

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009 年 8 月 27 日(27.08.2009)

PCT

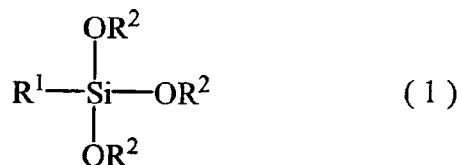
(10) 国際公開番号
WO 2009/104797 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/00 (2006.01) *A61Q 13/00* (2006.01)
A61K 8/58 (2006.01) *C11B 9/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/053301
- (22) 国際出願日: 2009 年 2 月 18 日(18.02.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-037430 2008 年 2 月 19 日(19.02.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阿部秀幸 (ABE, Hideyuki) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 重久真季子 (SHIGEHISA, Makiko) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 古谷 聡, 外 (FURUYA, Satoshi et al.); 〒1030007 東京都中央区日本橋浜町 2 - 1 7 - 8 浜町花長ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: FUNCTIONAL MATERIAL RELEASE AGENT

(54) 発明の名称: 機能性物質放出剤



(57) Abstract: Disclosed are: a functional material release agent including 35% to 95% by mass of the silicate ester compound represented by formula (1) and 0% to 40% by mass of the silicate ester compound represented by formula (2); a method for manufacturing the release agent; and compositions containing the release agent. (In the formula, R¹ is an aliphatic hydrocarbon group with a total of 4 to 22 carbon atoms, that may contain a phenyl group, a hydroxyl group, or an alkoxy group as a substituent; R² is the residue of functional alcohol minus one hydroxyl group; and R³ is a hydrogen atom or an alkyl group with one to six carbon atoms.)

(57) 要約: 本発明は、機能性物質放出剤、及びその製造方法、並びにこの機能性物質放出剤を含有する組成物を提供する。本発明は、式(1)で表されるケイ酸エステル化合物 35～95 質量%及び式(2)で表されるケイ酸エステル化合物 0～40 質量%を含む機能性物質放出剤、及びこの機能性物質放出剤の製造方法、並びにこの機能性物質放出剤を含有する組成物である。(式中、R¹は置換基としてフェニル基、水酸基又はアルコキシ基を有していても良い総炭素数 4～22 の脂肪族炭化水素基、R²は機能性アルコールから水酸基 1 個を除いた残基、R³は水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基である。)



WO 2009/104797 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明細書

機能性物質放出剤

技術分野

本発明は、各種製品への配合に有用な香料、抗菌剤、抗カビ剤等の機能性物質を放出するケイ酸エステル化合物を含む機能性物質放出剤、及びその製造方法、並びにこの機能性物質放出剤を含有する組成物に関する。

背景技術

調合香料は、揮発性の異なる、いわゆるトップノート、ミドルノート及びベースノートと呼ばれる多数の香気成分を調合し、求められる芳香を創造している。この調合香料は、使用中に、より揮発しやすい成分から優先的に揮散し、その結果、調合香料の香気は時間とともに変化していき、芳香を一定して長時間持続させることはできないという欠点が存在する。このような問題を解決するため、香料をマイクロカプセルに内蔵してゲル状基材中に分散させてなるゲル状芳香剤組成物が知られている（JP-A 63-260567）。しかしこの方法は、ゲル状製剤では有効であるが、粘度の低い液状製剤では、マイクロカプセルの浮化や沈降が生じ、製品中に安定に配合することが困難である。

アルコール系香料とメチルトリエトキシシラン等の有機ケイ素化合物とによるケイ酸エステルを用いた編織物処理用組成物や洗浄剤組成物、芳香剤も知られている（JP-A 54-59498、JP-A 54-93006、及びJP-A 58-2206

3)。しかしこれらの組成物では、疎水性が低いため、洗浄剤や芳香剤等の水系製品中でケイ酸エステルが分解が進行してしまい、効果が持続しない。

一方、水を含む洗剤等の製品中に混和しうるような、加水分解耐性がより高いポリアルコキシシロキサンを含むケイ酸エステル混合物が知られている(JP-A 2003-526644)。しかしながらこのケイ酸エステル混合物は、高分子化合物を含むため、洗浄剤や芳香剤等様々な製品に配合する場合、溶解性等配合性に問題がある。

上記のような製品中での分解は香料のみならず揮発性の抗菌、抗カビ剤においても同様の問題が存在し、その効果の持続と配合性とを両立させることが困難であった。

発明の開示

本発明は、下記式(1)で表されるケイ酸エステル化合物(以下、ケイ酸エステル化合物(1)という)35～95質量%及び下記式(2)で表されるケイ酸エステル化合物(以下、ケイ酸エステル化合物(2)という)0～40質量%を含む機能性物質放出剤、及びこの機能性物質放出剤の製造方法、並びにこの機能性物質放出剤を含有する組成物を提供する。



(式中、 R^1 は置換基としてフェニル基、水酸基又はアルコキシ基を有していても良い総炭素数4～22の脂肪族炭化水素基を示し、 R^2 は機能性アルコールから水酸基1個を除いた残基を示し、複数個の R^2 は同一でも異なっても良い。 R^3 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。)

本発明は、上記ケイ酸エステル化合物(1)及び(2)を含む組成物の機能性物質放出剤としての用途を提供する。

発明の詳細な説明

本発明は、製剤の形態や用途に関係なく安定に配合でき、実使用系で、長期に亘り一定した機能性物質を徐放できる機能性物質放出剤、及びその製造方法、並びにこの機能性物質放出剤を含有する組成物を提供する。

本発明の機能性物質放出剤は、ケイ酸エステル化合物(1)及び(2)を特定の組成比で含む新規な機能性物質放出剤であり、製剤の形態や用途に関係なく安定に配合でき、実使用系で、長期に亘り機能性物質を徐放することができる。また本発明の機能性物質放出剤を含有する本発明の組成物は、香料アルコール、抗

菌性アルコール等の機能性物質の放出を長期間持続させることができ、芳香や抗菌性を一定して長時間持続させることができる。

ケイ酸エステル化合物（１）及び（２）において、 R^1 は置換基としてフェニル基、水酸基又はアルコキシ基を有していても良い総炭素数４～２２の脂肪族炭化水素基を示し、置換基としてフェニル基、水酸基又はアルコキシ基を有していても良い総炭素数４～２２の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基が好ましく、炭素数６～１８の直鎖又は分岐鎖のアルキル基がより好ましく、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、 n -デシル基、 n -ドデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -オクタデシル基等の炭素数６～１８の直鎖アルキル基が更により好ましく、炭素数８～１８の直鎖アルキル基が更により好ましく、炭素数１０～１８の直鎖アルキル基が更により好ましい。

ケイ酸エステル化合物（１）及び（２）において、 R^2 は機能性アルコールから水酸基１個を除いた残基を示し、ケイ酸エステル化合物（１）及び（２）における複数個の R^2 は同一でも異なっても良い。

R^2 を形成する機能性アルコールとしては、調合香料成分である香料アルコール、防菌防黴性を有する抗菌性アルコール、保湿性を有する保湿性アルコール、生理活性を有する生理活性アルコール、着色性を有する着色性アルコール、一般的な表面活性を有する表面改質性アルコール等が挙げられ、香料アルコール、抗菌性アルコールが好ましく、香料アルコールがより好ましい。

機能性アルコールとしては、炭素数３～４０の機能性アルコールが好ましく、炭素数３～１５の機能性アルコールがより好ましい。機能性アルコールの具体例

としては、n-ヘキサノール、trans-2-ヘキセノール、青葉アルコール (cis-3-ヘキセノール)、3-オクタノール、1-オクテン-3-オール、2, 6-ジメチル-2-ヘプタノール、2, 4-ジメチル-3-シクロヘキセン-1-メタノール、4-イソプロピルシクロヘキサノール、4-イソプロピルシクロヘキシルメタノール、1-(4-イソプロピルシクロヘキシル)エタノール、p-tert-ブチルシクロヘキサノール、o-tert-ブチルシクロヘキサノール、4-メチル-3-デセン-5-オール、9-デセノール、10-ウンデセノール、リナロール、ゲラニオール、ネロール、シトロネロール、ロジノール、ジメチルオクタノール、ヒドロキシシトロネロール、テトラヒドロゲラニオール、テトラヒドロリナロール、ラバンジュロール、ムゴール、ミルセノール、ターピネオール、L-メントール、ボルネオール、イソプレゴール、テトラヒドロムゴール、ノポール、ファルネソール、ネロリドール、アンブリノール、1-(2-tert-ブチルシクロヘキシルオキシ)-2-ブタノール、ペンタメチルシクロヘキシルプロパノール、1-(2, 2, 6-トリメチルシクロヘキシル)-3-ヘキサノール、サンタロール、3, 7-ジメチル-7-メトキシオクタン-2-オール、3-メチル-5-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ペンタノール、2-エチル-4-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテノール、2-メチル-4-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテノール、2-メチル-4-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-1-ブタノール、3-メチル-5-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-4-ペンテン-2-オール、3, 3-ジメチル-5-(2, 2, 3-トリメチル-

3-シクロペンテン-1-イル)-4-ペンテン-2-オール、セドロール、ベチベロール、パチュリアルコール、ベンジルアルコール、 β -フェニルエチルアルコール、 γ -フェニルプロピルアルコール、シンナミックアルコール、アニスアルコール、ジメチルベンジルカルビノール、メチルフェニルカルビノール、ジメチルフェニルカルビノール、フェノキシエチルアルコール、スチラリルアルコール、ジメチルフェニルエチルカルビノール、チモール、カルバクロール、オイゲノール、イソオイゲノール、エチルバニリン、メタクロロキシレノール、2,4-ジクロロフェノール、2,4-ジクロロベンジルアルコール、ヒノキチオール、3-メチル-4-イソプロピルフェノール、2,2-ジメチル-3-(3-メチルフェニル)プロパノール、3-メチル-5-フェニルペンタノール、フェニルエチルメチルエチルカルビノール、トリクロサン、カプサイシン、トコフェロール、グリセロールモノラウレート、トリ(ヒドロキシメチル)ニトロメタン、2-ブロモ-2-ニトロプロパン-1,3-ジオール、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)-5,5'-ジメチルヒダントイン、ヘキサヒドロ-1,3,5-トリリス(ヒドロキシエチル)-S-トリアジン等が挙げられる。

これらの機能性アルコールの中では炭素数5~15の香料アルコール又は炭素数3~15の抗菌性アルコールがより好ましく、炭素数5~15の香料アルコールが更に好ましい。

炭素数5~15の香料アルコールとしては、例えば合成香料(化学工業日報社)記載のアルコールが挙げられ、具体的には、青葉アルコール(cis-3-ヘキセノール)、3-オクテノール(1-オクテン-3-オール)、9-デセノール、ゲラニオール、ネロール、シトロネロール、ロジノール、ファルネソール、ヒドロ

キシシトロネロール、3, 7-ジメチル-7-メトキシオクタン-2-オール、3-メチル-5-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ペンタノール、2-エチル-4-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテノール、2-メチル-4-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテノール、2-メチル-4-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-1-ブタノール、3-メチル-5-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-4-ペンテン-2-オール、3, 3-ジメチル-5-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-4-ペンテン-2-オール等の飽和又は不飽和の直鎖又は分岐鎖アルコール；ベンジルアルコール、2-フェニルエタノール (β -フェニルエチルアルコール)、シンナミックアルコール、 γ -フェニルプロピルアルコール、アニスアルコール、フェノキシエチルアルコール、スチラリルアルコール、3-メチル-5-フェニルペンタノール、2, 2-ジメチル-3-(3-メチルフェニル)-プロパノール等の芳香族アルコール；2, 4-ジメチル-3-シクロヘキセン-1-メタノール、4-イソプロピルシクロヘキシルメタノール、1-(4-イソプロピルシクロヘキシル)エタノール、p-tert-ブチルシクロヘキサノール、o-tert-ブチルシクロヘキサノール、L-メントール、1-(2-tert-ブチルシクロヘキシルオキシ)-2-ブタノール、ペンタメチルシクロヘキシルプロパノール、1-(2, 2, 6-トリメチルシクロヘキシル)-3-ヘキサノール、サンタロール、ベチペロール等の飽和又は不飽和の環式アルコール等が挙げられる。

炭素数 3 ~ 15 の抗菌性アルコールとしては、日本防菌防黴剤辞典（日本防菌

防黴学会発行) 記載の防菌防黴用に用いられるアルコールが挙げられ、具体的には、グリセロールモノラウレート、トリ (ヒドロキシメチル) ニトロメタン、2-ブロモ-2-ニトロプロパン-1, 3-ジオール、1, 3-ビス (ヒドロキシメチル) -5, 5'-ジメチルヒダントイン、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス (ヒドロキシエチル) -S-トリアジン等が挙げられる。

本発明の機能性物質放出剤中のケイ酸エステル化合物 (1) の含有量は35～95質量%であるが、ケイ酸エステル化合物 (1) の比率が多いほど疎水性が高くなり、洗浄剤や芳香剤等の水系製品中でケイ酸エステル化合物 (1) の分解が抑制でき、効果が持続する。ケイ酸エステル化合物 (1) の含有量は40～95質量%が好ましく、45～95質量%が好ましく、50～90重量%が更に好ましい。

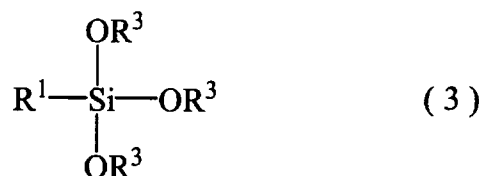
本発明の機能性物質放出剤中のケイ酸エステル化合物 (2) の含有量は0～40質量%であるが、含有する機能性物質や疎水性の低下の点から0.5～35質量%が好ましく、10～30質量%が特に好ましい。ここで、ケイ酸エステル化合物 (1) 及び (2) の含有量は、製造原料として用いる機能性アルコールや下記式 (3) で表される化合物、式 (4) で表されるトリハロゲン化シランを含まない、即ち、機能性アルコールでエステル化されたケイ酸エステル化合物中の含有量を表す。

本発明の機能性物質放出剤は、下記方法1又は2により製造することができる。

方法1：

下記式 (3) で表される化合物 (以下、化合物 (3) という) と機能性アルコ

ールとをエステル交換反応させる方法。



(式中、 R^1 及び R^3 は前記と同じ意味を示し、3個の R^3 は同一でも異なっても良い。)

方法2：

下記式(4)で表されるトリハロゲン化シラン(以下、トリハロゲン化シラン(4)という)と機能性アルコールとをエステル化反応させる方法。



(式中、 R^1 は前記と同じ意味を示し、Xはハロゲン原子を示す。)

方法1において、式(3)中の R^3 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示すが、入手性等の点からメチル基又はエチル基が好ましく、エチル基がより好ましい。

化合物(3)と機能性アルコールとのエステル交換反応において、化合物(3)に対して加える機能性アルコールのモル比により置換度が異なる反応物を与え、化合物(3)に対する機能性アルコールのモル比は0.1～1.0が好ましく、1～5がより好ましく、2～4が更に好ましく、2.5～3が更により好ましい。

方法1におけるエステル交換反応の反応温度は、化合物(3)及び機能性アルコールの沸点以下が好ましく、室温(20℃)～200℃がより好ましく、50～170℃が更に好ましく、70～150℃更により好ましく、90～130℃が特に好ましい。

方法1におけるエステル交換反応は、減圧下で行うことが、反応を速やかに進行させることができる等の点から好ましい。減圧度は反応温度にもよるが、化合物(3)及び機能性アルコールの沸点以下で行えばよく、1.3Pa～常圧(0.1MPa)が好ましく、130Pa～40kPaがより好ましく、1.3kPa～13kPaが更に好ましい。反応は反応初期から減圧下で行っても、途中から減圧下で行っても良い。

方法1におけるエステル交換反応は、触媒を添加することが、反応を速やかに進行させることができる等の点から好ましい。触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド等のアルカリ触媒や、アルミニウムテトライソプロポキシド、チタンテトライソプロポキシド等のルイス酸触媒を用いることができる。

方法2において、式(4)中のXはハロゲン原子を示すが、ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、塩素原子が好ましい。

トリハロゲン化シラン(4)と機能性アルコールとのエステル化反応において、トリハロゲン化シラン(4)に対して加える機能性アルコールのモル比により置換度が異なる反応物を与え、トリハロゲン化シラン(4)に対する機能性アルコ

ールのモル比は0.1～10好ましく、1～5がより好ましく、2～4が更に好ましく、2.7～3.3が更により好ましい。

方法2においては反応の進行に伴い酸が副生するため塩基を加えて反応することが好ましい。用いる塩基としては、例えば、トリエチルアミン等の3級アミンやピリジン等が挙げられる。

方法2のエステル化反応では多量の塩副生等の点から、溶媒を用いても良く、反応温度は、基質や溶媒が凝固しない低温で行うこともできる。反応終了後、溶媒を除去する必要がある場合には、各種公知の装置・設備を用いることができ、また脱塩には濾過や抽出、電機透析等、公知の方法を用いることができる。

方法1のエステル交換反応、方法2のエステル化反応で得られる本発明の機能性物質放出剤は、ケイ酸エステル化合物(1)及び(2)以外に、置換度の異なるケイ酸エステル化合物を含有していても、さらにシロキサンが縮合した鎖状または環状の重・縮合物を含有していても良い。また、方法1のエステル交換反応、方法2におけるエステル化反応は、2種以上の機能性アルコールを混合して用いても、2種以上のR¹で示される脂肪族炭化水素基を持つ化合物(3)又はトリハロゲン化シラン(4)を用いても良い。

ケイ酸エステル化合物(1)及び(2)を含む本発明の機能性物質放出剤は、長期に亘り機能性物質を徐放することができ、ケイ酸エステル化合物(1)及び(2)中のR²が香料アルコールや抗菌性アルコールから水酸基を1個除いた残基である場合、本発明の機能性物質放出剤は芳香や抗菌性を長時間持続させることができ、香料持続剤や抗菌性持続剤として有用である。

ケイ酸エステル化合物（１）及び（２）を含む本発明の機能性物質放出剤は、様々な製品に配合することができる。例えば、油系消臭芳香剤、粉末洗剤、固形石鹼、入浴剤、オムツ等の衛生品、エアゾール型等の消臭剤等非水溶液系製品の他、水溶液系での保存安定性に優れるため、香水、コロソ、水系消臭芳香剤をはじめ、液体洗剤・柔軟剤等の衣類用製品、食器用洗剤、液体石鹼・化粧水等の各種化粧用品、シャンプー・リンス・コンディショナー・スタイリング剤等の頭髪用製品、液体入浴剤、等に使用することができ、機能性アルコールの放出を長期間持続させることができる。

本発明の機能性物質放出剤を含有する本発明の組成物は、洗浄剤組成物、柔軟剤組成物、芳香剤組成物、消臭剤組成物等として用いることができる。

本発明の組成物中の本発明の機能性物質放出剤の含有量は、特に限定されずその用途により種々変えることができる。本発明の組成物を洗浄剤組成物や柔軟剤組成物として用いる場合、組成物中の本発明の機能性物質放出剤の含有量は０．００１～１０質量％が好ましく、０．０１～５質量％がより好ましい。本発明の組成物を芳香剤組成物として用いる場合、組成物中の本発明の機能性物質放出剤の含有量は０．００１～９０質量％が好ましく、０．０１～１０質量％がより好ましい。本発明の組成物を消臭剤組成物として用いる場合、組成物中の本発明の機能性物質放出剤の含有量は０．０００１～１０質量％が好ましく、０．００１～５質量％がより好ましい。

実施例

次の実施例は本発明の実施について述べる。 実施例は本発明の例示について

述べるものであり、本発明を限定するためではない。

合成例 1

オクチルケイ酸トリス（２－フェニルエチル）エステル〔トリス（２－フェニルエチルオキシ）オクチルシラン〕を含む機能性物質放出剤の合成

200 mL の四つ口フラスコにオクチルトリエトキシシラン 55.30 g (0.20 mol)、２－フェニルエタノール 65.99 g (0.54 mol)、2.8 % ナトリウムメトキシドメタノール溶液 0.958 mL を入れ、窒素気流下エタノールを留出させながら 115℃ で 2 時間攪拌した。2 時間後、槽内の圧力を徐々に 8 kPa まで下げ、エタノールを留出させながら 115～121℃ でさらに 3 時間攪拌した。3 時間後、冷却、減圧を解除した後、濾過を行い、オクチルケイ酸トリス（２－フェニルエチル）エステルを含む 94.84 g の淡黄色油状物を得た。得られた油状物のガスクロマトグラフィー（以下 GC という）分析結果を表 1 に示す。この結果から、化合物（１）のオクチルケイ酸トリス（２－フェニルエチル）エステルの含有量は 68.8 %、化合物（２）のオクチルケイ酸ビス（２－フェニルエチル）エチルエステルの含有量は 24.7 % であった。尚、この化合物（１）及び（２）の含有量は機能性アルコールでエステル化されたケイ酸エステル化合物中の含有量である（以下同様）。

表 1

合成例1のGC分析結果 ^{*1}	area%
2-フェニルエタノール	2.9
$C_8H_{17}Si(OEt)_3$	0.1
$C_8H_{17}Si(OEt)_2(OEtPh)$	2.8
$C_8H_{17}Si(OEt)(OEtPh)_2$	23.2
$C_8H_{17}Si(OEtPh)_3$	64.7
縮合物1 ^{*2}	1.2
縮合物2 ^{*3}	2.2

*1 : Etはエチル基、EtPhは2-フェニルエチル基を示す。

*2 : $C_8H_{17}-Si(OEtPh)_2-O-Si(OEtPh)(OEt)-C_8H_{17}$

*3 : $C_8H_{17}-Si(OEtPh)_2-O-Si(OEtPh)_2-C_8H_{17}$

合成例 2

ドデシルケイ酸トリス（2-フェニルエチル）エステル〔トリス（2-フェニルエチルオキシ）ドデシルシラン〕を含む機能性物質放出剤の合成

200 mLの四つ口フラスコにドデシルトリエトキシシラン50.36 g (0.15 mol)、2-フェニルエタノール51.61 g (0.42 mol)、2.8%ナトリウムメトキシドメタノール溶液1.537 mLを入れ、窒素気流下エタノールを留出させながら116℃で2時間攪拌した。2時間後、槽内の圧力を徐々に8 kPaまで下げ、エタノールを留出させながら116～121℃でさらに3時間攪拌した。3時間後、冷却、減圧を解除した後、濾過を行い、ドデシルケイ酸トリス（2-フェニルエチル）エステルを含む81.33 gの黄色油状物

を得た。得られた油状物のGC分析結果を表2に示す。この結果から、化合物(1)のドデシルケイ酸トリス(2-フェニルエチル)エステルの含有量は75.1%、化合物(2)のドデシルケイ酸ビス(2-フェニルエチル)エチルエステルの含有量は19.8%であった。

表2

合成例2のGC分析結果 ^{*1}	area%
2-フェニルエタノール	2.5
$C_{12}H_{25}Si(OEt)_3$	<0.1
$C_{12}H_{25}Si(OEt)_2(OEtPh)$	1.7
$C_{12}H_{25}Si(OEt)(OEtPh)_2$	18.4
$C_{12}H_{25}Si(OEtPh)_3$	69.9
縮合物1 ^{*2}	0.9
縮合物2 ^{*3}	2.2

*1: Etはエチル基、EtPhは2-フェニルエチル基を示す。

*2: $C_{12}H_{25}-Si(OEtPh)_2-O-Si(OEtPh)(OEt)-C_{12}H_{25}$

*3: $C_{12}H_{25}-Si(OEtPh)_2-O-Si(OEtPh)_2-C_{12}H_{25}$

合成例3

ヘキサデシルケイ酸トリス(2-フェニルエチル)エステル[トリス(2-フェニルエチルオキシ)ヘキサデシルシラン]を含む機能性物質放出剤の合成

200 mLの四つ口フラスコにヘキサデシルトリエトキシシラン50.56 g (0.13 mol)、2-フェニルエタノール44.43 g (0.36 mol)、

2. 8%ナトリウムメトキシドメタノール溶液0.375 mLを入れ、窒素気流下エタノールを留出させながら113~120℃で2時間攪拌した。2時間後、槽内の圧力を徐々に8 kPaまで下げ、エタノールを留出させながら120℃でさらに3時間攪拌した。3時間後、冷却、減圧を解除した後、濾過を行い、ヘキサデシルケイ酸トリス(2-フェニルエチル)エステルを含む77.52 gの黄色油状物を得た。得られた油状物のGC分析結果を表3に示す。この結果から、化合物(1)のヘキサデシルケイ酸トリス(2-フェニルエチル)エステルの含有量は69.9%、化合物(2)のヘキサデシルケイ酸ビス(2-フェニルエチル)エチルエステルの含有量は19.9%であった。

表 3

合成例3のGC分析結果*1	area%
2-フェニルエタノール	4.4
$C_{16}H_{33}Si(OEt)_3$	0.2
$C_{16}H_{33}Si(OEt)_2(OEtPh)$	1.5
$C_{16}H_{33}Si(OEt)(OEtPh)_2$	16.4
$C_{16}H_{33}Si(OEtPh)_3$	57.6
縮合物1*2	2.1
縮合物2*3	4.8

*1: Etはエチル基、EtPhは2-フェニルエチル基を示す。

*2: $C_{16}H_{33}-Si(OEtPh)_2-O-Si(OEtPh)(OEt)-C_{16}H_{33}$

*3: $C_{16}H_{33}-Si(OEtPh)_2-O-Si(OEtPh)_2-C_{16}H_{33}$

合成例 4

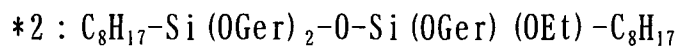
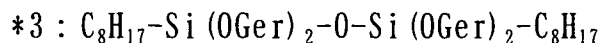
オクチルケイ酸トリゲラニルエステル〔トリス（３，７－ジメチルーオクター２，６－ジエニルオキシ）オクチルシラン〕を含む機能性物質放出剤の合成

３００ｍＬの四つ口フラスコにオクチルトリエトキシシラン８３．０１ｇ（０．３０ｍｏｌ）、ゲラニオール１２７．７６ｇ（０．８３ｍｏｌ）、２．８％ナトリウムメトキシドメタノール溶液０．８５７ｍＬを入れ、窒素気流下エタノールを留出させながら１１０～１１５℃で２．５時間攪拌した。２．５時間後、槽内の圧力を徐々に８ｋＰａまで下げ、エタノールを留出させながら１１０～１１９℃でさらに３時間攪拌した。３時間後、冷却、減圧を解除した後、濾過を行い、オクチルケイ酸トリゲラニルエステルを含む１７３．６１ｇの淡黄色油状物を得た。得られた油状物のＧＣ分析結果を表４に示す。この結果から、化合物（１）のオクチルケイ酸トリゲラニルエステルの含有量は７２．２％、化合物（２）のオクチルケイ酸ビスゲラニルエチルエステルの含有量は２３．０％であった。

表４

合成例４のＧＣ分析結果 ^{*１}	area%
ゲラニオール	3.7
$C_8H_{17}Si(OEt)_3$	<0.1
$C_8H_{17}Si(OEt)_2(OGer)$	2.2
$C_8H_{17}Si(OEt)(OGer)_2$	21.4
$C_8H_{17}Si(OGer)_3$	68.5
縮合物１ ^{*２}	0.7
縮合物２ ^{*３}	1.5

*１：Etはエチル基、Gerはゲラニオールから水酸基を除いた残基を示す。



合成例 5

ドデシルケイ酸トリゲラニルエステル〔トリス（3，7－ジメチルーオクター2，6－ジエニルオキシ）ドデシルシラン〕を含む機能性物質放出剤の合成

100 mL の四つ口フラスコにドデシルトリエトキシシラン19.64 g（59 mmol）、ゲラニオール25.14 g（163 mmol）、2.8%ナトリウムメトキシドメタノール溶液0.168 mLを入れ、窒素気流下エタノールを留出させながら117～119℃で2時間攪拌した。2時間後、槽内の圧力を徐々に8 kPaまで下げ、エタノールを留出させながら115～120℃でさらに3時間攪拌した。3時間後、冷却、減圧を解除した後、濾過を行い、ドデシルケイ酸トリゲラニルエステルを含む36.68 gの黄色油状物を得た。得られた油状物のGC分析結果を表5に示す。この結果から、化合物（1）のドデシルケイ酸トリゲラニルエステルの含有量は69.9%、化合物（2）のドデシルケイ酸ビスゲラニルエチルエステルの含有量は17.4%であった。

表 5

合成例5のGC分析結果* ¹	area%
ゲラニオール	6.2
$C_{12}H_{25}Si(OEt)_3$	<0.1
$C_{12}H_{25}Si(OEt)_2(OGer)$	1.4
$C_{12}H_{25}Si(OEt)(OGer)_2$	15.4
$C_{12}H_{25}Si(OGer)_3$	61.9
縮合物1* ²	3.3
縮合物2* ³	6.5

*1: Etはエチル基、Gerはゲラニオールから水酸基を除いた残基を示す。

*2: $C_{12}H_{25}-Si(OGer)_2-O-Si(OGer)(OEt)-C_{12}H_{25}$

*3: $C_{12}H_{25}-Si(OGer)_2-O-Si(OGer)_2-C_{12}H_{25}$

合成例 6

オクタデシルケイ酸トリス（２－フェニルエチル）エステル〔トリス（２－フェニルエチルオキシ）オクタデシルシラン〕を含む機能性物質放出剤の合成

500 mL の四つ口フラスコにオクタデシルトリクロロシラン 25.05 g (64.6 mmol)、無水ジクロロメタン 100 mL を入れ、3℃に冷却した。ここに予め２－フェニルエタノール 24.87 g (203.6 mmol) とピリジン 16.12 g (203.8 mmol) と無水ジクロロメタン 60 mL とを混合した溶液を 50 分かけて滴下した。滴下後、氷浴をはずして室温（20℃）で 2.

5時間攪拌した。2. 5時間後、エタノール10gを加え、500mL分液ロートに移した。イオン交換水150mLを加えた水洗を6回行い、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、減圧下溶媒留去した。さらに、13.3Paの減圧下、110℃、1時間処理して揮発分を除去し、40.07gの無色油状物を得た。GC分析の結果、化合物(1)のオクタデシルケイ酸トリス(2-フェニルエチル)エステルの含有量は84.9%、化合物(2)のオクタデシルケイ酸ビス(2-フェニルエチル)エチルエステルの含有量は1.1%であった。

合成例7

オクタデシルケイ酸トリス(cis-3-ヘキセニル)エステル[トリス(cis-3-ヘキセニルオキシ)オクタデシルシラン]を含む機能性物質放出剤の合成

1Lの四つ口フラスコにオクタデシルトリクロロシラン49.48g(0.13mol)、無水ジクロロメタン200mLを入れ、3℃に冷却した。ここに予めcis-3-ヘキセノール40.24g(0.40mol)とピリジン31.17g(0.40mol)と無水ジクロロメタン150mLとを混合した溶液を70分かけて滴下した。この間無水ジクロロメタン50mLを追加した。滴下後、氷浴をはずして室温(20℃)で6時間攪拌した。6時間後、エタノール20gを加え、1L分液ロートに移した。イオン交換水200mLを加えた水洗を7回行い、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、減圧下溶媒留去した。さらに、13.3Paの減圧下、100℃、1時間処理して揮発分を除去し、71.73gの無色油状物を得た。GC分析の結果、化合物(1)のオクタデシルケイ

酸トリス (cis-3-ヘキセニル) エステルの含有量は 87.0%、化合物 (2) のオクタデシルケイ酸ビス (cis-3-ヘキセニル) エチルエステルの含有量は 1.2% であった。

合成例 8

メチルケイ酸トリス (2-フェニルエチル) エステル [トリス (2-フェニルエチル) メチルシラン] を含む機能性物質放出剤の合成

1 L の五つ口フラスコにメチルトリクロロシラン 25.02 g (0.17 mol)、無水ジクロロメタン 170 mL を入れ、3℃ に冷却した。ここに予め 2-フェニルエタノール 64.27 g (0.53 mol) とピリジン 41.60 g (0.53 mol) と無水ジクロロメタン 100 mL とを混合した溶液を 95 分かけて滴下した。この間無水ジクロロメタン 130 mL を追加した。滴下後、氷浴をはずして室温 (22℃) で 75 分攪拌した。75 分後、エタノール 30 g を加え、1 L 分液ロートに移した。イオン交換水 200 mL を加えた水洗を 6 回行い、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、減圧下溶媒留去した。さらに、13.3 Pa の減圧下、100℃、30 分処理して揮発分を除去し、71.73 g の無色油状物を得た。GC 分析の結果、メチルケイ酸トリス (2-フェニルエチル) エステルの含有量は 88.3%、メチルケイ酸ビス (2-フェニルエチル) エチルエステルの含有量は 3.9% であった。

実施例 1～4、比較例 1

下記表 6 に示す未賦香液体柔軟剤 A を定法により調製した。次いでこの未賦香液体柔軟剤 A に対し、合成例 1～3 及び 6 で得られた本発明の機能性物質放出剤、

また合成例 8 で得られた比較の機能性物質放出剤を 0.5 質量% 配合して柔軟剤組成物を調製した。この柔軟剤組成物を 50 mL のスクリー管に入れ、密栓して 40℃ の恒温槽に 2 週間保存した。保存前後の香料アルコール（2-フェニルエタノール）量を HPLC（検出器 UV）で測定し、ケイ酸エステル化合物の残存率を求めた。結果を表 7 に示す。

表 6

未 賦 香 液 体 柔 軟 剤 A	配合量 (質量%)
カチオン系柔軟基剤 ¹⁾	15
ポリオキシエチレン(20)ラウリルエーテル	3
塩化カルシウム	0.05
硬化牛脂脂肪酸1.7モルとグリセリン1モルの脱水縮合物	1
エタノール	0.25
エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩	0.01
濃塩酸	適量
イオン交換水	残部

1) N-(3-アミノプロピル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチルアミンと硬化牛脂脂肪酸を1対1.9のモル比で公知の方法に従って脱水縮合させたもの。

表 7

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
機能性物質 放出剤の種類	合成例1	合成例2	合成例3	合成例6	合成例8
ケイ酸エステル 化合物の残存率 (%)	52	98	97	>98	<1 (1日保存)

実施例 5 ～ 8、比較例 2 ～ 3

実施例 1 ～ 4、比較例 1 と同様に調製した柔軟剤組成物、並びに未賦香液体柔軟剤 A にフェニルエチルアルコールを 0.5 質量% 配合した柔軟剤組成物を用い、これらの柔軟剤組成物について、40℃、2 週間保存前後の香りの持続性を下記方法で評価した。結果を表 8 に示す。

< 香りの持続性評価法 >

あらかじめ、市販の弱アルカリ性洗剤（花王（株）アタック）を用いて、木綿タオル 24 枚を日立全自動洗濯機 NW-6CY で 5 回洗浄を繰り返し、室内乾燥することによって、過分の薬剤を除去した（洗剤濃度 0.0667 質量%、水道水 47 L 使用、水温 20℃、洗浄 10 分、ため濯ぎ 2 回）。

National 電気バケツ N-BK2-A に、5 L の水道水を注水し、ここに柔軟剤組成物 10 g / 衣料 1.0 kg となるように 40℃、2 週間保存前後の各柔軟剤組成物を溶解（処理浴の調製）させ、1 分後、上述の方法で前処理を行った 2 枚の木綿タオルを 5 分間浸漬処理し、浸漬処理後、2 枚の木綿タオルを National 電気洗濯機 NA-35 に移し、3 分間脱水処理を行った。脱水処

理後、約 20℃の室内に放置して 1 晩乾燥させ、乾燥後のタオルを 8 つ折りにし、約 20℃の室内に 1 週間放置した。

脱水処理後、乾燥後、1 週間放置後のタオルについて、フェニルエチルアルコールの香り強度専門パネラー 10 人により、以下の基準で官能評価を行い、平均値を求めた。平均値 3 を◎、平均値 2.0 以上 3.0 未満を○、平均値 1.0 以上 2.0 未満を△、平均値 0 以上 1.0 未満を×とした。

評価基準

- 3 フェニルエチルアルコールの香りが強い
- 2 フェニルエチルアルコールの香りがわかる
- 1 フェニルエチルアルコールの香りとはわからないが、何か香りがある
- 0 フェニルエチルアルコールの香りが無い

表 8

	実施例5		実施例6		実施例7		実施例8		比較例2		比較例3	
	前	後	前	後	前	後	前	後	前	後	前	後
機能性物質 放出剤の種類	合成例1		合成例2		合成例3		合成例6		合成例8		フェニルエチル アルコール	
40°C/2週間保存	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
官能評価結果	脱水処理後		○	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎
	乾燥後		○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
	1週間放置後		○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

表 8 から明らかなように、比較例 2 及び 3 では保存での分解により、香りの持続性が低下しているが、本発明の機能性物質放出剤を含有する組成物は保存安定性に優れるため、香りが長期間持続している。

実施例 9 ～ 11

上記未賦香液体柔軟剤 A に対し、合成例 4, 5 及び 7 で得られた本発明の機能性物質放出剤を 0.5 質量% 配合した柔軟剤組成物についても、実施例 5 ～ 8 と同様の評価法により本発明の効果を確認することができる。

請求の範囲

1. 下記式（１）で表されるケイ酸エステル化合物 35～95 質量％及び下記式（２）で表されるケイ酸エステル化合物 0～40 質量％を含む機能性物質放出剤。



（式中、 R^1 は置換基としてフェニル基、水酸基又はアルコキシ基を有していても良い総炭素数 4～22 の脂肪族炭化水素基を示し、 R^2 は機能性アルコールから水酸基 1 個を除いた残基を示し、複数個の R^2 は同一でも異なっても良い。 R^3 は水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基を示す。）

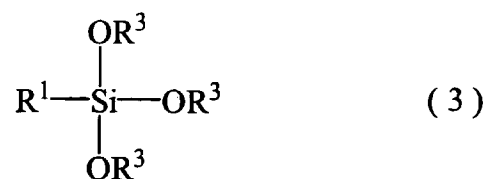
2. 機能性アルコールが香料アルコールである請求項 1 記載の機能性物質放出剤。

3. 香料持続剤である請求項 1 又は 2 記載の機能性物質放出剤。

4. 請求項 1～3 いずれかに記載の機能性物質放出剤を含有する組成物。

5. 下記式（３）で表される化合物と機能性アルコールとをエステル交換反応

させる、請求項 1 ～ 3 いずれかに記載の機能性物質放出剤の製造方法。



(式中、 R^1 及び R^3 は請求項 1 と同じ意味を示し、3 個の R^3 は同一でも異なっても良い。)

6. 下記式 (4) で表されるトリハロゲン化シランと機能性アルコールとをエステル化反応させる、請求項 1 ～ 3 いずれかに記載の機能性物質放出剤の製造方法。



(式中、 R^1 は請求項 1 と同じ意味を示し、 X はハロゲン原子を示す。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/053301

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/00(2006.01) i, A61K8/58(2006.01) i, A61Q13/00(2006.01) i, C11B9/00(2006.01) i

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)

C09K3/00, A61K8/58, A61Q13/00, C11B9/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
A	JP 2000-297292 A (General Electric Co.), 24 October, 2000 (24.10.00) & EP 982023 A2 & US 6083901 A	1-6
A	JP 2007-518713 A (General Electric Co.), 12 July, 2007 (12.07.07) & US 2005/136021 A1 & WO 2005/066187 A1 & EP 1697386 A1 & MX 2006007050 A1 & BR 200417277 A	1-6
A	JP 2003-526644 A (Henkel KGaA), 09 September, 2003 (09.09.03) & WO 2001/068037 A2 & DE 10012949 A1 & AU 200160102 A & EP 1263405 A2 & US 2004/072704 A1	1-6



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 application or patent 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

25 May, 2009 (25.05.09)

Date of mailing of the international search report

02 June, 2009 (02.06.09)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/053301

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-237175 A (General Electric Co.), 08 September, 1998 (08.09.98) & GB 2319527 A & DE 19750706 A1 & FR 2756291 A1	1-6
A	JP 07-268383 A (Toru YAMAMOTO), 17 October, 1995 (17.10.95) & EP 281034 A & US 4880851 A	1-6
A	JP 2001-512772 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 28 August, 2001 (28.08.01) & WO 99/007789 A1 & EP 1003815 A1 & US 6225391 B1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K3/00(2006.01)i, A61K8/58(2006.01)i, A61Q13/00(2006.01)i, C11B9/00(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C09K3/00, A61K8/58, A61Q13/00, C11B9/00

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

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 請求項の番号
A	JP 2000-297292 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 2000.10.24 & EP 982023 A2 & US 6083901 A	1 - 6
A	JP 2007-518713 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 2007.07.12 & US 2005/136021 A1 & WO 2005/066187 A1 & EP 1697386 A1 & MX 2006007050 A1 & BR 200417277 A	1 - 6

☒ 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

2 5 . 0 5 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 6 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

中野 孝一

4 V

9 1 5 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

C (続き) . 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 請求項の番号
A	JP 2003-526644 A (ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・ア ウフ・アクチエン) 2003. 09. 09 & WO 2001/068037 A2 & DE 10012949 A1 & AU 200160102 A & EP 1263405 A2 & US 2004/072704 A1	1 - 6
A	JP 10-237175 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 1998. 09. 08 & GB 2319527 A & DE 19750706 A1 & FR 2756291 A1	1 - 6
A	JP 07-268383 A (山本 亨) 1995. 10. 17 & EP 281034 A & US 4880851 A	1 - 6
A	JP 2001-512772 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アン ド・カンパニー) 2001. 08. 28 & WO 99/007789 A1 & EP 1003815 A1 & US 6225391 B1	1 - 6