

(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
2014 年 12 月 31 日(31.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/208380 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 233/65 (2006.01) A61K 8/42 (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/065876
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 16 日(16.06.2014)
- (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 2013-132494 2013 年 6 月 25 日(25.06.2013) JP
特願 2013-132495 2013 年 6 月 25 日(25.06.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目 4 番 5 号 Osaka (JP). 国立大学法人山口大学(YAMAGUCHI UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒7538511 山口県山口市吉田 1 6 7 7 - 1 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 坂西裕一(SAKANISHI, Yuichi); 〒7390695 広島県大竹市東栄 2 丁目 1 番 4 号株式会社ダイセル内 Hiroshima (JP). 佐伯隆(SAEKI, Takashi); 〒7558611 山口県宇部市常盤台 2 - 1 6 - 1 国立大学法人山口大学工学部内 Yamaguchi (JP). 鳴坂侑祐(NARUSAKA, Yusuke); 〒7558611 山口県宇部市常盤台 2 - 1 6 - 1 国立大学法人山口大学工学部内 Yamaguchi (JP). 伊藤磨美(ITO, Mami); 〒7558611 山口県宇部市常盤台 2 - 1 6 - 1 国立大学法人山口大学工学部内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihiisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町 2 番 1 8 号南森町共同ビル 2 階 Osaka (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: THICKENING AGENT AND COMPOSITION THICKENED USING SAME

(54) 発明の名称: 増粘安定剤、及びそれを用いた増粘安定化組成物

(57) Abstract: Provided are a compound for thickening or gelling a fluid organic material to the desired viscosity or uniformly stabilizing a composition containing a fluid organic material, a thickening agent containing the compound, a thickened composition containing the thickening agent and a fluid organic material, and a method for manufacturing said composition. The compound of the invention is represented by the formula $(R^2-HNOC)_m-R^1-(CONH-R^3)_n$ (1) (in the formula, $m+n$ is 3 or 4; when $m+n$ is 4, n is an integer of 1-3, R^1 is a tetravalent group containing two or more benzene rings, and R^2 and R^3 are mutually different groups selected from aromatic hydrocarbon groups and aliphatic hydrocarbon groups having 6 or more carbon atoms)

(57) 要約: 流動性有機物質を所望の粘度に増粘若しくはゲル化、又は流動性有機物質を含有する組成物を均一に安定化する化合物、前記化合物を含む増粘安定剤、前記増粘安定剤と流動性有機物質を含む増粘安定化組成物、及びその製造方法を提供する。本発明の化合物は、下記式 (1) で表される。 $(R^2-HNOC)_m-R^1-(CONH-R^3)_n$ (1) (式中、 $m+n$ は 3 又は 4 である。 $m+n$ が 3 の時、 n は 0、 R^1 はベンゼン環から 3 個の水素原子を除いた基、 R^2 は炭素数 6 以上の脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基から選択される基である。 $m+n$ が 4 の時、 n は 1~3 の整数、 R^1 はベンゼン環を 2 個以上含む 4 価の基、 R^2 、 R^3 は互いに異なって、炭素数 6 以上の脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基から選択される基である)



WO 2014/208380 A1

明 細 書

発明の名称：増粘安定剤、及びそれを用いた増粘安定化組成物 技術分野

[0001] 本発明は、オイル等の流動性有機物質を増粘安定化する作用を有する新規な化合物、及びそれを用いた増粘安定剤、並びにそれを含有する増粘安定化組成物に関する。本願は、２０１３年６月２５日に日本に出願した、特願２０１３－１３２４９４号、及び特願２０１３－１３２４９５号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 液体を増粘安定化する方法は産業上非常に重要な技術であり、例えば、準安定状態の乳化物であるマヨネーズやサラダドレッシング等が長期間安定的にその乳化状態を維持することができるのは、水性成分が増粘安定化されているためである。そのため、種々の増粘安定剤が開発されてきた。

[0003] 水性媒体の増粘安定剤としては、例えば、アルキルアクリレートコポリマー等が知られている。

[0004] 一方、流動性有機物質（例えば、油性媒体等の流動性を有する有機物質）の増粘安定剤としては、１２－ヒドロキシステアリン酸が知られている（特許文献１等）。１２－ヒドロキシステアリン酸は、主に、食用油の廃棄処理にそのゲル化作用が利用されている。しかし、１２－ヒドロキシステアリン酸はゲル化の程度を調整することができず、完全に固化するか液体のままかの何れかの状態にしか誘導することができなかった。

[0005] その他、流動性有機物質の増粘安定剤としては、アミド結合を増粘安定化の駆動力とする化合物（例えば、特許文献２～５に記載の化合物）が知られている。しかし、これらの化合物で増粘された化合物は経時的に結晶が析出しやすく、組成を均一に安定化することが困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平01－163111号公報

特許文献2：特開平10－231465号公報

特許文献3：特開2004－339434号公報

特許文献4：特開平10－273477号公報

特許文献5：特開2000－72736号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 従って、本発明の目的は、流動性有機物質を所望の粘度に増粘若しくはゲル化、又は流動性有機物質を含有する組成物を均一に安定化する化合物を提供することにある。

本発明の他の目的は、前記化合物を含有する増粘安定剤、前記増粘安定剤により増粘、ゲル化、又は安定化された増粘安定化組成物、及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定の構造を有する化合物は流動性有機物質を増粘、ゲル化、又は流動性有機物質を含有する組成物を均一に安定化すること（＝組成物の沈降、局所的な凝集、又は濃縮を防ぎ、均一状態を安定的に維持すること）ができること、流動性有機物質の種類により選択して使用することにより、流動性有機物質の粘度を所望の粘度にまで増粘又はゲル化、若しくは流動性有機物質を含有する組成物を均一に安定化することができることを見いだした。本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

[0009] すなわち、本発明は、下記式（1）



（式中、 $m+n$ は3又は4である。 $m+n$ が3の時、 n は0、 R^1 はベンゼン環から3個の水素原子を除いた基、 R^2 は炭素数6以上の脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基から選択される基である。 $m+n$ が4の時、 n は1～3の整数、 R^1 はベンゼン環を2個以上含む4価の基、 R^2 、 R^3 は互いに異なって

、炭素数 6 以上の脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基から選択される基である)

で表される化合物を提供する。

[0010] 本発明は、また、前記化合物を含む増粘安定剤を提供する。

[0011] 本発明は、また、前記増粘安定剤と流動性有機物質を含む増粘安定化組成物を提供する。

[0012] 本発明は、また、前記増粘安定剤と流動性有機物質を相溶させる工程を含む増粘安定化組成物の製造方法を提供する。

[0013] すなわち、本発明は以下に関する。

[1] 下記式 (1)



(式中、 $m+n$ は 3 又は 4 である。 $m+n$ が 3 の時、 n は 0、 R^1 はベンゼン環から 3 個の水素原子を除いた基、 R^2 は炭素数 6 以上の脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基から選択される基である。 $m+n$ が 4 の時、 n は 1～3 の整数、 R^1 はベンゼン環を 2 個以上含む 4 価の基、 R^2 、 R^3 は互いに異なって、炭素数 6 以上の脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基から選択される基である)

で表される化合物。

[2] R^1 におけるベンゼン環を 2 個以上含む 4 価の基が、ベンゾフェノン、ビフェニル、又はナフタレンから 4 個の水素原子を除いた基である [1] に記載の化合物。

[3] R^2 、 R^3 が、炭素数 6 以上の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、又は炭素数 6 以上の直鎖状若しくは分岐鎖状アルケニル基である [1] 又は [2] に記載の化合物。

[4] [1] ～ [3] の何れか 1 つに記載の化合物を含む増粘安定剤。

[5] [4] に記載の増粘安定剤と流動性有機物質を含む増粘安定化組成物。

[6] 流動性有機物質が、炭化水素油、エーテル、ハロゲン化炭化水素、

石油成分、動植物油、シリコン油、エステル、芳香族カルボン酸、及びピリジンから選択される少なくとも１種である〔５〕に記載の増粘安定化組成物。

〔７〕 〔４〕に記載の増粘安定剤と流動性有機物質を相溶させる工程を含む増粘安定化組成物の製造方法。

発明の効果

〔００１４〕 本発明の式（１）で表される化合物は、流動性有機物質と相溶させることにより、容易に流動性有機物質を増粘若しくはゲル化、又は流動性有機物質を含有する組成物を均一に安定化することができる。また、本発明の式（１）で表される化合物で増粘安定化された化合物は、増粘若しくはゲル化された状態を安定的に維持することができる。そのため、本発明の式（１）で表される化合物は、化粧品、塗料、食品、医薬品等の増粘安定剤として好適に使用することができ、発明の式（１）で表される化合物を使用することによりそれらの粘度を所望の範囲に調整することができ、それらの組成を均一に維持することができ、それらの使用性を向上することができる。

発明を実施するための形態

〔００１５〕 〔式（１）で表される化合物〕

本発明の化合物は下記式（１）で表される。



〔００１６〕 式中、 $m+n$ は３又は４である。 $m+n$ が３の時、 n は０、 R^1 はベンゼン環から３個の水素原子を除いた基、 R^2 は炭素数６以上の脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基から選択される基である。 $m+n$ が４の時、 n は１～３の整数、 R^1 はベンゼン環を２個以上含む４価の基、 R^2 、 R^3 は互いに異なって、炭素数６以上の脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基から選択される基である。

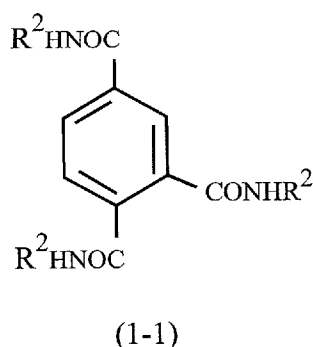
〔００１７〕 R^2 、 R^3 における炭素数６以上の脂肪族炭化水素基としては、例えば、ヘキシル、オクチル、２－エチルヘキシル、デシル、ラウリル、ミリスチル、ステアリル、ノナデシル基等の炭素数６～２０程度（好ましくは６～１８）の

直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基；2-ヘキセニル、3-ヘキセニル、4-ヘキセニル、5-ヘキセニル、7-オクテニル、9-デセニル、11-ドデセニル、オレイル基等の炭素数6～20程度（好ましくは6～18）の直鎖状若しくは分岐鎖状アルケニル基；ヘキシニル、オクチニル、デシニル、ペンタデシニル、オクタデシニル基等の炭素数6～20程度（好ましくは6～18、特に好ましくは12～18）の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキニル基等を挙げることができる。

[0018] R^2 、 R^3 における炭素数6以上の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル、ナフチル基等の炭素数6～20程度（好ましくは6～14）の芳香族炭化水素基を挙げることができる。

[0019] 式（1）で表される化合物における $m+n$ が3である化合物としては、例えば、下記式（1-1）で表される化合物等を挙げることができる。

[0020] [化1]



[0021] 上記式中、3個の R^2 は全て同一に炭素数6以上の脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基から選択される基であり、なかでも炭素数6以上の脂肪族炭化水素基が好ましく、特に好ましくは炭素数6以上の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、又は炭素数6以上の直鎖状若しくは分岐鎖状アルケニル基であり、最も好ましくは炭素数6～20の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、又は炭素数6～20の直鎖状若しくは分岐鎖状アルケニル基である。

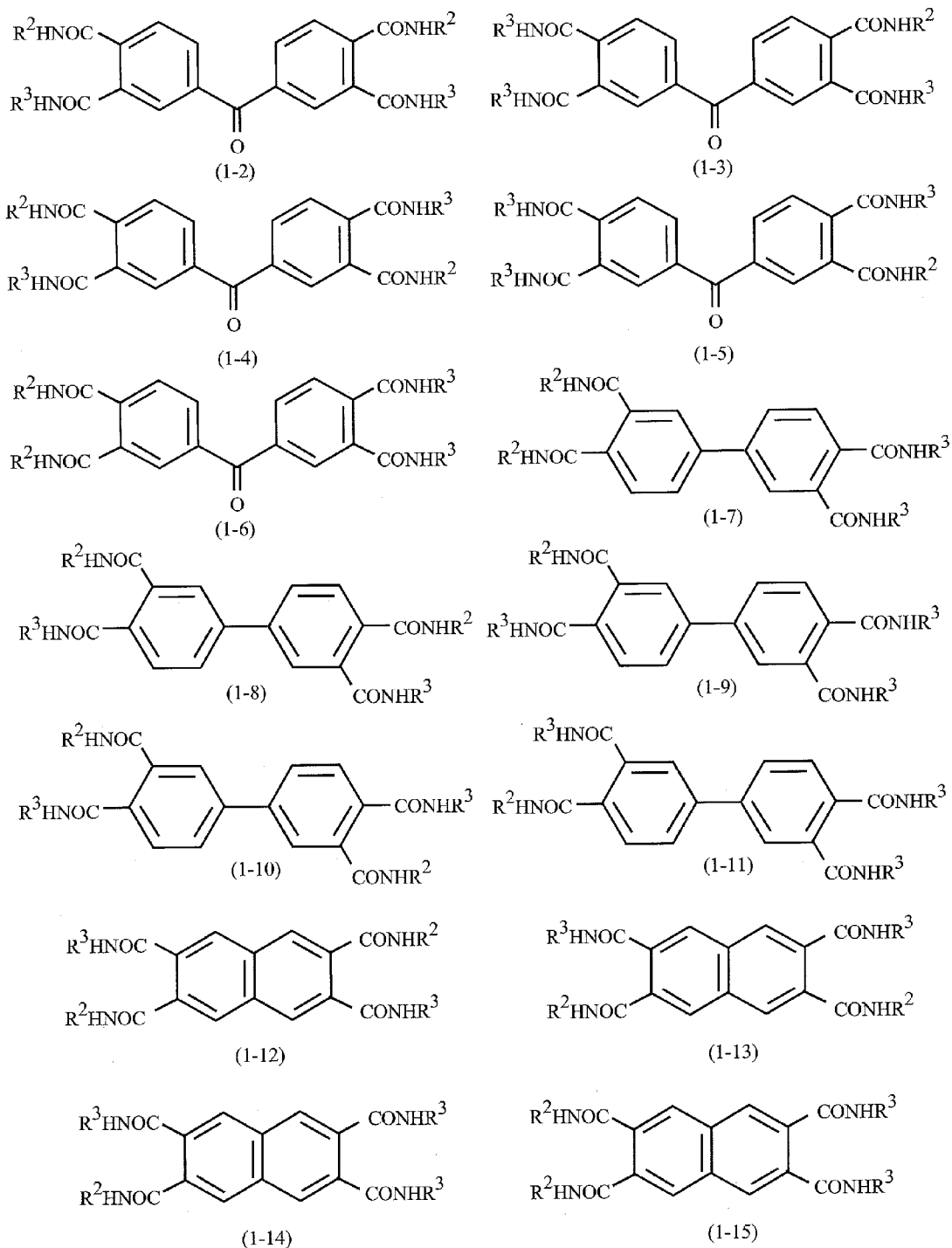
[0022] $m+n$ が4の時、 R^1 はベンゼン環を2個以上含む4価の基を示し、例えば、ベンゾフェノン、ビフェニル、及びナフタレン等から選択される芳香族炭化水素（好ましくは、ベンゼン環を2個含む芳香族炭化水素）から4個の水

素原子を除いた基を挙げることができる。

[0023] $m+n$ が 4 の時、 n は 1 ～ 3 の整数を示し、好ましくは 2 である。

[0024] 式 (1) で表される化合物における $m+n$ が 4 である化合物としては、例えば、下記式 (1-2) ～ (1-15) で表される化合物等を挙げることができる。

[0025] [化2]



[0026] 上記式中、 R^2 、 R^3 は互いに異なって、炭素数6以上の脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基から選択される基であり、なかでも炭素数6以上の脂肪族炭化水素基が好ましく、特に好ましくは炭素数6～20（好ましくは6～18、特に好ましくは8～18）の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数6～20（好ましくは6～18、特に好ましくは12～18）の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基である。 R^2 、 R^3 の好ましい組み合わせとしては、直鎖状アルキル基と分岐鎖状アルキル基の組み合わせ、直鎖状アルケニル基と分岐鎖状アルキル基の組み合わせ、直鎖状アルキル基と直鎖状アルケニル基の組み合わせである。

[0027] 式（1）で表される化合物は、例えば、下記方法等により製造することができる。

1. 芳香族カルボン酸を塩化チオニルと反応させて芳香族カルボン酸クロライドを得、得られた芳香族カルボン酸クロライドにアミン〔式（1）で表される化合物における $m+n$ が3である化合物を製造する場合は、 R^2-NH_2 、式（1）で表される化合物における $m+n$ が4である化合物を製造する場合は、 R^2-NH_2 と R^3-NH_2 〕を反応させる方法

2. 前記芳香族カルボン酸に対応する芳香族カルボン酸無水物にアミン（1）（ R^2-NH_2 ）を反応させてアミック酸を得、更にアミン（2）〔式（1）で表される化合物における $m+n$ が3である化合物を製造する場合は、 R^2-NH_2 、式（1）で表される化合物における $m+n$ が4である化合物を製造する場合は、 R^3-NH_2 〕を縮合剤を用いて縮合させる方法

[0028] 式（1）で表される化合物における $m+n$ が3である化合物を製造する場合、前記芳香族カルボン酸としては、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸（＝トリメリット酸）を使用することができる。

[0029] 式（1）で表される化合物における $m+n$ が4である化合物を製造する場合、前記芳香族カルボン酸としては、下記式



（ R^1 はベンゼン環を2個以上含む4価の基を示す）

で表される化合物を使用することができる。具体的には、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、1, 1'-ビフェニル-2, 3, 3', 4'-テトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸等のベンゼン環を2個以上含む芳香族炭化水素基に4個のカルボキシル基が結合してなる化合物を挙げることができる。

[0030] アミン (R^2-NH_2 、 R^3-NH_2 ; R^2 、 R^3 は前記に同じ) としては、例えば、ヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン等の、炭素数6以上（好ましくは、炭素数6～20）の脂肪族炭化水素基（好ましくは、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、アルケニル基、又はアルキニル基）であるアミンを挙げることができる。

[0031] 上記1の方法において、芳香族カルボン酸クロライドとアミンの反応は、例えばアミンを仕込んだ系内に芳香族カルボン酸クロライドを滴下することにより行うことができる。

[0032] アミンの使用量 (R^2-NH_2 と R^3-NH_2 を併用する場合はその総量) は、芳香族カルボン酸クロライド1モルに対して、例えば3～8モル程度、好ましくは3～6モルである。

[0033] そして、 R^2-NH_2 と R^3-NH_2 を併用する場合は、その使用割合を調整することにより、得られる式(1)で表される化合物中の(CONH- R^2)基と(CONH- R^3)基の数をコントロールすることができる。

[0034] 芳香族カルボン酸クロライドとアミンの反応は、溶媒の存在下又は非存在下で行うことができる。前記溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、石油エーテル等の飽和又は不飽和炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；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、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル系溶媒；アセトニト

リル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；スルホラン等のスルホラン系溶媒；ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒；シリコンオイル等の高沸点溶媒等を挙げることができる。これらは1種を単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

[0035] 前記溶媒の使用量としては、芳香族カルボン酸クロライドとアミンの総量に対して、例えば50～300重量%程度、好ましくは100～250重量%である。溶媒の使用量が上記範囲を上回ると反応成分の濃度が低くなり、反応速度が低下する傾向がある。

[0036] 芳香族カルボン酸クロライドとアミンの反応（＝滴下）は、通常、常圧下で行われる。また、上記反応（＝滴下時）の雰囲気としては反応を阻害しない限り特に限定されず、例えば、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の何れであってもよい。反応温度（＝滴下時温度）は、例えば30～60℃程度である。反応時間（＝滴下時間）は、例えば0.5～20時間程度である。反応（＝滴下）終了後は、熟成工程を設けてもよい。熟成工程を設ける場合、熟成温度は例えば30～60℃程度、熟成時間は例えば1～5時間程度である。また、反応はバッチ式、セミバッチ式、連続式等の何れの方法でも行うことができる。

[0037] 反応終了後、得られた反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、吸着、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

[0038] 上記2の製造方法では、例えば、芳香族カルボン酸無水物とアミン（1）及び下記溶媒を系内に仕込み、熟成させることによりアミック酸を形成し、その後、アミン（2）と縮合剤（例えば、カルボジイミド又はその塩）を仕込み、熟成させることにより式（1）で表される化合物を製造することができる。

[0039] 前記芳香族カルボン酸無水物としては、上記芳香族カルボン酸に対応する無水物を使用することができ、式（1）で表される化合物における $m+n$ が

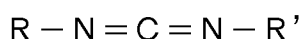
3である化合物を製造する場合、例えば、トリメリット酸無水物を挙げることができる。

[0040] 式(1)で表される化合物における $m+n$ が4である化合物を製造する場合、前記芳香族カルボン酸無水物としては、例えば、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 1' -ビフェニル-2, 3, 3', 4' -テトラカルボン酸-2, 3:3', 4' -二無水物、ナフタレン-1, 4, 5, 8 -テトラカルボン酸-1, 8:4, 5 -二無水物等を挙げることができる。

[0041] 前記アミン(1)、(2)としては、上記1の製造方法で使用されるアミンと同様の化合物を使用することができる。

[0042] アミン(1)の使用量としては、芳香族カルボン酸無水物1モルに対して、例えば2~4モル程度、好ましくは2~3モルである。また、アミン(2)の使用量としては、芳香族カルボン酸無水物1モルに対して、例えば2~4モル程度、好ましくは2~3モルである。

[0043] 前記カルボジイミドは下記式で表される。



上記式中、R、R'としては、例えば、ヘテロ原子含有置換基を有していてもよい、炭素数3~8の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は3~8員のシクロアルキル基である。R、R'は同一であってもよく、異なってもよい。また、RとR'は互いに結合して-N=C=N-基と共に環を形成していてもよい。

[0044] 前記炭素数3~8の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基としては、例えば、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、イソペンチル、s-ペンチル、t-ペンチル、ヘキシル、イソヘキシル、s-ヘキシル、t-ヘキシル基等を挙げることができる。

[0045] 前記3~8員のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基等を挙げることができる。

- [0046] 前記ヘテロ原子含有置換基としては、アミノ基、ジメチルアミノ基等のジ(C₁₋₃)アルキルアミノ基等の窒素原子含有置換基を挙げることができる。
- [0047] カルボジイミドとしては、例えば、ジイソプロピルカルボジイミド、ジシクロヘキシルカルボジイミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N'-エチルカルボジイミド等を挙げることができる。また、カルボジイミドの塩としては、例えば、塩酸塩（具体的には、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N'-エチルカルボジイミド塩酸塩等）等を挙げることができる。
- [0048] カルボジイミドの使用量としては、芳香族カルボン酸無水物1モルに対して、例えば2～6モル程度、好ましくは2～4モルである。
- [0049] 前記溶媒としては、例えば、ピリジン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアミック酸の溶解性に優れるプロトン受容性溶媒を使用することが好ましい。これらは1種を単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。
- [0050] 前記溶媒の使用量としては、アミック酸の総量に対して、例えば50～300重量%程度、好ましくは100～250重量%である。溶媒の使用量が上記範囲を上回ると反応成分の濃度が低くなり、反応速度が低下する傾向がある。
- [0051] 上記反応は、通常、常圧下で行われる。また、上記反応の雰囲気としては反応を阻害しない限り特に限定されず、例えば、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の何れであってもよい。熟成温度（反応温度）は、例えば30～70℃程度である。芳香族カルボン酸無水物とアミンの熟成時間は、例えば0.5～5時間程度であり、アミック酸とアミンの熟成時間は、例えば0.5～20時間程度である。また、反応はバッチ式、セミバッチ式、連続式等の何れの方法でも行うことができる。
- [0052] 反応終了後、得られた反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、吸着、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。
- [0053] 式(1)で表される化合物はアミド結合部位において水素結合により自己

会合してファイバー状の自己組織体を形成することができる。更に、 R^2 基（式（１）で表される化合物における $m+n$ が４である化合物の場合は、 R^2 、 R^3 基）が流動性有機物質に対して親和性を有するため、流動性有機物質と相溶させることにより、流動性有機物質を増粘、ゲル化、又は流動性有機物質を含有する組成物を均一に安定化することができる。更にまた、式（１）で表される化合物における $m+n$ が４である化合物は互いに異なる２種類の基（ R^2 、 R^3 基）を有するため適度の結晶性を有する。そのため、流動性有機物質であれば特に制限なく増粘安定化することができる。そして、流動性有機物質が透明性を有する場合はその透明性を維持しつつ増粘安定化することができ、経時的に安定な増粘安定化組成物を形成することができる。そのため、例えば、流動性有機物質の増粘安定剤（更に詳細には、増粘剤、ゲル化剤、又は安定剤）として有用である。

[0054] [増粘安定剤]

本発明の増粘安定剤は、上記式（１）で表される化合物を１種単独で、又は２種以上を組み合わせることを特徴とする。

[0055] 尚、本発明において増粘安定剤とは流動性有機物質に溶解して粘性を生じる化合物であり、「増粘安定剤」は、流動性有機物質に粘性を付与する増粘剤、流動性有機物質をゲル化するゲル化剤、及び流動性有機物質を含有する組成物を均一に安定化することを目的としてその粘性を高める安定剤を含む概念である。

[0056] 本発明の増粘安定剤には、上記式（１）で表される化合物以外にも、必要に応じて他の成分（例えば、基剤、ヒドロキシ脂肪酸類、アクリルポリマー、デキストリン脂肪酸エステル等のオリゴマーエステル類、金属酸化物等の粒子等）を含有していてもよいが、他の成分の含有量は、増粘安定剤全量（１００重量％）において上記式（１）で表される化合物の含有量（２種以上含有する場合はその総量）が、例えば０．５重量％以上、好ましくは１重量％以上、より好ましくは１０重量％以上、特に好ましくは３０重量％以上、最も好ましくは６０重量％以上、更に好ましくは８０重量％以上となる範囲

内である。尚、上記式（１）で表される化合物の含有量の上限は１００重量％である。上記式（１）で表される化合物の含有量が上記範囲を外れると、流動性有機物質を増粘、ゲル化、又は流動性有機物質を含有する組成物を均一に安定化することが困難となる傾向がある。

[0057] 本発明の増粘安定剤の剤型としては、例えば、粉末状、顆粒状、液状、乳液状等の種々の剤型を採用することが可能である。

[0058] 本発明の増粘安定剤は、流動性有機物質と相溶させることにより（好ましくは、混合して加温し、相溶させた後、冷却することにより）、前記流動性有機物質を増粘又はゲル化することができ、前記流動性有機物質を、１倍を超え６００倍以下程度の範囲内において用途に応じた所望の粘度に増粘又はゲル化することができる。

[0059] [増粘安定化組成物]

本発明の増粘安定化組成物は、上記増粘安定剤と流動性有機物質を含み、前記増粘安定剤により流動性有機物質が増粘、ゲル化、又は流動性有機物質を含有する組成物が均一に安定化された組成物である。

[0060] 本発明の増粘安定化組成物は、増粘安定剤と流動性有機物質を相溶させる工程を経て製造することができる。より詳細には、流動性有機物質（全量）に増粘安定剤を混合して加温し、相溶させた後、冷却することにより製造することができる。また、流動性有機物質の一部に増粘安定剤を混合して、加温、相溶させた後、冷却して、増粘安定化組成物を製造し、これを残りの流動性有機物質に混合する方法でも製造することができる。

[0061] 原料としての流動性有機物質は、レオメーターによる粘度〔２５℃、せん断速度１０（１／ｓ）における粘度（ η ）〕が、例えば０．１Pa・s未満の有機物質であり、炭化水素油（ヘキサン、シクロヘキサン、イソドデカン、ベンゼン、トルエン、ポリ α オレフィン、流動パラフィン等）、エーテル類（テトラヒドロフラン等）、ハロゲン化炭化水素（四塩化炭素、クロロベンゼン等）、石油成分（ケロシン、ガソリン、軽油、重油等）、動植物油（ヒマワリ油、オリーブ油、大豆油、コーン油、ヒマシ油、牛脂、ホホバ油、

スクワラン等)、シリコーン類(ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等のシリコーン油)、エステル類(オレイン酸オクチルドデシル、オクタン酸セチル、エチルヘキサ酸セチル、グリセリルトリイソオクタネート、ネオペンチルグリコールジイソオクタネート等)、芳香族カルボン酸、ピリジン等を挙げることができる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0062] 増粘安定剤の混合量(若しくは使用量)としては、流動性有機物質の種類にもよるが、流動性有機物質1000重量部に対して、例えば0.1~100重量部、好ましくは0.5~90重量部、特に好ましくは1~80重量部である。増粘安定剤を上記範囲で混合(若しくは使用)することにより、流動性有機物質が増粘、若しくはゲル化された組成物、又は組成が均一に安定化された組成物が得られる。

[0063] 本発明の増粘安定化組成物は、上記増粘安定剤と流動性有機物質以外にも本発明の効果を損なわない範囲内で他の成分を含有していてもよい。他の成分としては、例えば、化粧品、塗料、食品、医薬品等の増粘安定化を所望する組成物に含有される一般的な化合物(例えば、薬効成分、顔料、香料等)を挙げることができる。

[0064] 相溶の際の温度は、使用する増粘安定剤と流動性有機物質の種類によって適宜選択されるものであり、増粘安定剤と流動性有機物質が相溶する温度であれば特に制限されないが、100℃を越えないことが好ましく、流動性有機物質の沸点が100℃以下の場合には沸点程度が好ましい。

[0065] 相溶後の冷却は、25℃以下にまで冷却することができればよく、室温で徐々に冷却してもよいし、氷冷等により急速に冷却してもよい。

[0066] そして、本発明の増粘安定化組成物のレオメーターによる粘度[25℃、せん断速度10(1/s)における粘度(η)]は、原料としての流動性有機物質の粘度の1倍を超え600倍以下の範囲内において、用途に応じて適宜調整することができる。

[0067] 本発明の増粘安定化組成物としては、流動性有機物質を含有し、増粘安定化が望まれる組成物であれば特に制限されることがなく、例えば、化粧品、塗料、食品、医薬品等を挙げることができる。

実施例

[0068] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0069] 実施例1 [増粘安定剤(1) (1, 2, 4-トリメリット酸トリn-ヘキシルアミド)の合成]

ジムロート冷却管、窒素導入口、滴下ロート、及び熱電対を備えた100 mL 4つ口セパラブルフラスコにクロロホルム20 mL、n-ヘキシルアミン9.56 g (0.0945 mol)を仕込んだ。系内温度を40℃に設定し、1, 2, 4-トリメリット酸トリクロリド4.18 g (0.0158 mol)を2.5時間かけて滴下し、さらに2時間熟成を行った。その後、得られた粗液の低沸分をエバポレータにて除去し、溶剤洗浄し、白色固体として1, 2, 4-トリメリット酸トリn-ヘキシルアミドを4.1 g得た(収率: 56%)。生成物の構造は¹H-NMRにより確認した。

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃): δ 0.89(t, J=7.0Hz, 9H), 1.21-1.40(m, 18H), 1.45-1.72(m, 6H), 3.33-3.47(m, 6H), 6.79(t, J=5.9Hz, 1H), 7.40(d, J=6.2Hz, 1H), 7.57-7.73(m, 3H), 7.74(s, 1H)

[0070] 実施例2 [増粘安定剤(2) (1, 2, 4-トリメリット酸トリn-オクチルアミド)の合成]

n-ヘキシルアミン9.56 g (0.0945 mol)をn-オクチルアミン12.22 g (0.0945 mol)に変更した以外は実施例1と同様にして、白色固体として1, 2, 4-トリメリット酸トリn-オクチルアミドを4.1 g得た(収率: 48%)。

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃): δ 0.87(t, J=7.0Hz, 9H), 1.18-1.34(m, 30H), 1.45-1.81(m, 6H), 3.35-3.46(m, 6H), 6.76(t, J=5.4Hz, 1H), 7.40(d, J=8.1Hz, 1H), 7.59-7.74(m, 3H), 7.75(s, 1H)

[0071] 実施例3 [増粘安定剤(3) (1, 2, 4-トリメリット酸トリ2-エチルヘキシルアミド)の合成]

n-ヘキシルアミン9.56g (0.0945mol) を2-エチルヘキシルアミン12.22g (0.0945mol) に変更した以外は実施例1と同様にして、白色固体として1, 2, 4-トリメリット酸トリ2-エチルヘキシルアミドを5.1g得た(収率: 54%)。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3): δ 0.89(t, $J=7.0\text{Hz}$, 18H), 1.33-1.46(m, 24H), 1.50-1.75(m, 3H), 3.28-3.47(m, 6H), 6.73(t, $J=5.8\text{Hz}$, 1H), 7.38(d, $J=7.8\text{Hz}$, 1H), 7.59(dd, $J=7.8, 1.6\text{Hz}$, 1H), 7.74(d, $J=1.6\text{Hz}$, 1H), 7.78-7.85(m, 2H)

[0072] 実施例4 [増粘安定剤(4) (1, 2, 4-トリメリット酸トリラウリルアミド)の合成]

n-ヘキシルアミン9.56g (0.0945mol) をラウリルアミン17.52g (0.0945mol) に変更した以外は実施例1と同様にして、白色固体として1, 2, 4-トリメリット酸トリラウリルアミドを8.0g得た(収率: 62%)。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3): δ 0.88(t, $J=6.8\text{Hz}$, 9H), 1.18-1.34(m, 54H), 1.45-1.85(m, 6H), 3.33-3.47(m, 6H), 6.74(t, $J=5.7\text{Hz}$, 1H), 7.40(d, $J=7.8\text{Hz}$, 1H), 7.59-7.65(m, 3H), 7.75(s, 1H)

[0073] 実施例5 [増粘安定剤(5) (1, 2, 4-トリメリット酸トリミリスチルアミド)の合成]

n-ヘキシルアミン9.56g (0.0945mol) をミリスチルアミン20.16g (0.0945mol) に変更した以外は実施例1と同様にして、白色固体として1, 2, 4-トリメリット酸トリミリスチルアミドを7.4g得た(収率: 59%)。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3): δ 0.89(t, $J=6.8\text{Hz}$, 9H), 1.18-1.41(m, 66H), 1.46-1.85(m, 6H), 3.34-3.50(m, 6H), 6.74(t, $J=5.1\text{Hz}$, 1H), 7.47(d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H), 7.69-7.72(m, 3H), 7.81(s, 1H)

[0074] 実施例6 [増粘安定剤(6) (1, 2, 4-トリメリット酸トリステアリ

ルアミド)の合成]

n-ヘキシルアミン9.56g (0.0945mol) をステアリルアミン25.47g (0.0945mol) に変更した以外は実施例1と同様に、白色固体として1, 2, 4-トリメリット酸トリステアリルアミドを7.2g得た(収率: 47%)。

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃): δ 0.88(t, J=7.0Hz, 9H), 1.10-1.45(m, 90H), 1.51-1.65(m, 6H), 3.34-3.45(m, 6H), 6.75(t, J=5.4Hz, 1H), 7.52(d, J=7.8Hz, 1H), 7.72-7.75(m, 3H), 7.84(s, 1H)

[0075] 実施例7 [増粘安定剤(7) (1, 2, 4-トリメリット酸トリオレイルアミド)の合成]

n-ヘキシルアミン9.56g (0.0945mol) をオレイルアミン14.07g (0.0526mol) に変更し、1, 2, 4-トリメリット酸トリクロリドの滴下量を4.18g (0.0158mol) から2.33g (0.0088mol) に変更した以外は実施例1と同様に、白色ペーストとして1, 2, 4-トリメリット酸トリオレイルアミドを4.1g得た(収率: 48%)。

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃): δ 0.88(t, J=7.0Hz, 9H), 1.10-1.45(m, 66H), 1.50-1.65(m, 6H), 1.96-2.05(m, 12H), 3.33-3.46(m, 6H), 5.29-5.40(m, 6H), 6.76(m, 1H), 7.43(d, J=8.1Hz, 1H), 7.50-7.67(m, 3H), 7.75(s, 1H)

[0076] 実施例8 [増粘安定剤(8) (3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ2-エチルヘキシルアミドジオレイルアミド)の合成]

ジムロート冷却管、窒素導入口、滴下ロート、及び熱電対を備えた100mL 4つ口セパラブルフラスコにピリジン20mL、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物3.0g (0.012mol)、オレイルアミン6.47g (0.024mol) を仕込んだ。系内温度を50℃に設定し、3時間熟成した。

その後、2-エチルヘキシルアミン3.1g (0.024mol)、ジイソプロピルカルボジイミド6.1g (0.048mol) を仕込み、更に8

時間熟成を行った。

その後、得られた粗液の低沸分をエバポレータにて除去し、メタノールで洗浄し、淡黄色の湿粉を得た。更に得られた湿粉について $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (70/30 (v/v)) で再結晶を行い、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ2-エチルヘキシルアミドジオレイルアミドを5.3 g 得た (収率: 41%)。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3): δ 0.83-0.96(m, 18H), 1.35-1.45(m, 60H), 1.55-1.72(m, 6H), 1.90-2.08(m, 8H), 3.31-3.43(m, 8H), 5.40-5.49(m, 4H), 7.45-7.54(m, 4H), 7.65-7.73(m, 6H)

[0077] 実施例9 [増粘安定剤(9) (3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ2-エチルヘキシルアミドジステアリルアミド) の合成]

ジムロート冷却管、窒素導入口、滴下ロート、及び熱電対を備えた100 mL 4つ口セパラブルフラスコにピリジン20 mL、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物3.0 g (0.012 mol)、ステアリルアミン6.52 g (0.024 mol) を仕込んだ。系内温度を70°Cに設定し、3時間熟成した。

その後、2-エチルヘキシルアミン3.1 g (0.024 mol)、ジイソプロピルカルボジイミド6.1 g (0.048 mol) を仕込み、更に8時間熟成を行った。

その後、得られた粗液の低沸分をエバポレータにて除去し、メタノールで洗浄し、淡黄色の湿粉を得た。更に得られた湿粉について $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (70/30 (v/v)) で再結晶を行い、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ2-エチルヘキシルアミドジステアリルアミドを5.8 g 得た (収率: 44%)。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3): δ 0.83-0.96(m, 18H), 1.28-1.51(m, 76H), 1.55-1.72(m, 6H), 3.31-3.45(m, 8H), 7.45-7.54(m, 4H), 7.65-7.92(m, 6H)

[0078] 実施例10 [増粘安定剤(10) (3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジステアリルアミドジオレイルアミド) の合成]

ジムロート冷却管、窒素導入口、滴下ロート、及び熱電対を備えた100 mL 4つ口セパラブルフラスコにピリジン20 mL、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物3.0 g (0.012 mol)、オレイルアミン6.47 g (0.024 mol)を仕込んだ。系内温度を50℃に設定し、3時間熟成した。

その後、ステアリルアミン6.5 g (0.024 mol)、ジイソプロピルカルボジイミド6.1 g (0.048 mol)を仕込み、更に8時間熟成を行った。

その後、得られた粗液の低沸分をエバポレータにて除去し、メタノールで洗浄し、淡黄色の湿粉を得た。更に得られた湿粉について $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (70/30 (v/v)) で再結晶を行い、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジステアリルアミドジオレイルアミドを7.1 g 得た (収率: 43%)。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3): δ 0.82-0.93(m, 12H), 1.21-1.35(m, 104H), 1.55-1.71(m, 8H), 1.90-2.08(m, 8H), 3.35-3.42(m, 8H), 5.33-5.37(m, 4H), 7.45-7.54(m, 4H), 7.65-7.73 (m, 6H)

[0079] 実施例 11～20

表に示す各種流動性有機物質を試験管に1 cm³ずつ秤とり、これに上記実施例1～10で得られた増粘安定剤(1)～(10)をそれぞれ10 mg 加えて混合し、各流動性有機物質についての適温(沸点が100℃未満の流動性有機物質については沸点又はそれ以下の温度(40～80℃)、沸点が100℃以上の流動性有機物質については80～100℃で加熱した。具体的には、流動性有機物質として流動パラフィンを使用した場合: 80℃、イソドデカンを使用した場合: 80℃、ヒマワリ油を使用した場合: 100℃、オクタン酸セチルを使用した場合: 100℃、ジメチルポリシロキサンを使用した場合: 100℃、デカメチルシクロペンタシロキサンを使用した場合: 80℃)で加熱攪拌して流動性有機物質と増粘安定剤を相溶させ、25℃まで冷却して増粘安定化組成物を得た。

得られた増粘安定化組成物の粘度を測定し、各種流動性有機物質の粘度が何倍に増粘されたかを確認し、下記基準に従って増粘安定性を評価した。

＜評価基準＞

- 1 : 1.0倍を超え、2.0倍以下
- 2 : 2.0倍を超え、4.8倍以下
- 3 : 4.8倍を超え、10倍以下
- 4 : 10倍を超え、50倍以下
- 5 : 50倍を超え、100倍以下
- 6 : 100倍を超え、600倍以下
- 7 : 600倍を超えた

[0080] 各種流動性有機物質、及び増粘安定化組成物の粘度はコーンプレートセンサー（直径60mmでコーン角1°、直径35mmでコーン角1°、2°、4°を使用）とペルチェ温度コントローラーを装着した粘度・粘弾性測定装置（レオメータ）（商品名「RheoStress600」、HAAKE社製）を用い、25℃条件下、常流粘度測定モードにより、せん断速度を対数きざみで0.001～100（1/s）まで変化させて粘度を測定して粘度曲線を得、得られた粘度曲線からせん断速度10（1/s）における粘度を求め、それを本発明の粘度とした。尚、各プロットは装置のトルク値変動が5%範囲に収まり、データが安定した時点での値を採用した。

[0081] 上記結果を下記表にまとめて示す。

[表1]

表1

	実施例11		実施例12		実施例13		実施例14		実施例15		実施例16		実施例17	
	増粘安定剤(1)		増粘安定剤(2)		増粘安定剤(3)		増粘安定剤(4)		増粘安定剤(5)		増粘安定剤(6)		増粘安定剤(7)	
流動性 有機物質	1		3		1		1		2		1		4	
	3		1		6		4		7		5		5	
	2		2		3		2		3		1		1	
	1		1		1		4		2		3		1	
	2		5		1		3		1		2		1	
	3		6		2		3		4		2		1	

表2

	実施例18		実施例19		実施例20	
	増粘安定剤(8)		増粘安定剤(9)		増粘安定剤(10)	
流動性 有機物質	4		5		4	
	3		3		3	
	2		3		3	
	6		1		1	

産業上の利用可能性

[0082] 本発明の式（１）で表される化合物は、流動性有機物質と相溶させることにより、容易に流動性有機物質を増粘若しくはゲル化、又は流動性有機物質を含有する組成物を均一に安定化することができる。また、本発明の式（１）で表される化合物で増粘安定化された組成物は、増粘若しくはゲル化された状態を安定的に維持することができる。そのため、本発明の式（１）で表される化合物は、化粧品、塗料、食品、医薬品等の増粘安定剤として好適に使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (1)



(式中、 $m+n$ は3又は4である。 $m+n$ が3の時、 n は0、 R^1 はベンゼン環から3個の水素原子を除いた基、 R^2 は炭素数6以上の脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基から選択される基である。 $m+n$ が4の時、 n は1～3の整数、 R^1 はベンゼン環を2個以上含む4価の基、 R^2 、 R^3 は互いに異なって、炭素数6以上の脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基から選択される基である)

で表される化合物。

[請求項2] 請求項1に記載の化合物を含む増粘安定剤。

[請求項3] 請求項2に記載の増粘安定剤と流動性有機物質を含む増粘安定化組成物。

[請求項4] 請求項2に記載の増粘安定剤と流動性有機物質を相溶させる工程を含む増粘安定化組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065876

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C233/65(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, A61K8/42(2006.01)n

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)

C07C233/65, C09K3/00, A61K8/42

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-263520 A (ADEKA Corp.), 12 November 2009 (12.11.2009), paragraph [0037] & US 2011/0035994 A1 paragraphs [0068], [0087] & US 2013/0283677 A1 & EP 2275518 A1 & WO 2009/131024 A1	1
X	JP 2009-263521 A (ADEKA Corp.), 12 November 2009 (12.11.2009), paragraph [0040] & US 2011/0035994 A1 paragraphs [0068], [0087] & US 2013/0283677 A1 & EP 2275518 A1 & WO 2009/131024 A1	1

☒ 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
03 July, 2014 (03.07.14)

Date of mailing of the international search report
15 July, 2014 (15.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065876

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-121084 A (ADEKA Corp.), 03 June 2010 (03.06.2010), paragraph [0052] (Family: none)	1
X	JP 58-089393 A (NOF Corp.), 27 May 1983 (27.05.1983), page 4, lower right column, line 2 (Family: none)	1
X	JP 2011-145587 A (Konica Minolta Business Technologies, Inc.), 28 July 2011 (28.07.2011), paragraph [0060] (Family: none)	1
X	Kuan-Hung Chen et al., A Fluorescence Sensor for Detection of Geranyl Pyrophosphate by the Chemo-Ensemble Method, Journal of Organic Chemistry, 2009, 74(2), pp. 895-898	1
X	Daisaku Inoue et al., Gelator and Thickener Derived from Dimethyl 5-Aminoisophthalate, Chemistry Letters, 2005, 34(3), pp. 348-349	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C233/65 (2006.01)i, C09K3/00 (2006.01)i, A61K8/42 (2006.01)n

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. C07C233/65, C09K3/00, A61K8/42

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

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
X	JP 2009-263520 A (株式会社A D E K A) 2009. 11. 12, 【0 0 3 7】 & US 2011/0035994 A1, [0068], [0087] & US 2013/0283677 A1 & EP 2275518 A1 & WO 2009/131024 A1	1
X	JP 2009-263521 A (株式会社A D E K A) 2009. 11. 12, 【0 0 4 0】 & US 2011/0035994 A1, [0068], [0087] & US 2013/0283677 A1 & EP 2275518 A1 & WO 2009/131024 A1	1

☒ 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

0 3 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 7 . 2 0 1 4

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）

増山 慎也

4 H

3 6 4 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 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
X	JP 2010-121084 A (株式会社ADEKA) 2010.06.03, 【0052】 (ファミリーなし)	1
X	JP 58-089393 A (日本油脂株式会社) 1983.05.27, 第4頁右下欄第 2行 (ファミリーなし)	1
X	JP 2011-145587 A (コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会 社) 2011.07.28, 【0060】 (ファミリーなし)	1
X	Kuan-Hung Chen et al., A Fluorescence Sensor for Detection of Geranyl Pyrophosphate by the Chemo-Ensemble Method, Journal of Organic Chemistry, 2009, 74(2), pp. 895-898	1
X	Daisaku Inoue et al., Gelator and Thickener Derived from Dimethyl 5-Aminoisophthalate, Chemistry Letters, 2005, 34(3), pp. 348-349	1 - 4