何れかに使用するための、化合物 1 または 1.1 ~ 1.43 の何れかまたは化合物 2 または 2.1 ~ 2.27 の何れかまたは化合物 3 または 3.1 ~ 3.15 の何れかを提供する。

30

【0036】

第三の態様において、本発明は化合物 1 または 1.1 以降の何れか(式中、 R^2 は H である)またはその塩を製造する方法(方法 1)を提供し、ここで、該方法は、(1)リアクターに式 A :

【化 23】



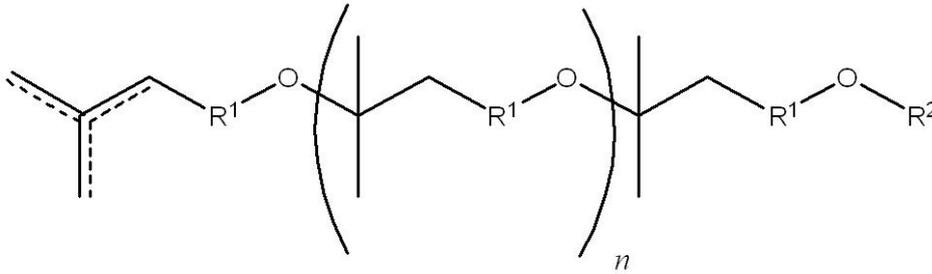
40

[式中、 R^1 は場合により置換されている $C_1 - C_{12}$ アルキル(例えば、場合によりさらに $C_1 - C_{12}$ アルキルまたはアリールで置換されている $C_1 - C_{12}$ アルキル)である。] の化合物を導入し;そして

(2)該化合物を固体イオン交換樹脂に曝し、それにより式 A の化合物の重合化を誘発して、式 I :

50

【化 2 4】



〔式中、 R^1 は場合により置換されている $C_1 - C_{12}$ アルキル(例えば、場合によりさらに $C_1 - C_{12}$ アルキルまたはアリールで置換されている $C_1 - C_{12}$ アルキル)であり；そしてここで、 R^2 はHおよび n は0～20の整数である。〕

で表される化合物1を製造し；そして

(3)化合物1、例えば、 n が一定範囲内で変わる、例えば、 n は0～5もしくは5～10もしくは10～15もしくは15～20であるまたは n は0～20の範囲の任意の特定の整数値を有する関連化合物1の群を(例えば、蒸留により)単離および/または精製する工程を含む。

【0037】

第三の態様のさらなる実施態様において、本発明は次のものを提供する。

1.1 重合化が高温で(例えば、30～120)でイオン交換樹脂上で起こる、方法1。

1.2 重合化が40～90でイオン交換樹脂上で起こる、方法1.1。

1.3 重合化が約50でイオン交換樹脂上で起こる、方法1.2。

1.4 固体交換樹脂が樹脂結合酸触媒、例えば、カルボン酸またはスルホン酸部分で官能化された樹脂である、方法1または1.1～1.4の何れか。

1.5 重合化がバッチリアクターで起こる、前記方法の何れかの方法。

1.6 重合化が連続式充填床型リアクターで起こる、前記方法の何れかの方法。

1.7 式Aのモノマーが酸触媒により重合化され、続いてあらゆる非重合モノマーが蒸留および再生利用される、前記方法の何れかの方法。

1.8 樹脂結合酸触媒がSilicycleプロパンスルホン酸、モンモリロン石またはアンバーリスト(登録商標)(例えば、巨大網状もしくは多孔性樹脂またはスルホン酸もしくはカルボン酸基に共有結合したシリカ)から選択される、前記方法の何れかの方法。

1.9 触媒がアンバーリスト(登録商標)である、1.7の方法。

1.10 化合物1が分別蒸留により精製される、前記方法の何れかの方法。

1.11 化合物1が化合物1.8またはその任意の実施態様である、前記方法の何れかの方法。

1.12 式Iの化合物1(式中、 R^2 がHである)と、 R^2 をアルキルエステルまたはアリールエステル部分に変換するのに適する反応材(例えば、化合物1.13～1.20またはその実施態様の何れかを製造するため)を、所望により塩基または触媒の非存在下および所望により連続的条件下、反応させることをさらに含み、例えば、該アルキルエステルの R^2 がメチルであり、反応が適当な反応材としてケテンを使用するまたは、該アルキルエステルの R^2 がメチルであり、反応が適当な反応材として酢酸無水物を使用する工程をさらに含む、前記方法の何れかの方法。

1.13 エステル化が官能化エステルを使用するアルカリエステル交換反応である、方法1.12。

1.14 式Iの化合物1(式中、 R^2 がHである)と式IIの化合物2を形成させるのに適する反応材を反応させる工程をさらに含む、方法1または1.1～1.11の何れか。

1.15 エステル化が官能化ジエステルを使用するアルカリエステル交換反応である、方法1.14。

1.16 式Iの化合物1(式中、 R^2 がHである)と、 R^2 をアルキルエーテルまたはアリー

10

20

30

40

50

ルエーテル部分に変換するのに適する反応材(例えば、化合物 1.9 ~ 1.12 またはその実施態様の何れかを製造するための)を反応させる工程をさらに含む、方法 1 または 1.1 ~ 1.11 の何れか。

1.17 エーテル化が適当なアルキルハライドおよび塩基を使用するウィリアムソンタイプエーテル化反応である、方法 1.16。

1.18 R^1 が場合により置換されている直鎖 $C_1 - C_{12}$ アルキルまたは場合により置換されている分岐 $C_3 - C_{12}$ アルキルである、任意の前記方法。

1.19 R^1 が非置換直鎖 $C_1 - C_{12}$ アルキルまたは分岐 $C_3 - C_{12}$ アルキルである、方法 1 または 1.1 ~ 1.17 の何れか。

1.20 R^1 が非置換直鎖 $C_1 - C_{12}$ アルキルである、方法 1 または 1.1 ~ 1.17 の何れか。

1.21 R^1 が非置換分岐 $C_3 - C_{12}$ アルキルである、方法 1 または 1.1 ~ 1.17 の何れか。

1.22 R^1 が CH_2 である、方法 1 または 1.1 ~ 1.17 の何れか。

1.23 R^1 が非置換分岐または直鎖 C_6 アルキルである、方法 1 または 1.1 ~ 1.17 の何れか。

1.24 R^1 が $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$ である、方法 1 または 1.1 ~ 1.17 の何れか。

1.25 方法がまた化合物 3 または 3.1 以降の何れかもしくはその塩を産生する、方法 1 または 1.1 以降の何れか。

1.26 方法が式 I の化合物の末端 1 - イソブテニルまたは 2 - イソブテニル基を還元して、末端イソブチル基を有する式 I の化合物を産生する工程をさらに含む、方法 1 または 1.1 以降の何れか。

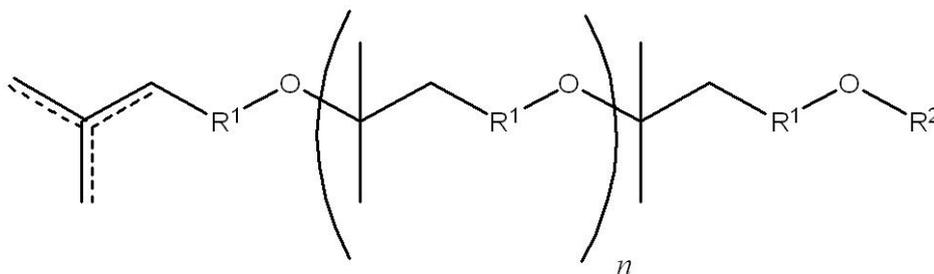
1.27 該還元が、所望により加圧下(例えば、15 ~ 1000 psi または 30 ~ 500 psi、50 ~ 500 psi、100 ~ 500 psi、200 ~ 500 psi、250 ~ 500 psi、300 ~ 500 psi、350 ~ 450 psi または約 400 psi)、遷移金属触媒(例えば、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムまたはニッケル)での水素化を含む、方法 1.26。

1.28 還元がアルコール溶媒(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*s*-ブタノール、*t*-ブタノールまたはこれらの混合物)を含む、方法 1.27。

【0038】

方法 1 または 1.1 ~ 1.28 の何れかの特定の態様において、適宜、本発明は、さらに式 I

【化 25】



[式中、 R^1 は場合により置換されている $C_1 - C_{12}$ アルキル(例えば、場合によりさらに $C_1 - C_{12}$ アルキルまたはアリールで置換されている $C_1 - C_{12}$ アルキル)であり；そして、 R^2 は $(C=O)C_{1-4}$ アルキル(例えば、メチル)であり、 n は 0 ~ 20 の整数である。]

のエステル化合物 1A を製造する方法(方法 3)を提供し；

ここで、方法は、式 I のアルコール化合物 1 (式中、 R^2 は H である)と式 $R^2O(C=O)OR^2$ のアルキル無水物(式中、 R^2 は $(C=O)C_{1-4}$ アルキル(例えば、メチル)である)を反応させることを含み、該反応は塩基または触媒の非存在下、連続流条件下(例えば、連続

流リアクター中で)行われる。

【0039】

方法3のこの態様のさらなる実施態様において、本発明はまた次のものを提供する。

3.1 R^2 がメチルエチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 s -ブチル、イソブチルまたは t -ブチルから選択される、方法3。

3.2 R^2 がメチルまたはエチル、例えば、メチルである、方法3または3.1。

3.3 n が0 ~ 15、例えば、 n が0 ~ 10または1 ~ 4または3 ~ 6または約2である、方法3または3.1 ~ 3.2の何れか。

3.4 反応温度が50 ~ 200、例えば、75 ~ 150 または100 ~ 120 である、方法3または3.1 ~ 3.3の何れか。

3.5 フローリアクターからの反応産物が収率を改善するために少なくとも1回、例えば、1 ~ 5回、例えば、約5回リアクターを通して再生利用される、方法3または3.1 ~ 3.4の何れか。

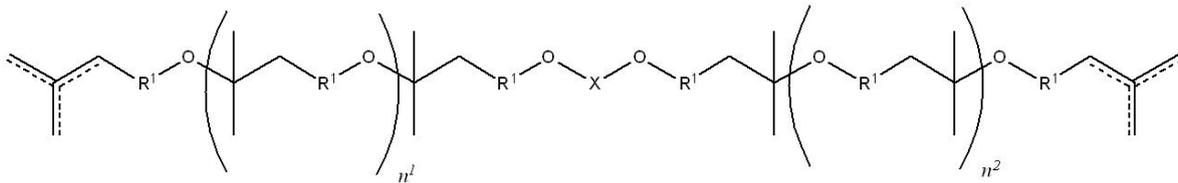
【0040】

さらに他の態様において、例えば、方法1以降により產生される化合物1以降を、モノおよびポリエーテルの分子量を倍以上とする利点を有するさらなる修飾に付し得る。この態様において、方法1以降により製造されたエーテルは、ジ酸またはさらにより好ましくはジエステルのエステル交換反応を経る処理に付される。表1に示されるとおり、エーテルを、伸長および修飾されたポリマーを產生するために、ジ酸の各側をエステル化され得る。

【0041】

それ故に、第四の態様において、本発明は、化合物1のポリマーの誘導体である、式II

【化26】



〔式中、 R^1 は場合により置換されている $C_1 - C_{12}$ アルキル(例えば、場合によりさらに $C_1 - C_{12}$ アルキルまたはアリールで置換されている $C_1 - C_{12}$ アルキル)であり；

n^1 および n^2 は各々独立して0 ~ 20の整数であり；そして

X は式 - $C(O) - R^3 - C(O) -$ のジアシル部分であり、ここで、 R^3 は場合により置換されている $C_1 - C_{22}$ アルキル、場合により置換されている $C_2 - C_{22}$ アルケニルまたは場合により置換されているアリールである。〕

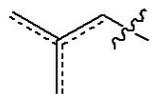
で表されるエーテルおよびポリエーテルジエステル化合物(化合物2)またはその塩を提供する。

【化27】



は任意の二重結合(すなわち単結合または二重結合)を表し、故に末端基

【化28】



は、3つの示す任意の存在する結合(すなわち、二重結合)の一つを有しても、または全ての任意の結合が存在しなくてもよい(すなわち、全単結合)ことは理解される。

【0042】

第四の態様のさらなる実施態様において、本発明は次の何れかを提供する。

10

20

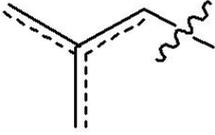
30

40

50

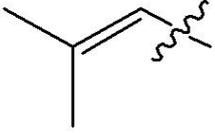
- 2.1 R^1 が場合により置換されている直鎖 $C_1 - C_{12}$ アルキルまたは場合により置換されている分岐 $C_1 - C_{12}$ アルキルである、化合物 2。
- 2.2 R^1 が非置換直鎖 $C_1 - C_{12}$ アルキルまたは分岐 $C_3 - C_{12}$ アルキルである、化合物 2。
- 2.3 R^1 が非置換直鎖 $C_1 - C_{12}$ アルキルである、化合物 2。
- 2.4 R^1 が非置換分岐 $C_3 - C_{12}$ アルキルである、化合物 2。
- 2.5 R^1 が CH_2 である、化合物 2。
- 2.6 R^1 が非置換分岐または直鎖 C_6 アルキルである、化合物 2。
- 2.7 R^1 が $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$ である、化合物 2。
- 2.8 R^3 が非置換 C_{1-22} アルキル、例えば、直鎖非置換 C_{1-22} アルキルまたは分岐非置換 C_{1-22} アルキルである、化合物 2 または 2.1 ~ 2.7 の何れか。 10
- 2.9 R^3 が非置換 C_{1-16} アルキル、例えば、直鎖非置換 C_{1-16} アルキルまたは分岐非置換 C_{1-16} アルキルである、化合物 2 または 2.1 ~ 2.7 の何れか。
- 2.10 R^3 が非置換 C_{1-10} アルキル、例えば、直鎖非置換 C_{1-10} アルキルまたは分岐非置換 C_{1-10} アルキルである、化合物 2 または 2.1 ~ 2.7 の何れか。
- 2.11 R^3 が非置換 C_{1-6} アルキル、例えば、直鎖非置換 C_{1-6} アルキルまたは分岐非置換 C_{1-6} アルキルである、化合物 2 または 2.1 ~ 2.7 の何れか。
- 2.12 R^3 がメチレン ($-CH_2-$)、エチレン ($-CH_2CH_2-$)、プロピレン ($-CH_2CH_2CH_2-$ または $-CH_2CH(CH_3)-$)、ブチレン (例えば、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ または $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ または $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$) から選択される、化合物 2 または 2.1 ~ 2.7 の何れか。 20
- 2.13 R^3 が非置換 C_{2-22} アルケニル、例えば、直鎖非置換 C_{2-22} アルケニルまたは分岐非置換 C_{2-22} アルケニルであり、所望により該アルケニルの何れも単不飽和である、化合物 2 または 2.1 ~ 2.7 の何れか。
- 2.14 R^3 が非置換 C_{2-16} アルケニル、例えば、直鎖非置換 C_{2-16} アルケニルまたは分岐非置換 C_{2-16} アルケニルであり、所望により該アルケニルの何れも単不飽和である、化合物 2 または 2.1 ~ 2.7 の何れか。
- 2.15 R^3 が非置換 C_{2-10} アルケニル、例えば、直鎖非置換 C_{2-10} アルケニルまたは分岐非置換 C_{2-10} アルケニルであり、所望により該アルケニルの何れも単不飽和である、化合物 2 または 2.1 ~ 2.7 の何れか。 30
- 2.16 R^3 が非置換 C_{2-6} アルケニル、例えば、直鎖非置換 C_{2-6} アルケニルまたは分岐非置換 C_{2-6} アルケニルであり、所望により該アルケニルの何れも単不飽和である、化合物 2 または 2.1 ~ 2.7 の何れか。
- 2.17 R^3 がエチレン ($-CH=CH-$)、プロピレン ($-CH=CHCH_2-$ または $-CH_2C(=CH_2)-$)、ブチレン (例えば、 $-CH=CHCH_2CH_2-$ または $-CH_2CH=CHCH_2-$ または $-CH_2CH(=CH_2)CH_2-$) から選択される、化合物 2 または 2.1 ~ 2.7 の何れか。
- 2.18 R^3 がアリール、例えば、置換または非置換フェニルである、化合物 2 または 2.1 ~ 2.7 の何れか。
- 2.19 n^1 および / または n^2 が 1 である、化合物 2 または 2.1 以降の何れか。 40
- 2.20 n^1 および / または n^2 が 1 を超える (例えば、2 ~ 20 である)、化合物 2 または 2.1 以降の何れか。
- 2.21 n^1 および / または n^2 が 2 である、化合物 2 または 2.1 以降の何れか。
- 2.22 n^1 および / または n^2 が 1、2、3、4、5、6、7、8、9 または 10 である、化合物 2 または 2.1 以降の何れか。
- 2.23 n^1 および / または n^2 が 2 または 3 である、化合物 2 または 2.1 以降の何れか。
- 2.24 n^1 および n^2 が同じ整数である、化合物 2 または 2.1 以降の何れか。
- 2.25 末端基

【化 2 9】



が

【化 3 0】

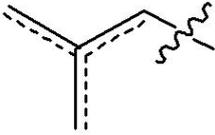


10

である、化合物 2 または 2.1 以降の何れか。

2.26 末端基

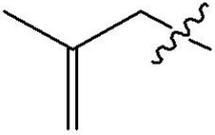
【化 3 1】



20

が

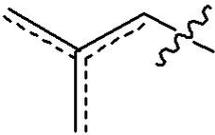
【化 3 2】



である、化合物 2 または 2.1 以降の何れか。

2.27 末端基

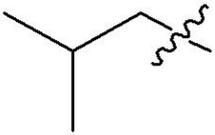
【化 3 3】



30

が

【化 3 4】



40

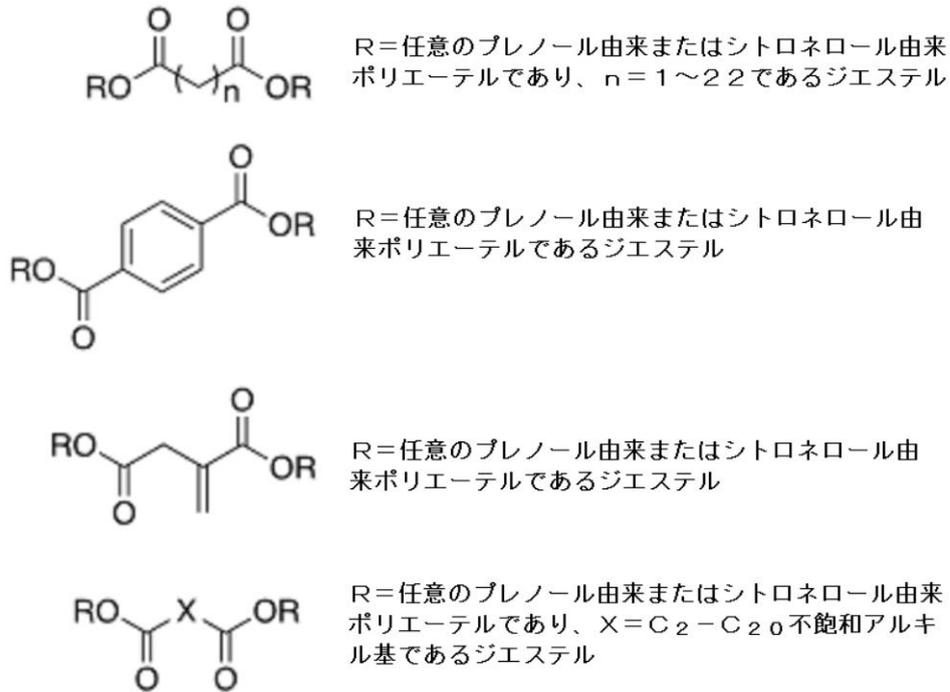
である、化合物 2 または 2.1 以降の何れか。

【0043】

ある実施態様において、化合物 2 を表 1 に示すように記載し得る。

【表 1】

表 1. シトロネロールおよびプレノール由来オリゴマーから形成されたジエステルの例

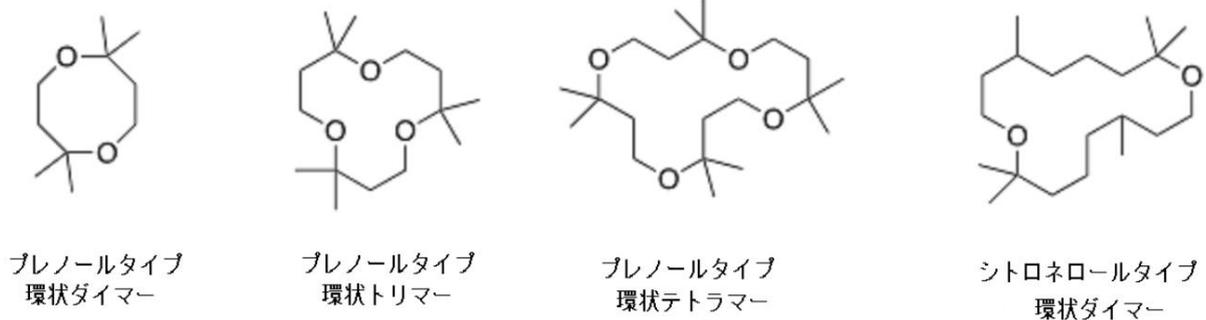


【0044】

第五の態様において、例えば、方法 1 以降により産生される化合物 1 以降は、それらの各重合化反応中に環状分子を形成でき、ここで、形成される環状分子は、有用なキレート化、潤滑性および皮膚軟化作用を有する可能性がある。ある実施態様において、これら化合物を蒸留により単離できまたはそのまま使用できる。これらの分子の例を下の表 2 に示す。

【表 2】

表 2



【0045】

それ故に、第五の態様において、本発明は、式III

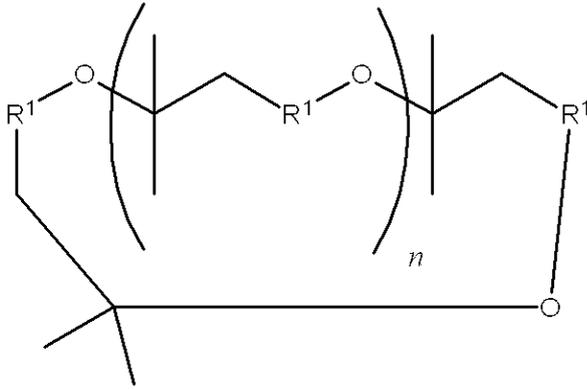
10

20

30

40

50



10

[式中、

R^1 は場合により置換されている $C_1 - C_{12}$ アルキル(例えば、場合によりさらに $C_1 - C_{12}$ アルキルまたはアリアルで置換されている $C_1 - C_{12}$ アルキル)であり； and n は 0 ~ 20 の整数である。]

の環状化合物(化合物 3)またはその塩を提供する。

【 0 0 4 6 】

第五の態様のさらなる実施態様において、本発明は、次の何れかを提供する。

3.1 R^1 が場合により置換されている直鎖 $C_1 - C_{12}$ アルキルまたは場合により置換されている分岐 $C_1 - C_{12}$ アルキルである、化合物 3。

20

3.2 R^1 が非置換直鎖 $C_1 - C_{12}$ アルキルまたは分岐 $C_3 - C_{12}$ アルキルである、化合物 3。

3.3 R^1 が非置換直鎖 $C_1 - C_{12}$ アルキルである、化合物 3。

3.4 R^1 が非置換分岐 $C_3 - C_{12}$ アルキルである、化合物 3。

3.5 R^1 が CH_2 である、化合物 3。

3.6 R^1 が非置換分岐または直鎖 C_6 アルキルである、化合物 3。

3.7 R^1 が $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$ である、化合物 3。

3.8 n が 0 ~ 10 である、化合物 3 または 3.1 以降の何れか。

3.9 n が 0 ~ 5 である、化合物 3 または 3.1 以降の何れか。

30

3.10 n が 0 である、化合物 3 または 3.1 以降の何れか。

3.11 n が 1 である、化合物 3 または 3.1 以降の何れか。

3.12 n が 2 である、化合物 3 または 3.1 以降の何れか。

3.13 n が 0、1、2、3 または 4 である、化合物 3 または 3.1 以降の何れか。

3.14 n が 0、1、2 または 3 である、化合物 3 または 3.1 以降の何れか。

3.15 n が 0、1 または 2 である、化合物 3 または 3.1 以降の何れか。

【 0 0 4 7 】

ある実施態様において、UV 吸収部分は、共役芳香族エステル、共役芳香族エーテルおよび共役オレフィンを含むが、これらに限定されない。具体例は、ケイ皮酸、ケイ皮酸誘導体、サリチル酸、サリチル酸誘導体、ジメチルアミノ安息香酸、パラ - アミノ安息香酸、安息香酸、3,3 - ジフェニルシアノアクリレート、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイルベンゾエートおよびメトキシケイ皮酸を含むが、これらに限定されない。

40

【 0 0 4 8 】

ある実施態様において、抗老化および/または抗酸化剤部分は、ヒアルロン酸、アスコルビン酸、アゼライン酸、カルノシン、グリコール酸、ニコチン酸、フェノール酸、フェノールエーテル、ベンゾフェノン、スルファイト、スルホン、スルホン酸塩およびホスフェートを含むが、これらに限定されない。

【 0 0 4 9 】

ある実施態様において、疎水性部分は、アセテート、プロピオネート、直鎖または分枝鎖脂肪酸、直鎖または分枝鎖アルキル鎖、有機シリコン、フルオロアルカンおよびグラ

50

フェン誘導体を含む。親水性部分は、スルホン酸塩、エトキシレート、ポリグリセロール、ポリプロピレングリコール、炭水化物およびカルボン酸ならびに他のポリオールを含む。

【0050】

例えば、方法1以降により製造される、化合物1以降、例えば、シトロネロールおよびプレノールポリエテルを、他の生物学的活性分子、例えば抗菌化合物、医薬化合物、皮膚治療化合物およびセンシエント(sensient)分子、例えば冷却剤、抗炎症剤および/または加温剤と結合(例えば、エステル化またはエーテル化)もできる。

【0051】

例えば、方法1以降で製造される化合物1以降、化合物2以降および化合物3以降を多くの用途のために使用できる。それらは化粧製剤、ペンキまたは塗装品、パーソナルケア製品、家庭用品、例えば、洗浄製品、電子機器、潤滑剤、プラスチック、消泡剤、原油およびガス増進回収(水圧破碎および他の油田用途を含む)、医薬用途、作物保護製剤および作動液に使用され得る。ここに開示する化合物は、これらの種々の用途で界面活性剤、ポリマー、シリコンおよび溶媒の代替品または代用品として適する。これらの物質、特に低分子量分子は、防虫剤としても有利に使用され得る。例えば、方法1以降の方法により製造される、例えば、化合物1以降、化合物2以降および化合物3以降を、殺虫剤、防虫剤および生理活性成分として使用または取り込ませ得る。ある実施態様において、例えば、方法1以降の方法により製造される、化合物1以降、化合物2以降および化合物3以降は、香気保持、香気定着または香料担体として；悪臭中和剤として；ペンキおよび塗装において；作物管理のためのアジュバントとして；化粧用成分として(例えば、シリコン代替品またはホワイトオイル代替品として)；マニキュア液において；筆記用または印刷用インクにおいて；樹脂または樹脂代替品として；防虫剤(例えば、蚊忌避剤)として；および日焼け止め製剤において特に有用であり得る。

【0052】

第六の態様において、本発明は、組成物(例えば、組成物1以降、例えば、香料組成物、香水、石鹼、防虫剤および殺虫剤、洗浄剤、家庭用洗浄剤、消臭剤、ルームスプレー、ポマンダー、キャンドル、化粧品、化粧水、プレおよびアフターシェーブローション、タルカムパウダー、ヘアケア製品、ボディデオドラント、制汗剤、シャンプー、スキンケア用途、医薬、抗菌、ペトリター、作物保護剤または油田、水圧破碎または原油増進回収用製剤)において、方法1以降により製造された、化合物1以降、化合物2以降および/または化合物3以降、例えば、式Iの化合物を使用する方法を提供する。

【0053】

それ故に、本発明は、組成物1または組成物1.1~1.40の何れかの製造において、化合物1または1.1~1.43の何れかまたは化合物2または2.1~2.27の何れかまたは化合物3または3.1~3.15の何れかまたはそれらの任意の組み合わせを使用する方法(方法2)を提供する。

【0054】

第六の態様のさらなる実施態様において、方法2は次の何れかを提供し得る。

2.1 化合物1~1.43(例えば、式Iのシトロネロールおよび/またはプレノールポリマー)または化合物2~2.27または化合物3~3.15の何れかが香料組成物において使用される、方法2の方法。

2.2 化合物1~1.43(例えば、式Iのシトロネロールおよび/またはプレノールポリマー)または化合物2~2.27または化合物3~3.15の何れかが香水において使用される、方法2の方法。

2.3 化合物1~1.43(例えば、式Iのシトロネロールおよび/またはプレノールポリマー)または化合物2~2.27または化合物3~3.15の何れかが石鹼において使用される、方法2の方法。

2.4 化合物1~1.43(例えば、式Iのシトロネロールおよび/またはプレノールポリマー)または化合物2~2.27または化合物3~3.15の何れかが防虫剤において使用される、方法2の方法。

10

20

30

40

50

2.5 化合物1～1.4.3(例えば、式Iのシトロネロールおよび/またはプレノールポリマー)または化合物2～2.2.7または化合物3～3.1.5の何れかが殺虫剤において使用される、方法2の方法。

2.6 化合物1～1.4.3(例えば、式Iのシトロネロールおよび/またはプレノールポリマー)または化合物2～2.2.7または化合物3～3.1.5の何れかが洗剤において使用される、方法2の方法。

2.7 化合物1～1.4.3(例えば、式Iのシトロネロールおよび/またはプレノールポリマー)または化合物2～2.2.7または化合物3～3.1.5の何れかが家庭用洗剤において使用される、方法2の方法。

2.8 化合物1～1.4.3(例えば、式Iのシトロネロールおよび/またはプレノールポリマー)または化合物2～2.2.7または化合物3～3.1.5の何れかが消臭剤において使用される、方法2の方法。

10

2.9 化合物1～1.4.3(例えば、式Iのシトロネロールおよび/またはプレノールポリマー)または化合物2～2.2.7または化合物3～3.1.5の何れかがルームスプレーにおいて使用される、方法2の方法。

2.10 化合物1～1.4.3(例えば、式Iのシトロネロールおよび/またはプレノールポリマー)または化合物2～2.2.7または化合物3～3.1.5の何れかがボマングーにおいて使用される、方法2の方法。

2.11 化合物1～1.4.3(例えば、式Iのシトロネロールおよび/またはプレノールポリマー)または化合物2～2.2.7または化合物3～3.1.5の何れかがキャンドルにおいて使用される、方法2の方法。

20

2.12 化合物1～1.4.3(例えば、式Iのシトロネロールおよび/またはプレノールポリマー)または化合物2～2.2.7または化合物3～3.1.5の何れかが化粧品において使用される、方法2の方法。

2.13 化合物1～1.4.3(例えば、式Iのシトロネロールおよび/またはプレノールポリマー)または化合物2～2.2.7または化合物3～3.1.5の何れかが化粧水において使用される、方法2の方法。

2.14 化合物1～1.4.3(例えば、式Iのシトロネロールおよび/またはプレノールポリマー)または化合物2～2.2.7または化合物3～3.1.5の何れかがプレおよびアフターシェーブローションにおいて使用される、方法2の方法。

30

2.15 化合物1～1.4.3(例えば、式Iのシトロネロールおよび/またはプレノールポリマー)または化合物2～2.2.7または化合物3～3.1.5の何れかがタルカムパウダーにおいて使用される、方法2の方法。

2.16 化合物1～1.4.3(例えば、式Iのシトロネロールおよび/またはプレノールポリマー)または化合物2～2.2.7または化合物3～3.1.5の何れかがヘアケア製品において使用される、方法2の方法。

2.17 化合物1～1.4.3(例えば、式Iのシトロネロールおよび/またはプレノールポリマー)または化合物2～2.2.7または化合物3～3.1.5の何れかがボディデオドラントにおいて使用される、方法2の方法。

2.18 化合物1～1.4.3(例えば、式Iのシトロネロールおよび/またはプレノールポリマー)または化合物2～2.2.7または化合物3～3.1.5の何れかが制汗剤において使用される、方法2の方法。

40

2.19 化合物1～1.4.3(例えば、式Iのシトロネロールおよび/またはプレノールポリマー)または化合物2～2.2.7または化合物3～3.1.5の何れかがシャンプーにおいて使用される、方法2の方法。

2.20 化合物1～1.4.3(例えば、式Iのシトロネロールおよび/またはプレノールポリマー)または化合物2～2.2.7または化合物3～3.1.5の何れかがペトリターにおいて使用される、方法2の方法。

2.21 化合物1～1.4.3(例えば、方法1以降により製造された式Iのシトロネロールおよび/またはプレノールポリマー)または化合物2～2.2.7または化合物3～3.1.5の何

50

れかが、スキンケア適用において局所的提供され使用され、ここで、スキンケア適用が皮膚コンディショニング剤；皮膚浸透促進剤；皮膚保護剤；皮膚無痛化剤；皮膚治療剤；紫外線吸収剤または散乱剤；捕捉剤；抗アクネ剤；抗アンドロゲン；脱毛剤；角質溶解剤／落屑剤／スクラブ剤、例えばサリチル酸；パンテノール保湿剤、例えばD-パンテノール；可溶性またはコロイド状可溶性保湿剤、例えばヒアルロン酸およびデンプングラフトナトリウムポリアクリレート；および日焼け止め剤から選択され得る、方法2の方法。

2.22 スキンケア適用が皮膚保護剤である、方法2.21の方法。

2.23 スキンケア適用が皮膚無痛化剤である、方法2.21の方法。

2.24 スキンケア適用が日焼け止め剤である、方法2.21の方法。

2.25 化合物1～1.43(例えば、式Iのシトロネロールおよび／またはプレノールポリマー)または化合物2～2.27または化合物3～3.15の何れかがペンキまたは塗料において使用される、方法2の方法。

10

2.26 化合物1～1.43(例えば、式Iのシトロネロールおよび／またはプレノールポリマー)または化合物2～2.27または化合物3～3.15の何れかが潤滑剤において使用される、方法2の方法。

2.27 化合物1～1.43(例えば、式Iのシトロネロールおよび／またはプレノールポリマー)または化合物2～2.27または化合物3～3.15の何れかがプラスチックにおいて使用される、方法2の方法。

2.28 化合物1～1.43(例えば、式Iのシトロネロールおよび／またはプレノールポリマー)または化合物2～2.27または化合物3～3.15の何れかが医薬において使用される、方法2の方法。

20

2.29 化合物1～1.43(例えば、式Iのシトロネロールおよび／またはプレノールポリマー)または化合物2～2.27または化合物3～3.15の何れかが作物保護剤として使用され、例えば、ここで、該化合物が作物保護剤におけるアジュバントである、方法2の方法。

2.30 化合物1～1.43(例えば、式Iのシトロネロールおよび／またはプレノールポリマー)または化合物2～2.27または化合物3～3.15の何れかが原油増進回収、水圧破碎および／または他の油田用途のための製剤において使用され、例えば、ここで、該化合物が該製剤における潤滑剤または溶媒である、方法2の方法。

2.31 化合物1～1.43(例えば、式Iのシトロネロールおよび／またはプレノールポリマー)または化合物2～2.27または化合物3～3.15の何れかが(例えば、香料組成物または香水組成物における)香気保持剤、香料定着剤または香料担持剤として使用される、方法2の方法。

30

2.32 化合物1～1.43(例えば、式Iのシトロネロールおよび／またはプレノールポリマー)または化合物2～2.27または化合物3～3.15の何れかが(例えば、化粧用組成物における)シリコン代替品および／またはホワイトオイル代替品として使用される、方法2の方法。

2.33 化合物1～1.43(例えば、式Iのシトロネロールおよび／またはプレノールポリマー)または化合物2～2.27または化合物3～3.15の何れかがマニキュア液組成物において使用される、方法2の方法。

40

2.34 化合物1～1.43(例えば、式Iのシトロネロールおよび／またはプレノールポリマー)または化合物2～2.27または化合物3～3.15の何れかが筆記用インクまたは印刷用インク組成物において使用される、方法2の方法。

2.35 化合物1～1.43(例えば、式Iのシトロネロールおよび／またはプレノールポリマー)または化合物2～2.27または化合物3～3.15の何れかが粘着性組成物(例えば、1以上の天然または合成樹脂と混合して)において使用される、方法2の方法。

2.36 化合物1～1.43(例えば、式Iのシトロネロールおよび／またはプレノールポリマー)または化合物2～2.27または化合物3～3.15の何れかが(例えば、香料、香水、制汗剤、デオドラントまたは他のパーソナルケア組成物における)悪臭中和剤として使用される、方法2の方法。

50

【 0 0 5 5 】

さらなる態様において、化合物 1 ~ 1.43 (例えば、式 I のシトロネロールおよび / またはプレノールポリマー) の何れかを原油およびガス増進回収方法において使用し得る。

【 0 0 5 6 】

ここに記載するこれらの物質のさらなる利点は、それらが完全に生分解性および生体適合性であると予測されることである。

【 0 0 5 7 】

これらのポリエーテルの一連の評価の間、シトロネロールタイプポリマーでモノマーに戻る脱重合化が、約 180 で自然に起こることが驚くべきことに観察された。この熱脱重合化または同様の酵素および / または酸触媒脱重合化は、経時的に制御された態様でシトロネロールモノマーを供給するために使用するのに有利である。

10

【 0 0 5 8 】

ある態様において、熱脱重合を、制御放出でモノマーを空气中に供給するのに使用できる。ある態様において、本発明は、例えば、方法 1 以降により製造された、化合物 1 以降および / または化合物 2 以降の化合物の、例えば、臭気制御および / または蚊防除のために使用するキャンドルまたは熱ディスペンサー、有益な臭気を促進するために脱重合化モノマー成分が経時的に放出され得る低 pH 工業用洗浄剤および長期にわたり新鮮な香りをもたらすために経時的にポリマーを消化する酵素を使用する洗濯用洗剤における使用が企図される。

【 0 0 5 9 】

他の態様において、香料組成物は、例えば、方法 1 以降により製造される、化合物 1 以降および / または化合物 2 または 3 以降の化合物を含み、香料組成物は香水、石鹸、防虫剤および殺虫剤、洗浄剤、家庭用洗浄剤、消臭剤、ルームスプレー、ポマnder、キャンドル、化粧品、化粧水、プレおよびアフターシェーブローション、タルカムパウダー、ヘアケア製品、ボディデオドラント、制汗剤、シャンプー、コロソ、シャワージェル、ヘアスプレーおよびペトリターから選択される。

20

【 0 0 6 0 】

他の態様において、例えば、方法 1 以降により製造される、化合物 1 以降および / または化合物 2 または 3 以降の化合物は、抗真菌組成物において使用され得る。この態様において、抗真菌組成物は、例えば、方法 1 以降により製造された、化合物 1 以降および / または化合物 2 または 3 以降のポリエーテルおよび上記香料成分の存在下相乗効果を示す脂肪族または芳香族アルデヒド、脂肪族または芳香族アルコール、アセタールおよびエステルからなる群から選択される少なくとも一つのタイプの化合物を含み、それにより活性成分の量を減らし、各々単独で使用する場合における量より低用量を含ませることを可能とする。

30

【 0 0 6 1 】

他の態様において、例えば、方法 1 以降により製造される、化合物 1 以降および / または化合物 2 または 3 以降の化合物は、スキンケア適用における局所適用に使用され得る。例えば、スキンケア適用は、皮膚コンディショニング剤；皮膚浸透促進剤；皮膚保護剤；皮膚無痛化剤；皮膚治療剤；紫外線吸収剤または散乱剤；捕捉剤；抗アクネ剤；抗アンドロゲン剤；脱毛剤；角質溶解剤 / 落屑剤 / スクラブ剤、例えばサリチル酸剤；パンテノール保湿剤、例えば D - パンテノール；可溶性またはコロイド状可溶性保湿剤、例えばヒアルロン酸およびデンプングラフトナトリウムポリアクリレート；および日焼け止め剤から選択され得る。

40

【 0 0 6 2 】

他の態様において、例えば、方法 1 以降により製造された、化合物 1 以降および / または化合物 2 または 3 以降のモノおよび / またはポリエーテルを、送達系、例えば、上記芳香化合物の長期の一定放出が望まれる任意の香料送達系において使用し得る。例えば、ここに記載する香料送達系は、例えば、機能的香料、使用時日光に曝される物品またはその後日光に曝される他の物品に適用できる。

50

【 0 0 6 3 】

さらなる実施態様において、本発明は、例えば、本発明の送達系を伴う液体または固形の消臭剤を含む、送達系 4.0 を提供する。なおさらなる例は、窓および家庭用洗剤、万能洗剤ならびに家具用つや出し剤を送達する送達系を含む。そのような洗剤で洗浄されている表面。さらなる例において、送達系は洗剤を含み、衣類用柔軟剤も本発明の送達系に含まれてよく、衣類はこのような洗剤または柔軟剤で洗浄または処理される。

【 0 0 6 4 】

さらに他の態様において、例えば、方法 1 以降により製造される、化合物 1 以降および / または化合物 2 または 3 以降のモノおよび / またはポリエーテルを薬物送達系において使用し得る。ある実施態様において、送達系 4.0 は、次の送達系の何れかを含み得る。

4.1 化合物 1 ~ 3.6 (例えば、式 I のシトロネロールおよび / またはプレノールポリマー)、化合物 2 ~ 2.2.7 または化合物 3 ~ 3.1.5 の何れかの式 I の化合物もしくは任意のその塩またはそれらの混合物を含む、薬物送達系。

4.2 化合物 1 ~ 3.6 (例えば、式 I のシトロネロールおよび / またはプレノールポリマー)、化合物 2 ~ 2.2.7 または化合物 3 ~ 3.1.5 の何れかの式 I の化合物もしくは任意のその塩またはそれらの混合物を含む、香料送達系。

4.3 化合物 1 ~ 3.6 (例えば、式 I のシトロネロールおよび / またはプレノールポリマー)、化合物 2 ~ 2.2.7 または化合物 3 ~ 3.1.5 の何れかの式の化合物もしくは任意のその塩またはそれらの混合物を含む、洗剤送達系。

4.4 化合物 1 ~ 3.6 (例えば、式 I のシトロネロールおよび / またはプレノールポリマー)、化合物 2 ~ 2.2.7 または化合物 3 ~ 3.1.5 の何れかの式 I の化合物もしくは任意のその塩またはそれらの混合物を含む、家庭用洗剤送達系。

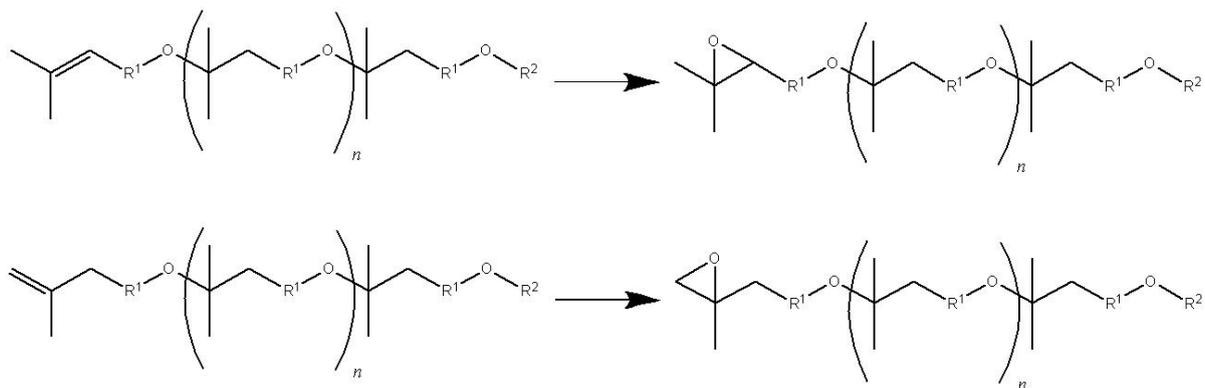
【 0 0 6 5 】

他の態様において、本発明は、さらにエポキシドを形成させるための、任意の式 Y の化合物、例えば任意の化合物 1 ~ 1.4.3 (例えば、式 I のシトロネロールおよび / またはプレノールポリマー) または化合物 2 ~ 2.2.7 の二重結合をエポキシ化する方法を提供する。このようなエポキシド誘導体は、任意の化合物 1 または 1.1 ~ 1.4.3 または化合物 2 または 2.1 ~ 2.2.7 についてここに開示する使用の何れかにおいて有用であり、方法 2 または 2.1 ~ 2.3.6 の何れかにより記載される任意の方法で使用され得る。このようなエポキシド誘導体はまた、それ自体任意の化合物 1 または 1.1 ~ 1.4.3 または化合物 2 または 2.1 ~ 2.2.7 についてここに開示する使用の何れかにおいて有用であり得て、方法 2 または 2.1 ~ 2.3.6 の何れかにより記載される任意の方法で使用され得るさらなる化合物の製造のための中間体として有用である。

【 0 0 6 6 】

例えば、この態様の実施態様において、本発明は、ここに上記する化合物 1 をエポキシ化し、エポキシド化合物 1 E を得る方法を提供する。

【 化 3 5 】

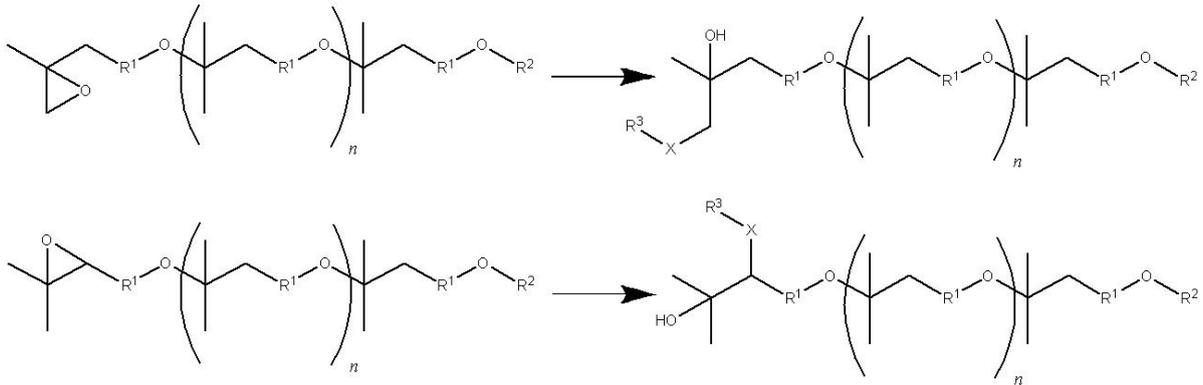


【 0 0 6 7 】

このようなエポキシドは、エーテル、アミンおよびエステルなどのポリマー誘導体を得

るための、例えば、エポキシド開環反応における中間体として有用であり得て、これは、任意の化合物 1 または 1.1 ~ 1.43 または化合物 2 または 2.1 ~ 2.27 についてここに開示する使用の何れかに有用であり得て、方法 2 または 2.1 ~ 2.36 の何れかにより記載される任意の方法で使用され得る。このような開環反応は、加水分解、アルコールシス、アミノシスおよびカルボキシレート開環を含むが、これらに限定されない。それ故に、例えば、このような開環反応は、次の生成物(またはその任意の二重結合付加位置異性体)を産生し得る。

【化 36】



10

〔式中、R¹ および R² は化合物 1 について定義したとおりであり、X は O、NH または NR³ および R³ は場合により置換されている C₁ - C₁₂ アルキルである。〕

20

【0068】

本発明の 1 以上の実施態様の詳細を、下記に示す。特に断らない限り、ここに記載する全ての技術的および科学的用語は、本発明が属する分野の当業者により共通して理解されるのと同じ意味を有する。矛盾がある場合、本明細書が支配する。

【0069】

特に断らない限り、ここで使用する専門用語は、特定の実施態様の説明の目的のみであり、限定する意図はないことが理解される。本明細書および続く特許請求の範囲において、下記定義を有すると定義されるいくつかの用語が参照される。

【0070】

ここで使用する単数表現は、文脈から明らかに異なることが示されない限り、複数を含む。それ故に、例えば、「反応材」の記載は、1 個の反応材だけでなく、2 個以上の異なる反応材の組み合わせまたは混合物も含み、「置換基」の記載は、単置換基と同様 2 以上の置換基を含むなどである。

30

【0071】

ここで使用する用語「例えば」、「など」または「含む」は、より一般的な主題をさらに明確化する例を導入する。これらの例は、本開示の理解を助けるためにのみ提供され、どんな方式でも限定を意図しない。さらに、ここで使用する用語「得る」、「任意」、「場合により」または「場合によりし得る」は、該記載が、その状況が起きる冷および起きない冷を含むように、その後に記載される状況が起きてても起きなくてもよいことを意味する。例えば、用語「所望により存在する」は、該当物が存在してもしなくてもよいことを意味し、故に、本記載は、該当物が存在する場合および該当物が存在しない場合を含む。

40

【0072】

ここで使用する用語「式を有する」または「構造を有する」は限定的であることを意図せず、用語「含む」が一般的に使用されるのと同じように使用される。

【0073】

本出願の一部式において、1 以上のキラル中心が、キラル炭素の隣に配置したアスタリスクにより特定される。他の式において、キラル中心は特定されないが、それにも関わらず、これらの式によりキラル異性体は包含される。

【0074】

50

本発明の一部化合物は互変異性形態で存在でき、これも本発明の範囲内に包含されることが意図される。

【0075】

「互変異性体」は、原子の配置により構造が顕著に違うが、平易かつ迅速な平衡で存在する化合物をいう。本発明の化合物は、異なる互変異性体として表記し得ることは理解される。化合物が互変異性形態を有するとき、全互変異性形態は本発明の範囲内であることが意図され、化合物の名称は如何なる互変異性形態も排除しないことも理解されるべきである。さらに、一つの互変異性体が記載され得るとしても、本発明は、本化合物の全互変異性体を含む。

【0076】

ここで使用する用語「塩」は、酸付加塩は、塩酸塩、臭化水素酸塩、リン酸塩、硫酸塩、重硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アリールスルホン酸塩、酢酸塩、安息香酸塩、クエン酸塩、マレイン酸塩、フマル酸塩、コハク酸塩、乳酸塩および酒石酸塩；アルカリ金属カチオン、例えば Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、アルカリ土類金属塩、例えば Mg^{2+} または Ca^{2+} または有機アミン塩または有機ホスホニウム塩を含み得る。

【0077】

ここで使用する用語「アルキル」は、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、オクチルなどの、1~22炭素原子を有するが、一般的に、必ずそうとは限らず、1~約12炭素原子を含む一価または二価の、分岐または非分岐飽和炭化水素基をいう。

【0078】

ここで使用する用語「アルケニル」は、エチレン、*n*-プロピレン、イソプロピレン、*n*-ブチレン、イソブチレン、*t*-ブチレン、オクチレンなどの、一般的にであるが、必ずそうとは限らず2~約12炭素原子および1~10炭素-炭素二重結合を含む、一価または二価、分岐または非分岐、不飽和炭化水素基をいう。

【0079】

ここで使用する用語「アルキニル」は、エチン、プロピン、ブチン、ペンチン、ヘキシン、ヘプチン、オクチンなどの、一般的にであるが、必ずそうとは限らず2~約12炭素原子および1~8炭素-炭素三重結合を含む、一価または二価、分岐または非分岐、不飽和炭化水素基をいう。

【0080】

ここで使用する用語「アリール」は、例えば、2つの縮合環および10炭素原子を有する芳香族炭化水素(すなわち、ナフタレン)を含む、5~6炭素原子の少なくとも一つの芳香環を含む、芳香族炭化水素部分をいう。

【0081】

「置換アルキル」、「置換アルケニル」、「置換アルキニル」などにおけるような「置換」は、該アルキル、アルケニル、アルキニルまたは他の部分において、炭素原子に結合した少なくとも一つの水素原子が1以上の非水素置換基、例えば、官能基に置き換えられていることを意味する。

【0082】

例えば、 $\text{C}_a \sim \text{C}_b$ 炭素原子のアルキル部分に言及して使用されるとき用語「分岐」および「直鎖」(または「非分岐」)は、アルキル部分を規定する炭素原子に適用される。例えば、 C_4 アルキル部分について、その分岐実施態様はイソブチルを含み、一方その非分岐実施態様は*n*-ブチルである。しかしながら、イソブチルはまた、 C_1 アルキル(メチル)で置換された直鎖 C_3 アルキル部分(プロピル)自体としても限定される。

【0083】

官能基の例は、ハロ、ヒドロキシル、スルフヒドリル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{24}$ アルコキシ、 $\text{C}_2 - \text{C}_{24}$ アルケニルオキシ、 $\text{C}_2 - \text{C}_{24}$ アルキニルオキシ、 $\text{C}_5 - \text{C}_{20}$ アリーロキシ、アシル($\text{C}_2 - \text{C}_{24}$ アルキルカルボニル(-CO-アルキル)および $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ アリールカルボニル(-CO-アリール)を含む)、アシルオキシ(-O-アシル)、 $\text{C}_2 - \text{C}_{24}$ アルコ

10

20

30

40

50

キシカルボニル(- (CO) - O - アルキル)、C₆ - C₂₀アリアルオキシカルボニル(- (CO) - O - アリアル)、ハロカルボニル(- CO) - X(ここで、Xはハロ)、C₂ - C₂₄アルキルカルボナト(- O - (CO) - O - アルキル)、C₆ - C₂₀アリアルカルボナト(- O - (CO) - O - アリアル)、カルボキシ(- COOH)、カルボキシラート(- COO⁻)、カルバモイル(- (CO) - NH₂)、単置換C₁ - C₂₄アルキルカルバモイル(- (CO) - NH(C₁ - C₂₄アルキル))、二置換アルキルカルバモイル(- (CO) - N(C₁ - C₂₄アルキル)₂)、単置換アリアルカルバモイル(- (CO) - NH - アリアル)、チオカルバモイル(- (CS) - NH₂)、カルボアミド(- NH - (CO) - NH₂)、シアノ(- C≡N)、イソシアノ(- N⁺≡C⁻)、シアナト(- O - C≡N)、イソシアナト(- O - N⁺≡C⁻)、イソチオシアナト(- S - C≡N)、アジド(- N=N⁺=N⁻)、ホルミル(- (CO) - H)、チオホルミル(- (CS) - H)、アミノ(- NH₂)、単および二(C₁ - C₂₄アルキル)置換アミノ、単および二(C₅ - C₂₀アリアル)置換アミノ、C₂ - C₂₄アルキルアミド(- NH - (CO) - アルキル)、C₅ - C₂₀アリアルアミド(- NH - (CO) - アリアル)、イミノ(- CR = NH(ここで、R = 水素、C₁ - C₂₄アルキル、C₅ - C₂₀アリアル、C₆ - C₂₀アルカリール、C₆ - C₂₀アラルキルなど))、アルキルイミノ(- CR = N(アルキル)(ここで、R = 水素、アルキル、アリアル、アルカリールなど))、アリアルイミノ(- CR = N(アリアル)(ここで、R = 水素、アルキル、アリアル、アルカリールなど))、ニトロ(- NO₂)、ニトロソ(- NO)、スルホ(- SO₂ - OH)、スルホナト(- SO₂ - O⁻)、C₁ - C₂₄アルキルスルファニル(- S - アルキル; 「アルキルチオ」とも称される)、アリアルスルファニル(- S - アリアル; 「アリアルチオ」をも称される)、C₁ - C₂₄アルキルスルフィニル(- (SO) - アルキル)、C₅ - C₂₀アリアルスルフィニル(- (SO) - アリアル)、C₁ - C₂₄アルキルスルホニル(- SO₂ - アルキル)、C₅ - C₂₀アリアルスルホニル(- SO₂ - アリアル)、ホスホノ(- P(O)(OH)₂)、ホスホナト(- P(O)(O⁻)₂)、ホスフィナト(- P(O)(O⁻))、ホスホ(- PO₂)、ホスフィノ(- PH₂)、単および二(C₁ - C₂₄アルキル)置換ホスフィノ、単および二(C₅ - C₂₀アリアル)置換ホスフィノ; およびヒドロカルビル部分、例えばC₁ - C₂₄アルキル(C₁ - C₁₈アルキルを含む、さらにC₁ - C₁₂アルキルを含むおよびさらにC₁ - C₆アルキルを含む)、C₂ - C₂₄アルケニル(C₂ - C₁₈アルケニルを含む、さらにC₂ - C₁₂アルケニルを含むおよびさらにC₂ - C₆アルケニルを含む)、C₂ - C₂₄アルキニル(C₂ - C₁₈アルキニルを含む、さらにC₂ - C₁₂アルキニルを含むおよびさらにC₂ - C₆アルキニルを含む)、C₅ - C₃₀アリアル(C₅ - C₂₀アリアルを含むおよびさらにC₅ - C₁₂アリアルを含む)およびC₆ - C₃₀アラルキル(C₆ - C₂₀アラルキルを含むおよびさらにC₆ - C₁₂アラルキルを含む)を含むが、これらに限定されない。さらに、上記官能基は、特定の基で可能ならば、さらに1以上のさらなる官能基または1以上のヒドロカルビル部分、例えば、上に具体的に挙げているもので置換されていてよい。例えば、アルキル基またはアルケニル基は分岐していてよい。例えば、「置換基」はアルキル基、例えば、メチル基である。

【0084】

ここで使用する用語「香料組成物」は、製品に所望の臭気を提供するために使用される、所望により、適当な溶媒に溶解されたまたは粉状基質と混合された、補助物質を含む、例えば、方法1以降および方法2以降のポリエーテル化合物を含む、香料成分の混合物を意味する。

【0085】

化合物1以降、方法1以降および方法2以降のポリエーテル化合物を、例えば、香水、石鹸、防虫剤および殺虫剤、洗浄剤、家庭用洗浄剤、消臭剤、ルームスプレー、ポマンダー、キャンドル、化粧品、化粧水、プレおよびアフターシェーブローション、タルカムパウダー、ヘアケア製品、ボディデオドラント、制汗剤、シャンプー、コロソ、シャワージェル、ヘアスプレーおよびペットリターと共に使用し得る。

【0086】

香料組成物の製造のために開示する化合物と組み合わせ使用し得る香料および成分および香料成分の混合物は、抽出物、動物製品および精油、アブソリュート、レジノイド、

10

20

30

40

50

樹脂およびコンクリートを含む天然産物ならびに飽和および不飽和の両者を含む、アルコール、アルデヒド、ケトン、エーテル、酸、エステル、アセタール、フェノール、エーテル、ラクトン、フラン、ケタール、ニトリル、酸および炭化水素を含むが、これらに限定されない化合物および脂肪族炭素環式およびヘテロ環式化合物ならびに動物製品を含む合成香料物質が、これらに限定されない。

【0087】

ここで使用する「シトロネロールポリマー」および「プレノールポリマー」は、シトロネロールおよびプレノールおよびポリマーの全誘導体および環状形態を含むことを意図する。

【0088】

本明細書において、化合物の構造式は、ある場合、便宜上特定の異性体しか記載していないが、本発明は、不斉炭素、立体異性体、互変異性体などに基づき、全異性体、例えば幾何異性体、光学異性体を含む。さらに、式により表される化合物で結晶多形が存在し得る。あらゆる結晶形態、結晶形態混合物またはその無水物もしくは水和物は本発明の範囲内に入ることは注意すべきである。

【0089】

ここで使用する全てのパーセンテージは、特に断らない限り、体積による。

【0090】

ここで使用する全ての比は、特に断らない限り、モル濃度による。

【実施例】

【0091】

実施例 1：シトロネロールポリマーの合成

シトロネロール(250 g)を5 gのアンバーリストカチオン性樹脂と合わせ、5日間、室温で攪拌する。¹H NMRによると>80%重合化が起こったことが観察される(注、触媒濃度および温度を上げることにより、反応時間を劇的に短縮できる)。次いで反応混合物をヘキサンで希釈し、濾過して触媒を除去する。次いで有機相を、残存する酸を除去するために重炭酸ナトリウム水溶液で、次いでDI水で1回洗浄する。次いでヘキサンを減圧下のロータリーエバポレーターで除去する。269 gの物質が得られ、これをさらに蒸留する。

【0092】

ほぼ透明なシトロネロールを含むフラクション(37.5 g)を、0.5~1.5 mbarおよび60~65 °Cヘッド温度での蒸留により得る。純度>95%のシトロネロールダイマー46.9 gを含む第二のフラクションを、0.2~0.45 mbarおよびヘッド温度115~132 °Cでの蒸留により得る。物質の残りは蒸留ポットに残り、高MWポリエーテルであると考えられる。

【0093】

実施例 2：カチオン交換樹脂上の連続的シトロネロール重合化

0.01インチ壁厚を有する6フィート長、0.25インチ滑腔ステンレス鋼鋼管をアンバーリスト樹脂で充填し、コイル状とし、PTFE管を連続流の何れかの末端に装着する。コイルを油浴で50 °Cに加熱し、300 gのシトロネロールを、2 m/分の速度で充填されたコイルを通してポンプ輸送する。コイルから排出される物質は、¹H-NMR分析によれば、高重合度に達している。NMRは、アルコール酸素原子に隣接するメチレン基に結合するプロトン(約3.6 ppm)と比較して、エーテル酸素原子に隣接するメチレン基に結合するプロトン(約3.3 ppm)の数の劇的な増加を示す。積分された比は、これら2つの異なるセットのプロトンで約1:1であることを明らかとする。

【0094】

次いでチューブを最少量のヘキサンで濯ぎ、単離物質を10%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄する。次いでヘキサンを真空蒸留により除去し、315 g重量の残留物を得る。この物質をさらに減圧下(0.7 mbar)、高温で(最大160 °C)で蒸留して、モノマーおよびダイマー種を除去し、次のものとして同定された、透明な、無臭液体を得る(式中、nは平均1

10

20

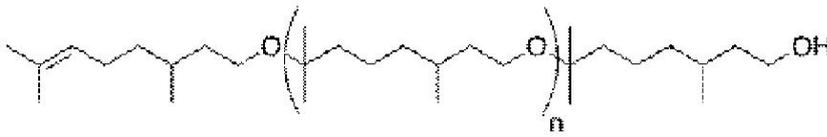
30

40

50

～ 4 である)。

【化 3 7】



【0095】

実施例 2 の化合物は、25 で 238.5 mPa の粘性、20 で 1.47 の屈折率および 30.1 mN/m の表面張力を有することが判明する。

【0096】

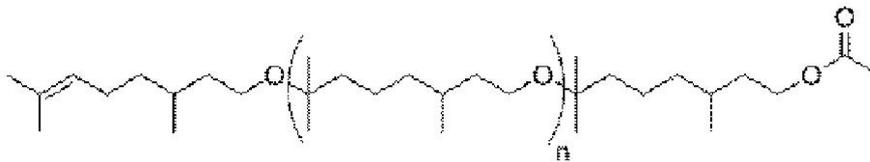
さらに、他の蒸留フラクションは、シトロネロールダイマーおよびシトロネロールポリマーを含む他のシトロネロールオリゴマー(ここで、n は平均 3 ~ 6 である)を産生する。

【0097】

実施例 3：シトロネロールポリマーアセテート

702 g の実施例 2 の化合物(シトロネロールポリマー、n = 1 ~ 4)に、1.0 L のテトラヒドロフラン(THF)および 18.33 g の N,N - ジメチルアミノピリジン(DMAP)を加える。溶液を氷浴中で攪拌し、冷却する。酢酸無水物(229 g)を滴下し、次いで溶液を室温に温め、一夜攪拌する。薄層クロマトグラフィー(TLC)によって反応の完了を確認し、100 ml の水を徐々に加えて反応停止させる。3 時間攪拌後、THF をロータリーエバポレーターで減圧下除去し、有機相を MTBE で希釈し、pH が 8 になるまで 10% 炭酸ナトリウムで洗浄する。相を分離させ、有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過する。物質を活性炭で脱色し、さらに減圧下蒸留して微量の溶媒を除去して、676 g の透明な無臭液体を得て、これを下記のものと同定した(ここで、n は平均 1 ~ 4 である)。

【化 3 8】



【0098】

実施例 3 の化合物は 25 で 39.3 mPa の粘性、20 で 1.4575 の屈折率および 27.2 mN/m の表面張力を有することが判明する。

【0099】

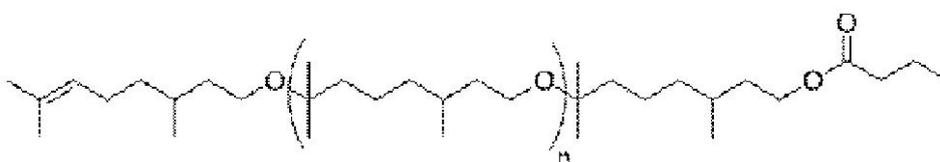
類似の方法により、実施例 2 の化合物(シトロネロールポリマー、n = 3 ~ 6)を THF 溶媒中酢酸無水物および DMAP と反応させ、精製して、シトロネロールポリマーアセテート(ここで、n は平均 3 ~ 6 である)を得る。

【0100】

実施例 4：シトロネロールポリマーブチラート

実施例 3 に実質的に記載する方法により、酢酸無水物を酪酸無水物に置き換えることにより、下記に示すブタノエートエステルを透明無臭液体として得る(ここで、n は平均 1 ~ 4 である)。

【化 3 9】



【0101】

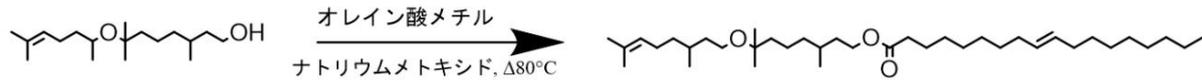
実施例 4 の化合物は 25 で 55.7 mPa の粘性、20 で 1.4882 の屈折率および

27.8 mN/mの表面張力を有することが判明する。

【0102】

実施例5：シトロネロールダイマーオレアート

【化40】



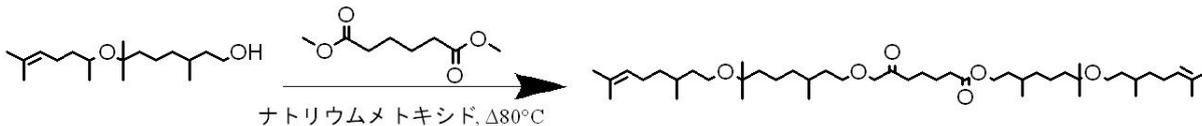
10 gのシトロネロールダイマー(実施例1により製造)および9 gのオレイン酸メチルを、250 mLフラスコ中で攪拌して十分混合する。0.1 gのナトリウムメトキシドを反応混合物に徐々に加える。反応物を80 で5時間攪拌し、その間メタノールを連続的に反応物から留去する。TLC、GCおよびNMRを使用して、反応の完了をモニターする。50%酢酸のdH₂O溶液を使用して反応停止させる。反応混合物をヘキサンで抽出し、減圧下濃縮する。16 gの粗製生成物を得て、さらにカラムクロマトグラフィーを使用して精製する。クロマトグラフィー後、高純度生成物3 gを単離し、NMRによりシトロネロールダイマーのオレイン酸エステルと同定される。

10

【0103】

実施例6：シトロネロールダイマーのアジピン酸ジエステル

【化41】



20

10 gのシトロネロールダイマーおよび3 gのアジピン酸ジメチルを、250 mLフラスコ中で攪拌して十分混合した。0.1 gのナトリウムメトキシドを反応混合物に徐々に加えた。反応は80 で4時間を要した。反応中、メタノールを反応物から留去した。TLC、GCおよびNMRを反応の追跡に使用した。50%酢酸のdH₂O溶液で反応停止させた。反応混合物をヘキサンで抽出し、濃縮乾固した。

【0104】

実施例7：環状シトロネロールダイマー

30

実施例2からの8 gのシトロネロールポリマー粗製蒸留フラクションを使用して、カラムクロマトグラフィーにより環状シトロネロールダイマーを精製する。0.2 gの純粋固体環状ダイマーが単離され、構造をNMRで確認した。

【0105】

実施例8：昆虫忌避性の評価

シトロネロールダイマー(サンプルA；実施例1により製造)、シトロネロールダイマーアセテート(サンプルB；実施例3により製造)およびシトロネロールポリマーアセテート(n = 3 ~ 6)(サンプルC；実施例3により製造)を、雌ネッタイシマカ(Aedes aegypti)を使用するインビトロ方法で、標準的防虫剤DEET(ジ-エチル-メタ-トルアミド)と比較する。蚊を、マルチウェルプレートの温かい、血液を満たしたウェル上に置いた3 cm直径コラーゲン膜に適用した処理に曝す。ウェルを96 ~ 100 °Fに予熱し、次いでATPを含むクエン酸処理全血を各ウェルに注いで、完全に満たす。膜を適用し、バキュームグリースを使用して、被覆を確実にする。各膜に、25マイクロリットルの試験溶液を適用し、溶液を乾燥させる。次いでプレートを250成熟雌蚊を有するプラスチック箱型エンクロージャーに入れる。蚊が膜を探針する事象の数を、20分間記録する。全工程を、5回反復が完了するまで繰り返す。プレート内の処理位置を、何らかの位置的バイアスを排除するために、各反復間に回転させる。各反復時、新鮮な血液および蚊を使用する。パーセント忌避率を、水のみで処理した陰性対照膜との比較により計算する。全3つのシトロネロール誘導体は、陰性対照(水)と比較して、20% DEETのイソプロパノール溶液と実質的に類似の忌避性をもたらすことが判明する(全4つ約97 ~ 99%忌避性)。

40

50

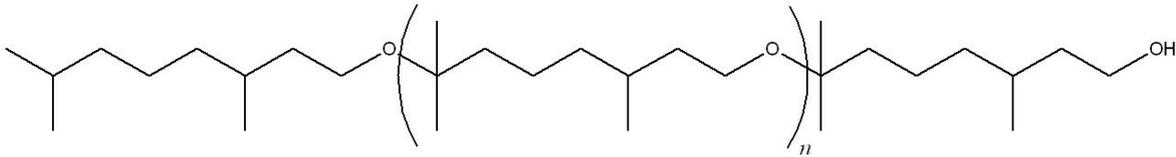
【表 3】

処理：	水	DEET	サンプルA	サンプルB	サンプルC
蚊探針	39	0	0.4	0.6	0.6
%忌避性	—	100%	99.1%	98.8%	98.1%

【0106】

実施例 9：不飽和シトロネロールホモポリマーの還元

【化 4 2】



実質的に実施例 2 により得たシトロネロールホモポリマー(ここで、 n は平均 1 ~ 4 である)を、接触水素化して、上に示す対応する飽和化合物を得る。100 g のシトロネロールホモポリマーを、圧力リアクター中、5%パラジウム/炭素(250 mg)のエタノール(100 mL)溶液と合わせる。400 psi 水素雰囲気下、72 時間、室温で振盪させて、反応を行う。次いで反応混合物をセライトで濾過し、エタノールを真空下蒸留により除去して、無色液体(定量的収率)を得る。プロトン NMR は、生成物中のオレフィン性プロトンの完全な消失を確認する。

【0107】

実施例 10：シトロネロールポリマー溶液の昆虫忌避性

シトロネロールポリマーアセテート($n = 3 \sim 6$)(サンプル C；実施例 2 におけるフラクションとして製造)をイソプロピルアルコール(IPA)溶媒に、1 重量%、5 重量%または 20 重量%濃度で溶解する。これを、対照としての 20 重量%の DEET の IPA 溶液と比較する。手順は実施例 8 に記載のとおりである。結果を下表に要約する。

【表 4】

処理：	IPA	DEET (20%)	サンプルC 1%	サンプルC 5%	サンプルC 20%
蚊探針	48	0	51	36	1.4
%忌避性	0%	100%	12.2%	24.2%	94.8%

【0108】

結果は、シトロネロールポリマー濃度と蚊忌避剤有効性の間の用量応答相関を示す。

【0109】

実施例 11：ペンキおよび塗料組成物の評価

シトロネロールポリマーアセテート($n = 3 \sim 6$)(サンプル C；実施例 3 により製造)またはシトロネロールポリマーアルコール($n = 3 \sim 6$)(サンプル D；実施例 2 により製造)を、3 つの市販下地塗料(下地 A、下地 B、下地 C)の一つと、1:1 または 3:1 比で混合する。混合物を、ペンキおよび塗料用途に重要な物理的性質について評価する。下地 A、下地 B および下地 C の組成を下表に示す。

10

20

30

40

50

【表 5】

	下地A	下地B	下地C
明細	アクリルエナメル 上水性高光沢ブラ シ	油性保護的アクリ ルエナメル	伝統的シェラック 仕上げおよびシー ラー
アクリレート樹脂	1～20%	1～20%	
シェラック			1～10%
炭化水素溶媒(例え ば、プロパン、ブ タン、トルエン、 エチルベンゼン、 キシレン)	25～75%		
ケトン溶媒(例え ば、アセトン、メチ ルエチルケトン、 ジフェニルケトン)	10～25%		
アルコール溶媒(例 えば、エタノール 、イソプロパノール)			70～95%
水素化軽質留分		25～50%	
軽芳香族溶媒ナフ サ			
二酸化チタン	0.1～1.0%	0.1～1.0%	
カーボンブラック	0.1～1.0%		
メチルエチルケト キシム		0.1～1.0%	
他の溶媒		25～50%	

【0110】

混合物を、3つずつ並べて、松材板にブラシを1回前後に動かして適用する。次の基準について分析した：光沢、色調、油臭さ、塗布均一性、滑らかさおよび撥水性(ビーディング)。比較結果を下表に示す。

10

20

30

40

50

【表 6】

下地	化合物	比(下地 : 化合物)	物理的性質					
			光沢	色	油臭	均一塗 布	滑ら かさ	ビーディ ング
A	—	—	高	満足	無	中	中	粗悪
A	ザブ ^o MD	1 : 1	中	良好	低	低	中	粗悪
A	ザブ ^o MD	3 : 1	中	満足	中	高	高	粗悪
A	ザブ ^o MC	1 : 1	中	良好	低	低	中	粗悪
A	ザブ ^o MC	3 : 1	中	満足	低	高	高	粗悪
B	—	—	高	満足	低	高	中	満足
B	ザブ ^o MD	1 : 1	高	満足	高	低	低	満足
B	ザブ ^o MD	3 : 1	高	満足	高	低	低	満足
B	ザブ ^o MC	1 : 1	中	良好	高	無	無	良好
B	ザブ ^o MC	3 : 1	高	満足	低	高	高	満足
C	—	—	中	満足	無	高	中	満足
C	ザブ ^o MD	1 : 1	低	粗悪	低	低	中	満足
C	ザブ ^o MD	3 : 1	中	良好	低	高	中	満足
C	ザブ ^o MC	1 : 1	無	粗悪	無	中	低	満足
C	ザブ ^o MC	3 : 1	中	良好	無	高	中	満足

10

20

【0111】

結果は、本発明の化合物の付加がアクリル系およびシェラック下地製剤両者の塗布均一性および滑らかさを促進し得ることを示す。さらに、試験した両シトロネロールポリマーは、3つの下地製剤の各々と自由に混和することが判明する。

【0112】

実施例12：香料定着剤性質の評価

吸取紙試験を、2つの一般的香料成分、リナロールおよび1-(3,3-ジメチルシクロヘキシル)エチルホルメート(Aphermate)の臭気保持を評価するために実施する。リナロールのエタノール中50% w/w溶液またはAphermate原液を、約3:1比(香料:ポリマー)でシトロネロールポリマーアセテート(n=3~6)(サンプルC; 実施例3により製造)またはシトロネロールポリマーアルコール(n=3~6)(サンプルD; 実施例2により製造)と混合する。約18~25mgの各サンプルを吸取紙上に適用する。試験を周囲条件(屋内、室温および周囲湿度)下に行う。芳香臭気の強度を定期的に評価し、結果を下表に示す。

30

【表 7】

サンプル	吸取った後の時間								
	0	1	2	3	4	5	6	7	
リナロール	5	5	4	3	2	2	0	0	
リナロール/ザブ ^o MD	5	5	4	3	3	3	3	3	
リナロール/ザブ ^o MC	5	5	4	3	3	1	1	1	
Aphermate	5	5	4	3	3	2	0	0	
Aphermate/ザブ ^o MD	5	5	4	3	3	3	3	3	
Aphermate/ザブ ^o MC	5	5	4	3	2	1	1	1	

40

50

【0113】

結果は、本発明のシトロネロールポリマーと混合した香料が、5～7時間経過持でもなお相当量の芳香臭気を保持しており、これは高純度組成物を吸い取ったときには存在しないことを示す。

【0114】

実施例13：縮れ防止性の評価

シトロネロールポリマーアセテート原液(n = 3～6)(サンプルC；実施例3により製造)およびシトロネロールポリマーアルコール原液(n = 3～6)(サンプルD；実施例2により製造)を、市販の縮れ軽減ヘアケア製品と比較する。市販の100%純人毛ヘアエクステンションを洗浄し、シャンプーし、タオルで乾かし、余分な湿気を除く。ヘアエクステンションは、全て長さ、厚さ、質感および外見が実質的に同じである。次いで少量のサンプル(約150～200mg)を両手で毛髪全体に均一に広げる。サンプルが毛髪全体に広がった直後および毛髪サンプルの30分未満のさらなる空気乾燥(屋内周囲条件)後に観察する。ラベルによると、市販品は(濃度の降順で)、シクロペンタシロキサンの混合物、ジメチコナール、ジメチコンクロスポリマー、ベンゾフェノン-3、香料、ベンジルブタノエートおよびブチルフェニルメチルプロピオナールを含む。

【0115】

次の観察がなされた：

【表8】

サンプル	最初の適用	空気乾燥後
未処理	毛髪は縮れ、触ると乾燥しており、観察期間を通して実質的に同じである	
市販品	サンプルは適度に粘性であり、滑らかに適用される	毛髪は乾燥しているように見え、かつそう感じ、縮れたままであり、全体として外見は未処理対照に類似する
サンプルD	サンプルは市販品より低粘性であり、滑らかに適用され、少量の使用が、毛髪全体に均一に広げるのに余るほどであった	毛髪は非常に脂っぽく、柔らかく；市販品と比較して縮れは明らかではない；毛髪の一部カールがその質感を一部失う
サンプルC	サンプルは滑らかに適用され、少量の使用が、毛髪全体に均一に広げるのに余るほどであった	毛髪は柔らかく、湿っていると感じたが、脂っぽくない(過剰の油分の感じはない)；市販品またはサンプルDと比較して観察される縮れは少ない；全てのカールは十分維持される

【0116】

これらの結果は、試験した本発明のポリマーの両者が、同等な市販品より良好に天然の人毛における縮れを軽減し、同時にサンプルCのポリマーが、処理毛髪に最良の質感および感触を提供することを示す。

【0117】

実施例14：悪臭軽減の評価

悪臭組成物を、60マイクロリットルのメチルスルフィドと60マイクロリットルのアリルスルフィドを10mLガラスバイアル中で合わせるにより調製する。この悪臭混合物原液に、エタノールを加えて、1ppmまたは100ppmの臭気物質化合物の濃度を有する溶液を得る。次いで混合物を市販の香油またはシトロネロールポリマーアセテート(n =

3～6)(サンプルC；実施例3により製造)またはシトロネロールポリマーアルコール($n = 3 \sim 6$)(サンプルD；実施例2により製造)と、悪臭エタノール溶液を9：1 w/w比で合わせるにより製造する。市販の香油のサンプルならびに市販の香油とサンプルCおよびDを9：1 w/w比で混合したサンプルも比較のために使用する。吸取紙のサンプルを、各試験サンプルに同じ深さまで浸して、同量の液体を紙に吸い取らせる。次いで各吸取紙をそれ自体の400g蓋付ジャーに入れ、ジャーを密閉し、1時間置く。次いでジャーを開け、ジャーからの臭気をすぐに評価する。結果を下表に示す。

【表9】

	サンプル	1時間での臭気観察
1	香油	強い良い香り
2	香油とサンプルD、9：1 w/w	強い良い香り、(1)より強い
3	香油とサンプルC、9：1 w/w	強い良い香り
4	1 ppm 悪臭組成物	弱い悪臭
5	1 ppm 悪臭組成物と香油、1：9 w/w	悪臭無し
6	1 ppm 悪臭組成物とサンプルD、1：9 w/w	悪臭無し
7	1 ppm 悪臭組成物とサンプルC、1：9 w/w	悪臭無し
8	100 ppm 悪臭組成物	強い悪臭
9	100 ppm 悪臭組成物と香油、1：9 w/w	強い悪臭
10	100 ppm 悪臭組成物とサンプルD、1：9 w/w	弱い悪臭
11	100 ppm 悪臭組成物とサンプルC、1：9 w/w	弱い悪臭

【0118】

結果は、本発明のポリマーが、揮発性有機スルフィドが原因の強い有害な悪臭(すなわち、腐卵様臭気)を効果的に遮蔽または最小化できることを示す。サンプルDのポリマーが市販の香油の良い香りを増強するように思われることも予想外に判明した。

【0119】

実施例15：化粧用組成物

保湿ローション、化粧プライマーおよび化粧シーラーを、下表に従い、シトロネロールポリマーアセテート($n = 3 \sim 6$)(サンプルC；実施例3により製造)を使用して調製する(示すパーセント値はw/wである)。

10

20

30

40

50

【表 10】

成分	目的	ローション 対照	ローション	プライマー	コンシーラ ー
水	希釈剤	77.75 %	75.75 %		60%
ミリスチン酸イ ソプロピル	閉塞	4.25%	4.25%		5%
グリセリン	湿潤剤	5.2%	4%		
トリグリセリド 混合物	濃厚剤	4%	4%		10%
ステアリン酸グ リセリル	乳化剤	4%	4%		
セチルアルコー ル	乳化剤	2%	2%		4%
ステアリン酸	乳化剤	2%	2%		
フェノキシエタ ノール	防腐剤	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
香料	香料	QS	QS		0.3%
サンプルC	無痛化剤	—	3.5%	34.5%	10%
プロピレングリ コール	皮膚軟化剤			45%	4%
ジメチルシリル 化シリカ	ゲル化剤			20%	
シリカ	調質剤				2%
二酸化チタン	着色顔料				3%
酸化鉄	着色顔料				1.20%

10

20

30

【0120】

各ローション組成物を、まず1つのビーカー中で水およびグリセロールを合わせ、約70～75 に加熱し、第二のビーカーで油相(セチルアルコール、ステアリン酸、ミリスチン酸イソプロピル、ステアリン酸グリセリル、トリグリセリド混合物およびサンプルC)を合わせ、同様に約70～75 に加熱することにより調製した。次いでプラスチックビーカーに熱油相、続いて熱水相を連続的に入れ、ビーカーを直ぐに冷水浴に浸し、混合物を手持ち式電動ミキサーで高速で混合する。得られた均質エマルジョンに、約30～40で防腐剤、香料を穏やかに混合しながら加える。両方の組成物は5～5.5のpHを有する。

【0121】

対照ローションは均質であり、少し硬い質感を有することが判明する。これは、皮膚に適用後、直ぐに乾燥する。対照的に、サンプルCを含むローション組成物は、皮膚の上で、より柔らかく、よりスベスベした感触を有し、乾かないことが判明する。

【0122】

プライマー組成物は、ビーカー中、プロピレングリコールを70～75 に加熱し、次いでジメチルシリル化シリカを攪拌しながら加えて、均一ゲルを形成させることにより製造する。次いでサンプルCを攪拌しながらゆっくり加え、続いて混合物を冷却する。次いで防腐剤を混合物が40 以下に冷却した後加える。得られた製品は均一なゲルであり、皮膚に適用後、ピロード様の感触を有する。類似の市販のシリコンベースのプライマーと比較して、本プライマーは、皮膚により滑らかで、よりつやつやした外見をもたらす。

40

50

【0123】

コンシーラー組成物は、まず1つのビーカー中で水およびグリセロールを混合し、約70～75 に加熱し、第二のビーカー中の油相(セチルアルコール、トリグリセリド混合物、シリカおよびサンプルC)と合わせ、また約70～75 に加熱することにより製造する。次いで二酸化チタンおよび酸化鉄着色剤と一緒に乳鉢と乳棒で粉碎し、次いでプロピレングリコールと合わせる。次いでプロピレングリコール/着色剤混合物を油相に加え、混合する。次いでプラスチックビーカーに熱油相、続いて熱水相を連続的に入れ、ビーカーを直ぐに冷水浴に浸し、冷却しながらスパーテルで混合する。これにより、油相および混合油/水エマルジョンを含む2相不均質混合物を得る。

【0124】

油相は、高度な着色性を有し、それ故に極めて良好な被覆性を示す。製剤全体はソフトマットであり、皮膚に適用後、柔らかい、ピロード感が得られる。本コンシーラーは、市販のコンシーラーと比較して、ウェットよりマットな性質を示す。

【0125】

実施例16：二重結合のエポキシ化

【化43】



250 mL三首丸底フラスコに、25.5 g (108.5 mmol)の実施例2のポリマー($n = 3 \sim 6$)およびトルエン(100 mL)を入れる。3-クロロ過安息香酸(mCPBA、10.5 g、60.8 mmol)を固体として徐々に加える。反応物をさらに15時間、室温で攪拌し続ける。飽和亜硫酸ナトリウム(50 mL)溶液を反応混合物に加えて反応停止させ、2時間攪拌する。有機相を、pH8になるまで炭酸ナトリウム溶液(10%)で洗浄する。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させ、濃縮して粗製ポリマーエポキシド生成物を得る。残存安息香酸を除去するために、粗製生成物をMTBE(100 mL)に溶解し、炭酸ナトリウム溶液(10%)(50 ml)と15時間攪拌する。有機相からの溶媒を相分離後蒸発させて、最終粗製生成物を23 gの収量で得る。プロトンNMRは、特徴的エポキシドピークを約2.66 ppm(CDC1₃溶媒)に示す。示差走査熱量測定(DSC)は、エポキシドが約150～170 で反応することを示す。さらなる実験で、粗製エポキシド生成物が、開環反応でアミン

求核試薬と首尾よく反応することを確認する。

【0126】

実施例17：シトロネロールポリマーの連続的アシル化の改善

200 gのシトロネロールポリマーアルコール($n = 3 \sim 6$)(サンプルD；実施例2により製造)を60.5 mlの酢酸無水物と合わせ、100～105 に維持した油浴に適合するようにコイル状とした6フィート長ステンレス鋼管(0.25インチ直径)に10 m/分でポンプで供給する。反応物質は、反応が97%を超えて完了したと判断されるまで、連続的にチューブを循環させる(コイルを約5回通過)。粗製生成物をヘキサンに溶解し、有機相を水で洗浄し、次いで10%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて減圧下溶媒除去することにより、生成物を取得する。生成物を分析し、実施例3により得られたシトロネロールポリマーアセテート($n = 3 \sim 6$)に一致することが判明する。

【0127】

その他、いくつかの実験で、酢酸および残存酢酸無水物を蒸留により直接除去し得る。

【0128】

実施例18：イソプレノールの連続的重合化

6フィート長ステンレス鋼管(0.25インチ直径)にアンバーリストカチオン交換樹脂を充填し、約50 に維持した油浴に適合するようにコイル状としておく。66 gのイソプレノールを、1.9 g/分の流速でこの管に供給する。生成物の¹H NMR(CDC1₃)分析は、残存モノマーはなく、微量のイソプレンと共に、主に重合化生成物の生成を示す。ポリマー生成物の特徴的ピークは、ジェミナルジメチルの1.0～1.25 ppmのピーク

10

20

30

40

50

、隣接メチレンの 1.5 ~ 1.75 ppm のピークおよびエーテル結合に隣接するメチレンの 3.5 ~ 3.75 ppm のピークである。120 および 1.2 mbar での低沸点オリゴマーの蒸留後、残留物の ^1H NMR は、微量のオレフィンプロトンしか存在しないことを示し、高度の重合化を示す。

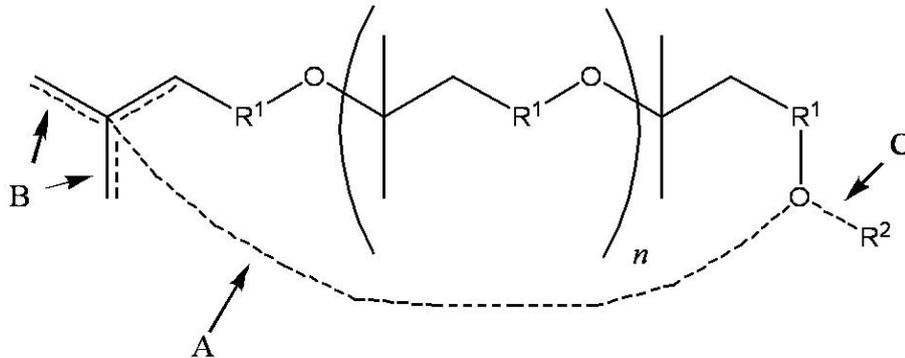
【0129】

類似条件下で、イソプレノールはプレノールよりはるかに良好なポリマーへの変換を受けることが観察される。

さらに、本発明は次の態様を包含する。

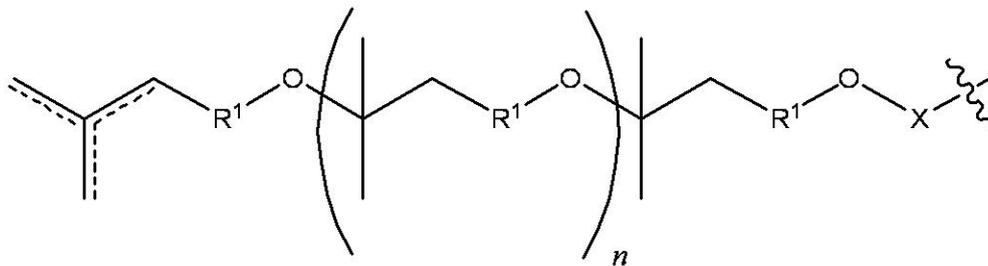
1. 式 Y :

【化 4 4】



〔式中、点線結合(A、BおよびC)は任意の結合を表し、ここで R^1 は場合により置換されている C_{1-20} アルキルであり； R^2 はH、 C_{1-20} アルキル、アリール、アリール- C_{1-2} アルキル、場合により不飽和であるアルキルエステルもしくはアリールエステルであるかまたは R^2 は部分；

【化 4 5】



であり、ここで、Xは式 $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^3-\text{C}(\text{O})-$ のジアシル部分であり、ここで、 R^3 は場合により置換されている C_{1-22} アルキル、場合により置換されている C_{2-22} アルケニルまたは場合により置換されているアリールであり；

そしてnは0 ~ 20の整数である；

但し分子内架橋結合Aが存在するならば、点線結合BおよびCは存在せず、置換 R^2 は存在しない。〕

で表される化合物。

2. 式 Y の化合物が式 I

10

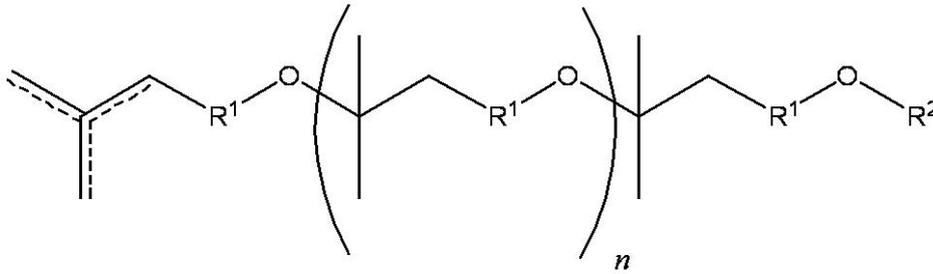
20

30

40

50

【化 4 6】



〔式中、

R^1 は場合により置換されている C_{1-12} アルキル(例えば、場合によりさらに C_{1-12} アルキルまたはアリールで置換されている C_{1-12} アルキル)であり；

R^2 H、 C_{1-20} アルキル(例えば、低級アルキル(例えば、 C_{1-6} アルキル)または C_{1-12} アルキル)、アリール(例えば、フェニル)、アリール C_{1-2} アルキル(例えば、ベンジル)、場合により不飽和であるアルキルエステル(例えば、 $C(O)-C_{1-20}$ アルキル)または場合により置換されているアリールエステル(例えば、 $C(O)-$ アリール)であり；

n は0～20の整数である。〕

で表されるエーテル化合物またはその塩である、項1に記載の化合物。

3. R^1 が非置換直鎖 C_{1-12} アルキルまたは非置換分岐 C_{3-12} アルキルである、項2に記載の化合物。

4. R^1 が非置換分岐または直鎖 C_6 アルキルである、項2または3に記載の化合物。

5. R^1 が $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$ である、項4に記載の化合物。

6. R^2 がアルキル(例えば、低級アルキル(例えば、 C_{1-6})または C_{1-12})である、項2～5の何れかに記載の化合物。

7. R^2 が場合により不飽和であるアルキルエステル(例えば、 $C(O)-C_{1-20}$ アルキルまたは $C(O)-C_{1-6}$ アルキル)である、項2～5の何れかに記載の化合物。

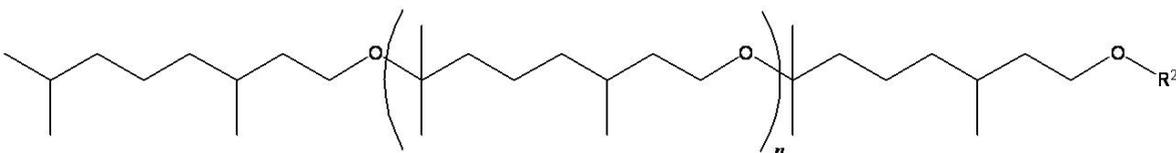
8. R^2 が $C(O)-C_{1-6}$ アルキルであり、所望によりここで、 R^2 が $C(O)-C_{1-5}$ アルキル、 $C(O)-C_{1-4}$ アルキル、 $C(O)-C_{1-3}$ アルキルまたは $C(O)-C_{1-2}$ アルキルである、項7に記載の化合物。

9. n が1を超える(例えば、2～20である)、項2～8の何れかに記載の化合物。

10. R^1 が $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$ であり、 n が1～3(例えば1～2)であり、 R^2 が $C(O)-C_{1-6}$ アルキルであり、該 C_{1-6} アルキルがメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチルまたは n -ヘキシルから選択される、項2～9の何れかに記載の化合物。

11. 化合物が

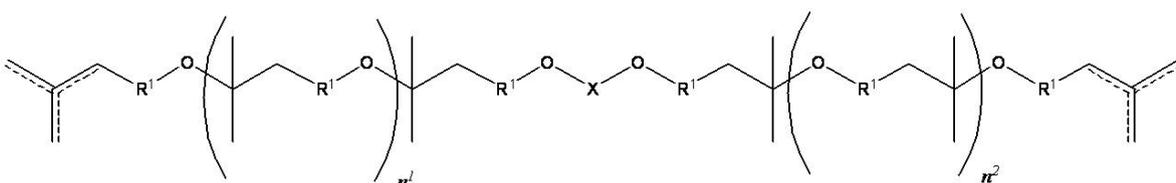
【化 4 7】



であり、ここで、 R^2 および n が項2に定義したとおりである、項2に記載の化合物。

12. 式Yの化合物が式II

【化 4 8】



10

20

30

40

50

〔式中、

R^1 は場合により置換されている C_{1-12} アルキル(例えば、場合によりさらに C_{1-12} アルキルまたはアリールで置換されている C_{1-12} アルキル)であり；

n_1 および n_2 は各々独立して0～20の整数であり；そして

X は式 $-C(O)-R^3-C(O)-$ のジアシル部分であり、ここで、 R^3 は場合により置換されている C_{1-22} アルキル、場合により置換されている C_{2-22} アルケニルまたは場合により置換されているアリールである。〕

のエーテルもしくはポリエーテルジエステル化合物またはその塩である、項1に記載の化合物。

13. R^1 が非置換直鎖 C_{1-12} アルキルまたは分岐 C_{3-12} アルキルである、項12に記載の化合物。

14. R^1 が $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$ である、項13に記載の化合物。

15. R^3 が非置換 C_{1-10} アルキル、例えば、直鎖非置換 C_{1-10} アルキルまたは分岐非置換 C_{1-10} アルキルであるかまたは R^3 が非置換 C_{1-6} アルキル、例えば、直鎖非置換 C_{1-6} アルキルまたは分岐非置換 C_{1-6} アルキルである、項13または14に記載の化合物。

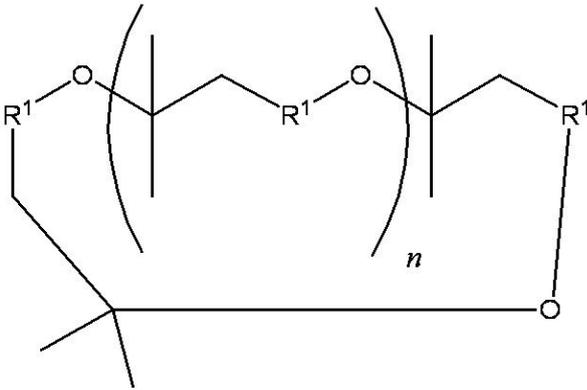
16. R^3 が非置換 C_{2-22} アルケニル、例えば、直鎖非置換 C_{2-22} アルケニルまたは分岐非置換 C_{2-22} アルケニルであり、所望により該アルケニルの何れも単不飽和である、項13に記載の化合物。

17. R^3 がアリール、例えば、置換または非置換フェニルである、項13に記載の化合物

18. n_1 および/または n_2 が1を超える(例えば、2～20である)、項13～17の何れかに記載の化合物。

19. 式Yの化合物が式III

【化49】



〔式中、

R^1 は場合により置換されている C_{1-12} アルキル(例えば、場合によりさらに C_{1-12} アルキルまたはアリールで置換されている C_{1-12} アルキル)であり；そして

n は0～20の整数である。〕

の化合物またはその塩である、項1に記載の化合物。

20. R^1 が非置換直鎖 C_{1-12} アルキルまたは分岐 C_{3-12} アルキルであり、例えば、 R^1 が $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$ である、項19に記載の化合物。

21. n が0～5である、例えば、 n が0、1、2または3である、項19または20に記載の化合物。

22. 項1～21の何れかに記載の化合物もしくはそれらの任意の塩またはそれらの任意の混合物を、少なくとも一つの適当な溶媒、担体または添加物と組み合わせて含む、組成物。

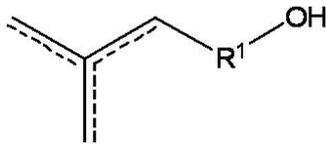
23. 香料組成物または香水組成物または石鹸組成物または防虫組成物または殺虫組成物または洗淨組成物または家庭用洗淨組成物または消臭組成物またはルームスプレー組成物

またはポマダー組成物またはキャンドル組成物または化粧組成物または化粧水組成物またはプレシェーブまたはアフターシェーブローション組成物またはタルカムパウダー組成物またはヘアケア組成物またはボディデオドラント組成物または制汗組成物またはシャンプー組成物またはペットリター組成物または局所適用スキンケア組成物またはペンキまたは塗料組成物または潤滑組成物またはプラスチック組成物または消泡組成物または作動液組成物または抗菌組成物である、項 2 2 に記載の組成物。

2 4. 香料組成物、防虫組成物、キャンドル組成物または化粧用組成物である、項 2 2 に記載の組成物。

2 5. 項 2 (式中、 R^2 はHである)に記載の化合物またはその塩を製造する方法であって、(1)リアクターに式 A の化合物を導入し；

【化 5 0】



[式中、 R^1 は場合により置換されている C_{1-12} アルキル(例えば、場合によりさらに C_{1-12} アルキルまたはアリールで置換されている C_{1-12} アルキル)である。] ;そして

(2)該化合物を固体イオン交換樹脂に晒し、それにより式 A の化合物の重合化を誘発して項 2 に記載の化合物(式中、 R^2 はHである)を製造し；そして

(3)該化合物、例えば、 n が一定範囲内で変わる、例えば、 n は 0 ~ 5 もしくは 5 ~ 10 もしくは 10 ~ 15 もしくは 15 ~ 20 であるまたは n は 0 ~ 20 の範囲の整数内の任意の特定の値を有する関連化合物 1 の群群を(例えば、蒸留により)単離および/または精製する

工程を含む、方法。

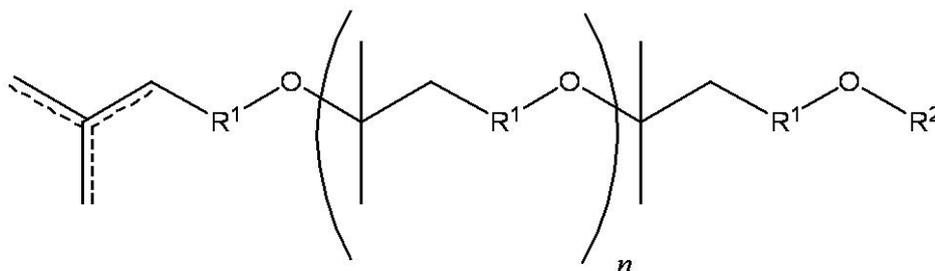
2 6. 式 I の化合物(式中、 R^2 がHである)と、 R^2 をアルキルエステルまたはアリールエステル部分に変換するのに適する反応材を反応させる工程をさらに含む、項 2 5 に記載の方法。

2 7. 式 I の化合物(式中、 R^2 がHである)と、 R^2 をアルキルエーテルまたはアリールエーテル部分に変換するのに適する反応材を反応させる工程をさらに含む、項 2 5 に記載の方法。

2 8. 項 2 0 ~ 2 4 の何れかに記載の組成物の製造において、項 2 ~ 2 0 の何れかに記載の化合物を使用する方法。

2 9. 式 I

【化 5 1】



[式中、 R^1 は場合により置換されている C_{1-12} アルキル(例えば、場合によりさらに C_{1-12} アルキルまたはアリールで置換されている C_{1-12} アルキル)であり；そして、 R^2 は $(C=O)C_{1-4}$ アルキル(例えば、メチル)であり、 n は 0 ~ 20 の整数である。]

のエステル化合物 1 A を製造する方法であって、式 I のアルコール化合物 1 (式中、 R_2 は

10

20

30

40

50

Hである)と、式 $R_2O(C=O)OR_2$ のアルキル無水物(式中、 R_2 は $(C=O)C_{1-4}$ アルキル(例えば、メチル)である)を反応させることを含み、該反応が塩基または触媒の非存在下、連続流条件下(例えば、連続流リアクター中)行われるものである、方法。

【図面】

【図 1】

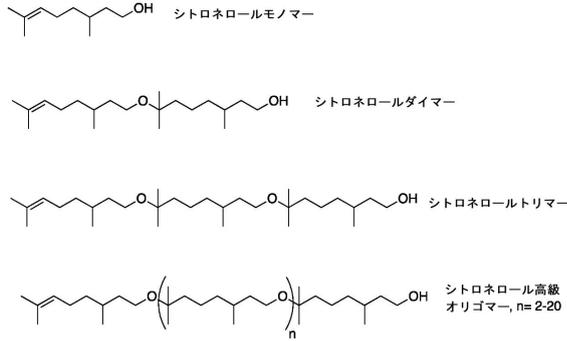


FIG. 1

【図 2】

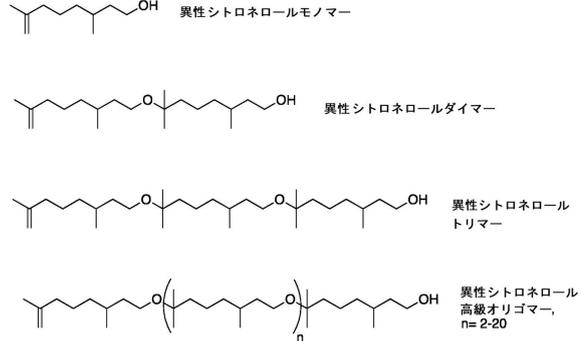


FIG. 2

10

【図 3】

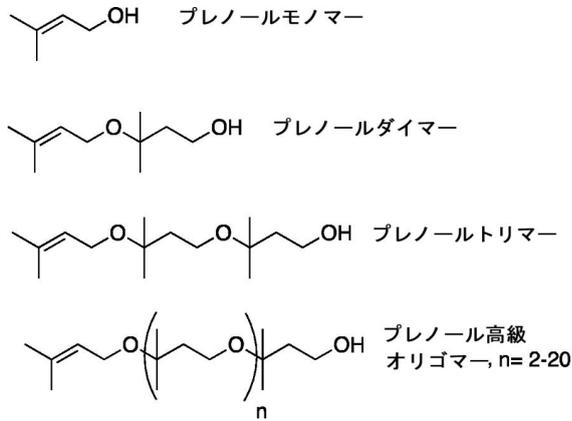


FIG. 3

【図 4】

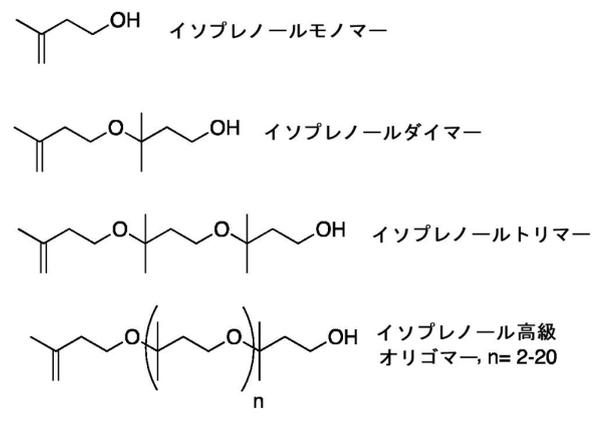


FIG. 4

20

30

40

50

【 図 5 】

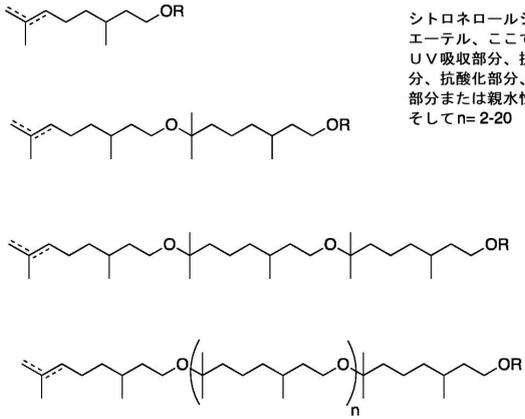


FIG. 5

【 図 6 】

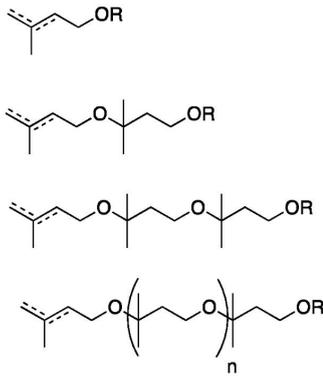


FIG. 6

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 7 C 69/58 (2006.01)
 C 0 7 D 321/12 (2006.01)
 C 0 7 D 321/00 (2006.01)
 C 0 7 D 323/00 (2006.01)
 A 6 1 K 8/86 (2006.01)
 A 6 1 K 8/49 (2006.01)
 A 6 1 K 8/34 (2006.01)
 A 6 1 Q 19/00 (2006.01)
 A 6 1 Q 13/00 (2006.01)
 A 6 1 Q 5/00 (2006.01)
 A 0 1 P 7/04 (2006.01)
 A 0 1 N 31/04 (2006.01)
 A 0 1 N 37/02 (2006.01)
 A 0 1 N 37/04 (2006.01)
 A 0 1 N 37/06 (2006.01)
 C 1 1 D 7/26 (2006.01)
 C 1 1 B 9/00 (2006.01)
 C 0 7 D 303/26 (2006.01)

F I

C 0 7 C 69/58
 C 0 7 D 321/12
 C 0 7 D 321/00
 C 0 7 D 323/00
 A 6 1 K 8/86
 A 6 1 K 8/49
 A 6 1 K 8/34
 A 6 1 Q 19/00
 A 6 1 Q 13/00 1 0 1
 A 6 1 Q 5/00
 A 0 1 P 7/04
 A 0 1 N 31/04
 A 0 1 N 37/02
 A 0 1 N 37/04
 A 0 1 N 37/06
 C 1 1 D 7/26
 C 1 1 B 9/00 G
 C 0 7 D 303/26

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(31)優先権主張番号 62/662,177

(32)優先日 平成30年4月24日(2018.4.24)

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

前置審査

レイテッド内

(72)発明者

ヨンホア・ヤン

アメリカ合衆国06525コネチカット州ウッドブリッジ、リサーチ・ドライブ4番、ピー2・サイエンス・インコーポレイテッド内

(72)発明者

タニア・サラム

アメリカ合衆国06525コネチカット州ウッドブリッジ、リサーチ・ドライブ4番、ピー2・サイエンス・インコーポレイテッド内

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献

国際公開第2016/033437(WO, A2)

米国特許出願公開第2017/0283553(US, A1)

特開平04-221332(JP, A)

特開平09-124526(JP, A)

KIMIKO NAGAI, The Formation of Ethers from dl-Citronellol in the Presence of Boron Trifluoride Etherate, BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, 49(1), 日本, 1976年, 265-269

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

C 0 8 G

C 0 8 K

C 0 8 L

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)