

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 4 月 19 日 (19.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/27100 A1

- (51) 国際特許分類: C07D 317/60 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 原田勝正
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/07103 (HARADA, Katsumasa) [JP/JP]. 白井昌志 (SHIRAI,
Masashi) [JP/JP]. 斯波晃司 (SHIBA, Koji) [JP/JP]; 〒
(22) 国際出願日: 2000 年 10 月 13 日 (13.10.2000) 755-8633 山口県宇部市大字小串 1978 番地の 5 宇部興
産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP).
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 弁理士 津国 肇 (TSUKUNI, Hajime); 〒
105-0001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 22 番 12 号 SVAX TS
(26) 国際公開の言語: 日本語 ビル Tokyo (JP).
(30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): CN, IN, KR, NO, US.
特願平 11/290774 1999 年 10 月 13 日 (13.10.1999) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
特願平 11/326116 1999 年 11 月 16 日 (16.11.1999) JP 添付公開書類:
— 国際調査報告書
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興
産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒755-
8633 山口県宇部市大字小串 1978 番地の 96 Yamaguchi
(JP). 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF 3,4-METHYLENEDIOXY-MANDELIC ACID

(54) 発明の名称: 3, 4-メチレンジオキシマンデル酸の製造方法

(57) Abstract: A process for preparing 3,4-methylenedioxymandelic acid by reacting 1,2-methylenedioxybenzene with glyoxylic acid in the presence of a strong acid, characterized in that the reaction is conducted in the presence of an aprotic organic solvent and 100 to 1200 ml of at least one member selected from the group consisting of organic acids per kg of 1,2-methylenedioxybenzene.

(57) 要約:

本発明は、強酸の存在下、1, 2-メチレンジオキシベンゼンとグリオキシル酸を反応させて3, 4-メチレンジオキシマンデル酸を製造する際に、非プロトン性の有機溶媒及び1, 2-メチレンジオキシベンゼン 1 kg に対して 100 ~ 1200 ml の有機酸から成る群より選択される少なくとも 1 種を存在させて反応を行うことを特徴とする 3, 4-メチレンジオキシマンデル酸の製造方法に関する。

WO 01/27100 A1

3, 4-メチレンジオキシマンデル酸の製造方法

5 技術分野

本発明は、1, 2-メチレンジオキシベンゼンから3, 4-メチレンジオキシマンデル酸を製造する方法に関するものである。3, 4-メチレンジオキシマンデル酸は、医薬、農薬等の合成原料や一般化粧品香料として用いられるヘリオトロピンの原料として有用な化合物である。

10

背景技術

硫酸やリン酸等の強酸の存在下、1, 2-メチレンジオキシベンゼンとグリオキシル酸を反応させて3, 4-メチレンジオキシマンデル酸を製造する方法は既に知られている（例えば、特開昭54-95573号公報Perfumer&Flavourist, 14,13(1989)）。しかしながら、上記の方法においては、生成する3, 4-メチレンジオキシマンデル酸が本反応系では不溶性であるために結晶として析出してしまい、反応の進行と共に反応液は高粘度化又は固化し攪拌が極めて困難となっていた。更に、本反応は発熱反応であるため、反応液が高粘度化又は固化してしまうと、反応液全体の冷却が困難となってしまう、部分的に液温が上昇して副生成物が生じ、3, 4-メチレンジオキシマンデル酸の選択率が低下してしまうという問題があった。特に、その現象は、反応のスケールをアップさせた際に顕著に現われた。

また、前記特開昭54-95573号公報には、反応は好ましくは溶剤なしで行うが、必要ならば、蟻酸又は酢酸等の添加が反応に有利な影響を及ぼすことが記載されている。このように溶剤の種類とその効果については何ら記載されておらず、また有機酸を用いた場合はその具体的な添加量については何ら記載されていなかった。そこで我々が本反応について鋭意検討を行ったところ、有機溶剤を添加することで、上記の問題点を解決できることを見出した。また、有機酸を用いた場合には、意外にも、3, 4-メチレンジオキシマンデル酸の生成速度や選

25

択率は、1, 2-メチレンジオキシベンゼンに対する有機酸の添加量に大きく影響されること、そして有機酸の最適な添加量が存在することを見出した。

- 本発明の目的は、1, 2-メチレンジオキシベンゼンとグリオキシル酸を反応させて、高選択率で3, 4-メチレンジオキシマンデル酸を製造することが出来、
5 更には、反応のスケールをアップさせた際にも適用出来得る、工業的に好適な3, 4-メチレンジオキシマンデル酸の製造方法を提供するものである。

発明の要旨

- 本発明は、強酸の存在下、1, 2-メチレンジオキシベンゼンとグリオキシル
10 酸を反応させて3, 4-メチレンジオキシマンデル酸を製造する際に、非プロトン性の有機溶媒及び1, 2-メチレンジオキシベンゼン1 kgに対して100～1200 mlの有機酸から成る群より選択される少なくとも1種を存在させて反応を行うことを特徴とする3, 4-メチレンジオキシマンデル酸の製造方法に関する。

15

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の製法に使用する反応装置の一例を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

- 20 本発明の反応において使用する強酸としては、硫酸、リン酸等の無機酸類；メタンスルホン酸等のpKaが3以下の有機酸類が挙げられるが、好ましくは無機酸類、更に好ましくは硫酸が使用される。また、これら強酸は、70重量%以上の水溶液を使用することが好ましい。その使用量は、1, 2-メチレンジオキシベンゼン1モルに対して好ましくは0.50～3.00モル、更に好ましくは1.
25 00～2.50モルである。

本発明の反応において使用するグリオキシル酸は、固体（一水和物）でも40重量%以上の水溶液でも使用することが出来る。その使用量は、1, 2-メチレンジオキシベンゼン1モルに対して好ましくは0.8～3.0モル、更に好ましくは1.0～2.0モルである。

本発明の反応において使用する非プロトン性の有機溶媒としては、酸性条件において安定で反応を阻害しないものであれば特に限定されず、例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトン、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；
5 蟻酸エチル、蟻酸イソプロピル、蟻酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル等のカルボン酸エステル類；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、1-メチル-2-ピロリドン等のアミド類；1，3-ジメチル-2-イミダゾリドン等の尿素類；炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等の炭酸エステル類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類が挙げられる。

前記非プロトン性の有機溶媒の使用量は、1，2-メチレンジオキシベンゼン 1 kg に対して好ましくは100～2000 ml、更に好ましくは100～1000 mlである。これら有機溶媒は、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。
15

本発明の反応において使用する有機酸としては、酸性条件において安定で反応を阻害しないものであれば特に限定されず、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、n-吉草酸等の脂肪族カルボン酸類；トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸等のハロゲン化脂肪族カルボン酸類が挙げられるが、好ましくは脂肪族カルボン酸類、更に好ましくは酢酸が使用される。これら有機酸は、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。
20

前記有機酸の使用量は、1，2-メチレンジオキシベンゼン 1 kg に対して100～1200 ml、好ましくは100～1000 ml、更に好ましくは100～500 mlである。使用量が100 ml よりも少ないと、反応液の攪拌性が非常に悪くなるために、部分的に液温が上昇して副生成物が生じ目的物の選択率が低下してしまうという問題があり、一方、1200 ml よりも多いと、反応速度が極めて遅くなり、反応に長時間を有してしまうと共に、目的物の選択率が低下してしまうという問題があった。
25

本発明の反応は、例えば、窒素又はアルゴン等の不活性ガスの雰囲気にて、グリオキシル酸と、非プロトン性の有機溶媒及び／又は有機酸（１，２－メチレンジオキシベンゼン １ k g に対して １ ０ ０ ～ １ ２ ０ ０ m l ）との混合液に、１，２－メチレンジオキシベンゼンと強酸を添加する等の方法によって行われる。その
5 際の反応温度は好ましくは－２０～１０℃、更に好ましくは－１０～５℃である。また、反応は、通常、常圧下で行うが、必要ならば加圧又は減圧下で行っても良い。反応時間は、通常、１～１００時間であり、好ましくは、３～７５時間程度である。

また得られた生成物は、例えば、反応終了後に適当な量の塩基を加えて中和し
10 た後に適当な溶媒によって抽出され、カラムクロマトグラフィー、蒸留、再結晶等の一般的な方法によって分離精製される。

実施例

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに
15 限定されるものではない。なお、生成した３，４－メチレンジオキシマンデル酸の選択率は、消費した１，２－メチレンジオキシベンゼン基準（モル換算）で算出した。

実施例 1

20 第１図に示したような内容積 ５ ０ ０ m l の平底セパラブルフラスコに、窒素雰囲気下、１，２－メチレンジオキシベンゼン ５ ０ . ０ g （ ０ . ４ ０ ９ m o l ）及び４－メチル－２－ペンタノン ２ ５ m l （１，２－メチレンジオキシベンゼンに対する有機溶媒の使用量は ５ ０ ０ m l ／ k g ）を加えた後、攪拌しながら－５℃まで冷却した。尚、第１図中、１はモータを、２は温度計を、３は攪拌はねをそれぞれ示す。次いで、４０重量％グリオキシル酸水溶液 ８ ３ . ４ g （ ０ . ４ ５ ０
25 m o l ）と ９ ６ 重量％硫酸 ８ ５ . ８ g （ ０ . ８ ３ ９ m o l ）との混合液を滴下した後、－５℃で ２ １ 時間攪拌した。なお、反応途中の攪拌はスムーズに行えた。

その後、２８重量％アンモニア水 １ ０ ２ . ０ g （ １ . ６ ７ m o l ）をゆるやかに添加して中和した。次いで、２－ブタノン １ ０ ０ m l を加えて ６ ０ ℃まで加熱

し、生成した 3, 4-メチレンジオキシマンデル酸を 2-ブタノン層（有機層）に抽出した。高速液体クロマトグラフィーにより有機層を分析したところ、1, 2-メチレンジオキシベンゼンの転化率は 95% であり、3, 4-メチレンジオキシマンデル酸の選択率は 92% であった。

5 実施例 2～4

実施例 1 において、使用する有機溶媒、反応温度及び反応時間を変えたこと以外は、実施例 1 と同様に反応を行った。結果を第 1 表に示す。

第 1 表

実施例	非プロトン性の 有機溶媒	反応温度 (℃)	反応時間 (h)	MDB 転化 率 (%)	MDMA 選 択率 (%)
2	3-ペンタノン	-5	23	94	91
3	炭酸ジメチル	0	28	93	91
4	アセトニトリル	0	45	87	92

MDB：1, 2-メチレンジオキシベンゼン

10 MDMA：3, 4-メチレンジオキシマンデル酸

比較例 1

実施例 2 において、有機溶媒を加えなかった以外は、実施例 2 と同様に反応を行った。すると、反応途中に反応液が高粘度化してしまい、攪拌はねの周辺部しか攪拌されず、全体を十分に攪拌出来なかった。その結果、1, 2-メチレンジオキシベンゼンの転化率は 94% であり、3, 4-メチレンジオキシマンデル酸の選択率は 77% であった。

実施例 5

第 1 図に示したような内容積 7 L の平底セパラブルフラスコに、窒素雰囲気下、
20 1, 2-メチレンジオキシベンゼン 500.0 g (4.09 mol) 及び 4-メチル-2-ペンタノン 250 ml (1, 2-メチレンジオキシベンゼンに対する有機溶媒の使用量は 500 ml/kg) を加えた後、攪拌しながら -10℃ まで冷却した。次いで、40 重量% グリオキシル酸水溶液 833.7 g (4.05 mol) と 96 重量% 硫酸 857.5 g (8.39 mol) との混合液をゆるやか

に滴下した後、 -5°C で23時間攪拌した。なお、反応途中の攪拌はスムーズに行えた。

その後、28重量%アンモニア水1030.0 g (16.93 mol)をゆるやかに添加して中和した。次いで、4-メチル-2-ペンタノン3000 mlを加えて 80°C まで加熱し、生成した3,4-メチレンジオキシマンデル酸を4-メチル-2-ペンタノン層（有機層）に抽出した。高速液体クロマトグラフィーにより有機層を分析したところ、1,2-メチレンジオキシベンゼンの転化率は95%であり、3,4-メチレンジオキシマンデル酸の選択率は90%であった。

実施例 6

10 内容積500 mlの平底セパラブルフラスコに、窒素雰囲気下、1,2-メチレンジオキシベンゼン50.0 g (0.409 mol)及び酢酸20 ml (1,2-メチレンジオキシベンゼンに対する酢酸の使用量は400 ml/kg)を加えた後、攪拌しながら 0°C まで冷却した。次いで、40重量%グリオキシル酸水溶液83.4 g (0.450 mol)と96重量%硫酸85.8 g (0.839 mol)との混合液を滴下した後、 0°C で9時間攪拌した。なお、反応途中の攪拌はスムーズに行えた。

その後、28重量%アンモニア水102.0 g (1.68 mol)をゆるやかに添加して中和した。次いで、2-ブタノン100 mlを加えて 60°C まで加熱し、生成した3,4-メチレンジオキシマンデル酸を2-ブタノン層（有機層）に抽出した。高速液体クロマトグラフィーにより有機層を分析したところ、1,2-メチレンジオキシベンゼンの転化率は95%であり、3,4-メチレンジオキシマンデル酸の選択率は91%であった。

実施例 7～12

25 実施例 6 において、1,2-メチレンジオキシベンゼンに対する酢酸の使用量、反応温度及び反応時間を変えたこと以外は、実施例 6 と同様にして反応を行った。結果を第2表に示す。

比較例 2～3

実施例 6 において、1,2-メチレンジオキシベンゼンに対する酢酸の使用量を本発明外とし、反応温度及び反応時間を変えたこと以外は、実施例 6 と同様に

して反応を行った。結果を併せて第2表に示す。

第2表

実施例及び 比較例	酢酸量 ¹⁾ (m l / k g)	反応温度 (℃)	反応時間 (h)	MDB転化 率 (%)	MDMA選 択率 (%)
実施例7	100	0	5	93	91
実施例8	200	0	7	96	91
実施例9	300	0	7	94	90
実施例10	500	0	12	95	90
実施例11	800	0	21	97	90
実施例12	1000	0	45	96	92
比較例2	50	0	7	95	82
比較例3	1500	0	63	97	85

1) 1, 2-メチレンジオキシベンゼンに対する酢酸の使用量

5 MDB : 1, 2-メチレンジオキシベンゼン

MDMA : 3, 4-メチレンジオキシマンデル酸

産業上の利用可能性

本発明により、1, 2-メチレンジオキシベンゼンとグリオキシル酸を反応さ
 10 せて、高選択率で3, 4-メチレンジオキシマンデル酸を製造することが出来、
 更には、反応のスケールをアップさせた際にも適用出来得る、工業的に好適な3,
 4-メチレンジオキシマンデル酸の製法を提供することが出来る。

請求の範囲

1. 強酸の存在下、1, 2-メチレンジオキシベンゼンとグリオキシル酸を反応させて3, 4-メチレンジオキシマンデル酸を製造する際に、非プロトン性の有機溶媒及び1, 2-メチレンジオキシベンゼン1 kgに対して100~1200 mlの有機酸から成る群より選択される少なくとも1種を存在させて反応を行うことを特徴とする3, 4-メチレンジオキシマンデル酸の製造方法。
2. 強酸が硫酸である請求の範囲第1項記載の3, 4-メチレンジオキシマンデル酸の製造方法。
- 10 3. 強酸の使用量が、1, 2-メチレンジオキシベンゼン1モルに対して0.50~3.00モルである請求の範囲第1項記載の3, 4-メチレンジオキシマンデル酸の製造方法。
4. 強酸の使用量が、1, 2-メチレンジオキシベンゼン1モルに対して1.00~2.50モルである請求の範囲第1項記載の3, 4-メチレンジオキシマン
- 15 デル酸の製造方法。
5. グリオキシル酸の使用量が、1, 2-メチレンジオキシベンゼン1モルに対して0.8~3.0モルである請求の範囲第1項記載の3, 4-メチレンジオキシマンデル酸の製造方法。
6. グリオキシル酸の使用量が、1, 2-メチレンジオキシベンゼン1モルに対して1.0~2.0モルである請求の範囲第1項記載の3, 4-メチレンジオキシ
- 20 シマンデル酸の製造方法。
7. 非プロトン性の有機溶媒が、エーテル類、ケトン類、カルボン酸エステル類、アミド類、尿素類及び炭酸エステル類から成る群より選択された少なくとも一種である請求の範囲第1~6項の何れか一項記載の3, 4-メチレンジオキシマン
- 25 デル酸の製造方法。
8. 非プロトン性の有機溶媒が、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトン、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、蟻酸エチル、蟻酸イソプロピル、蟻酸ブチル、酢酸メチル、酢酸

エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、1-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリドン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル及びジメチルスルホキシドから成る群より選択された少なくとも一種である請求の範囲第1～6項の何れか一項記載の3, 4-メチレンジオキシマンデル酸の製造方法。

9. 非プロトン性の有機溶媒が、1, 2-メチレンジオキシベンゼン1 kgに対して100～2000 mlの量で使用される請求の範囲第1～8項の何れか一項記載の3, 4-メチレンジオキシマンデル酸の製造方法。

10. 非プロトン性の有機溶媒が、1, 2-メチレンジオキシベンゼン1 kgに対して100～1000 mlの量で使用される請求の範囲第1～8項の何れか一項記載の3, 4-メチレンジオキシマンデル酸の製造方法。

11. 有機酸が、脂肪族カルボン酸類及びハロゲン化脂肪族カルボン酸類から成る群より選択された少なくとも一種である請求の範囲第1～6項の何れか一項記載の3, 4-メチレンジオキシマンデル酸の製造方法。

12. 有機酸が、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、n-吉草酸、トリフルオロ酢酸及びジクロロ酢酸から成る群より選択された少なくとも一種である請求の範囲第1～6項の何れか一項記載の3, 4-メチレンジオキシマンデル酸の製造方法。

13. 有機酸が、酢酸である請求の範囲第1～6項の何れか一項記載の3, 4-メチレンジオキシマンデル酸の製造方法。

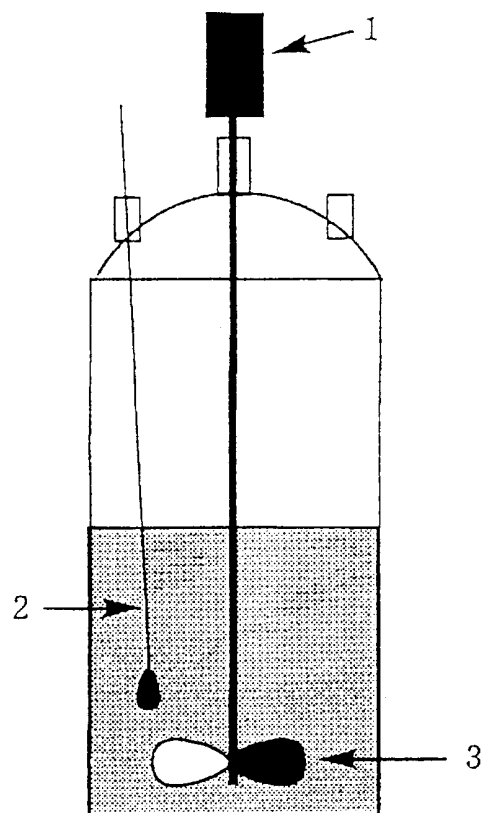
14. 有機酸が、1, 2-メチレンジオキシベンゼン1 kgに対して100～1000 mlの量で使用される請求の範囲第1～6及び12～13項の何れか一項記載の3, 4-メチレンジオキシマンデル酸の製造方法。

15. 有機酸が、1, 2-メチレンジオキシベンゼン1 kgに対して100～500の量で使用される請求の範囲第1～6及び12～13項の何れか一項記載の3, 4-メチレンジオキシマンデル酸の製造方法。

16. 反応が-20～10℃の反応温度で行われる請求の範囲第1～15項の何

れか一項記載の 3, 4 - メチレンジオキシマンデル酸の製造方法。

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07103

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C07D317/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07D317/00-72

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 2460, A1 (Haarmann und Reimer G.m.b.H.), 27 June, 1979 (27.06.79), Full text & DE, 2754490, A1 & US, 4190583, A & JP, 54-095573, A	1-16
A	JP, 8-059650, A (Ube Industries, Ltd.), 05 March, 1996 (05.03.96), Full text (Family: none)	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 January, 2001 (09.01.01)Date of mailing of the international search report
23 January, 2001 (23.01.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 00/07103

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. CL.⁷ C07D317/60

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. CL.⁷ C07D317/00-72

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 2460, A1 (Haarmann und Reimer G.m.b.H.) 27.6月.1979 (27.06.79) 文献全体 &DE, 2754490, A1 &US, 4190583, A &JP, 54-095573, A	1-16
A	JP, 8-059650, A (宇部興産株式会社) 5.3月.1996 (05.03.96) 文献全体 ファミリーなし	1-16

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.01.01

国際調査報告の発送日

23.01.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大宅 郁治

印

4 P

9737

電話番号 03-3581-1101 内線 3492