

(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
2012 年 12 月 20 日(20.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/173237 A1

- (51) 国際特許分類:
C11B 9/00 (2006.01) *A61Q 5/12* (2006.01)
A61K 8/34 (2006.01) *A61Q 13/00* (2006.01)
A61Q 5/02 (2006.01) *A61Q 19/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/065397
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 15 日(15.06.2012)
- (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 2011-134928 2011 年 6 月 17 日(17.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 高砂香料工業株式会社(TAKASAGO INTERNATIONAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1448721 東京都大田区蒲田五丁目 3 7 番 1 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): 駒月 康浩 (KOMATSUKI Yasuhiro). 石田 賢哉 (ISHIDA Kenya).
- (74) 代理人: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

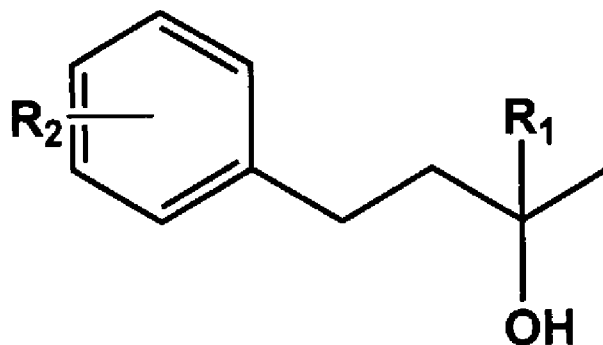
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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), ユーラシア (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, 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: PERFUME COMPOSITION

(54) 発明の名称: 香料組成物



(1)

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to improve a perfume composition in the characteristics and persistence of aroma and thus provide a product wherein the improvements are reflected. The present invention pertains to: a perfume composition which contains an alcohol derivative represented by general formula (1); a product which contains the perfume composition; and novel compounds included among the compounds represented by general formula (1). In general formula (1), R₁ is a C₁₋₆ hydrocarbon group, and R₂ is a C₁₋₄ hydrocarbon group, a hydroxyl group or a C₁₋₄ alkoxy group.

(57) 要約: 本発明は、香料組成物の芳香特性及び残香性を改善させると共に、その改善効果を反映した製品を提供することを目的とする。本発明は、下記一般式 (1) で表されるアルコール誘導体を含む香料組成物、該香料組成物を含む製品及び下記一般式 (1) に包含される新規化合物に関する。(式中、R₁は炭素数 1～6 の炭化水素基であり、R₂は炭素数 1～4 の炭化水素基、水酸基又は炭素数 1～4 のアルコキシ基である。)

WO 2012/173237 A1

明 細 書

発明の名称：香料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、香料組成物、更に詳細には、香り立ち、残香性などの芳香特性及び保留効果に優れた香料組成物、及びそれを含有する香粧品、トイレタリー製品、入浴剤、医薬部外品または医薬品等の各種製品類に関する。

背景技術

[0002] 従来、有香物質を調香し、優れた香料組成物を調製する際、所望の香気を持続させるため、有香物質の芳香特性及び保留性を調整する各種保留剤又は香質改善剤が香料に配合されている。このような保留剤又は香質改善剤として、具体的にはジプロピレングリコール、トリエチルシトレート、ベンジルベンゾエート、ベンジルサリシレート、ジエチルフタレート、イソプロピルミリステート等が提案され、利用されている。これらの内、ベンジルサリシレートには遅延型接触皮膚炎を誘起することが報告されており（非特許文献1）、安全性上好ましくない。また、ジエチルフタレートは、内分泌攪乱物質としてその使用が自粛されており好ましくない。その他の保留剤も残香性付与効果が低くかったり、保留剤自体の香気が香料組成物の香質を望ましくない方向に変調させたりする場合があります、このため、優れた香気持続性を付与することが可能で、かつ香料組成物の香質の変調をきたさない無臭性の香質改善剤の開発が望まれている。

[0003] かかる状況下、このような要求を満たすべく、種々の保留剤、香質改善剤が提案されている。例えば、p-メンタン-3, 8-ジオール（特許文献1）、2-ヒドロキシメチルシクロアルカノール誘導体（特許文献2）、特定のビフェニル化合物等（特許文献3）、グリセリルエーテル誘導体（特許文献4）、ジアセチルロドデンドロール（特許文献5）が保留剤として提示されている。しかしこれらの化合物も、保留剤として汎用性、保留効果等の条件を満足させるものとはいえないものであった。

[0004] また、上述のような保留剤、香質改善剤については、調合香料としての匂い紙上での官能評価による効果について述べられているものの、該調合香料を賦香してなる製品類での効果には全く触れられておらず、製品形態において優れた香質改善効果を反映した調合香料、及び該香質改善剤の開発が望まれる。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：日本国特開平4－337395号公報
特許文献2：日本国特開平5－295388号公報
特許文献3：日本国特開平7－62383号公報
特許文献4：日本国特開2003－238985号公報
特許文献5：日本国特開2010－90259号公報

非特許文献

- [0006] 非特許文献1：「皮膚」、第23巻、第4号、421－441頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、香料組成物の芳香特性及び残香性を改善させると共に、その改善効果を反映した製品類を提供することを目的とする。すなわち、より具体的には、ベースとなる香料組成物の香調を変えることなく、香り立ち、持続性等の、芳香特性、保留特性の高い香質改善剤、及びそれを含有する香料組成物、更に該香料組成物が配合されていて、香り立ち、持続性等の芳香特性、保留特性の良好な各種製品類を提供することを目的とする。

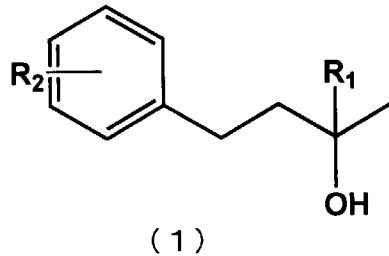
課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは前記課題を解消すべく鋭意検討を行った結果、下記一般式（1）で表されるアルコール誘導体が香料組成物の香り立ち、残香性を著しく高めることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は、以下の＜1＞～＜9＞に関するものである。

< 1 >

下記一般式（１）で表されるアルコール誘導体を含む香料組成物。

[0009] [化1]



[0010] （式中、 R_1 は炭素数１～６の炭化水素基であり、 R_2 は炭素数１～４の炭化水素基、水酸基又は炭素数１～４のアルコキシ基である。）

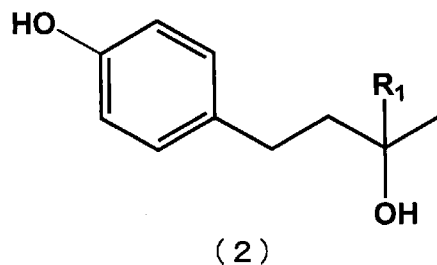
< 2 >

前記一般式（１）における R_1 が炭素数２～４の炭化水素基であり、 R_2 が水酸基又は炭素数１～４のアルコキシ基である< 1 >に記載の香料組成物。

< 3 >

前記アルコール誘導体が、下記一般式（２）で表される< 1 >又は< 2 >に記載の香料組成物。

[0011] [化2]



[0012] （式中、 R_1 は炭素数２～４の炭化水素基である。）

< 4 >

前記アルコール誘導体が、４－（３－ヒドロキシ－３－メチルペンチル）フェノール、４－（３－ヒドロキシ－３－メチル－４－ペンテニル）フェノール及び４－（３－ヒドロキシ－３－メチルヘキシル）フェノールからなる

群より選ばれる少なくとも１種である＜１＞～＜３＞のいずれか１に記載の香料組成物。

＜５＞

前記アルコール誘導体を１～９０質量％含有する＜１＞～＜４＞のいずれか１に記載の香料組成物。

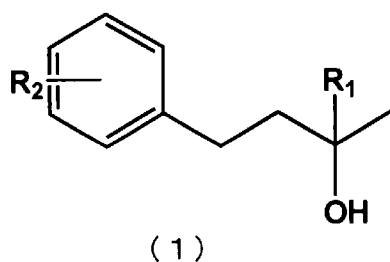
＜６＞

＜１＞～＜５＞のいずれか１に記載の香料組成物を含有する、香粧品、トイレタリー製品、入浴剤、飲料、食品、医薬部外品及び医薬品からなる群より選ばれる少なくとも１種の製品。

＜７＞

下記一般式（１）で表されるアルコール誘導体を香料組成物に添加することにより香料の香気持続性を強化する方法。

[0013] [化3]

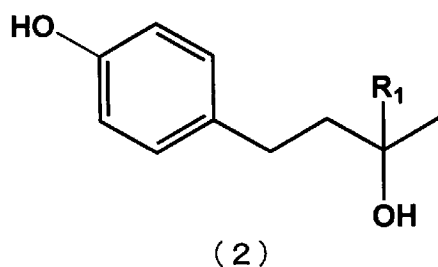


[0014] （式中、 R_1 は炭素数１～６の炭化水素基であり、 R_2 は炭素数１～４の炭化水素基、水酸基又は炭素数１～４のアルコキシ基である。）

＜８＞

下記一般式（２）で表されるアルコール誘導体。

[0015] [化4]



[0016] (式中、 R_1 は炭素数2～4の炭化水素基である。但し、 R_1 が1-プロペニル基である場合を除く。)

<9>

前記一般式(2)で表されるアルコール誘導体が、4-(3-ヒドロキシ-3-メチルペンチル)フェノール、4-(3-ヒドロキシ-3-メチル-4-ペンテニル)フェノール及び4-(3-ヒドロキシ-3-メチルヘキシル)フェノールのいずれかである<8>に記載のアルコール誘導体。

発明の効果

[0017] 一般式(1)で表されるアルコール誘導体を香料組成物に配合することによりなる本発明によれば、公知あるいは周知の香料の香調を変えることなく、かつ従来知られた保留剤、香質改善剤に比べ香り立ち、及び残香性を著しく高めることが可能となり、所望の芳香特性、及び保留性の著しく高い香料組成物を得ることが可能となる。また、その効果は本発明の香料組成物を含有してなる製品形態においても同様であり、所望の芳香特性を有し、香り立ち、残香性の高い香粧品、トイレタリー製品、入浴剤、医薬品などの製品を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下に本発明について、さらに詳細に説明する。

本明細書において“質量%”と“重量%”及び“質量部”と“重量部”とは、それぞれ同義である。

[0019] 本発明の前記一般式(1)で表されるアルコール誘導体において、 R_1 は炭素数1～6の炭化水素基であり、 R_2 は炭素数1～4の炭化水素基、水酸基又は炭素数1～4のアルコキシ基である。

[0020] R_1 の炭素数1～6の炭化水素基としては、例えば、

メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、1, 1-ジメチルエチル基、ペンチル基、3-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1-メチルブチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチ

ルプロピル基、1-エチルプロピル基、2-エチルプロピル基、ヘキシル基、4-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、2, 4-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基などの炭素数1～6のアルキル基；

ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチルー1-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、2-ペンテン-2-イル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、2-ヘキセン-2-イル基などの炭素数2～6のアルケニル基等が挙げられる。

R₁としては、炭素数2～4の炭化水素基が好ましく、炭素数2～4のアルキル基又は炭素数2～4のアルケニル基がより好ましい。

[0021] R₂が、炭素数1～4の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、1, 1-ジメチルエチル基などの炭素数1～4のアルキル基；

ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチルー1-プロペニル基などの炭素数2～4のアルケニル基等が挙げられる。

[0022] R₂が、炭素数1～4のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等が挙げられる。

[0023] 本発明の一般式(1)で表されるアルコール誘導体を具体的に例示すれば、例えば、下記化合物等が挙げられる。

4-(3-ヒドロキシ-3-メチルペンチル)フェノール、3-(3-ヒドロキシ-3-メチルペンチル)フェノール、2-(3-ヒドロキシ-3-

メチルペンチル) フェノール、4-(3-ヒドロキシ-3-メチルヘキシル) フェノール、3-(3-ヒドロキシ-3-メチルヘキシル) フェノール、2-(3-ヒドロキシ-3-メチルヘキシル) フェノール、4-(3-ヒドロキシ-3-メチルペンチル) フェノール、3-(3-ヒドロキシ-3-メチルペンチル) フェノール、2-(3-ヒドロキシ-3-メチルペンチル) フェノール、4-(3-ヒドロキシ-3, 4-ジメチルペンチル) フェノール、3-(3-ヒドロキシ-3, 4-ジメチルペンチル) フェノール、2-(3-ヒドロキシ-3, 4-ジメチルペンチル) フェノール、4-(3-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルヘキシル) フェノール、3-(3-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルヘキシル) フェノール、2-(3-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルヘキシル) フェノール、4-(3-ヒドロキシ-3-メチル-4-ペンテニル) フェノール、3-(3-ヒドロキシ-3-メチル-4-ペンテニル) フェノール、2-(3-ヒドロキシ-3-メチル-4-ペンテニル) フェノール、4-(3-ヒドロキシ-3, 4-ジメチル-4-ペンテニル) フェノール、3-(3-ヒドロキシ-3, 4-ジメチル-4-ペンテニル) フェノール、2-(3-ヒドロキシ-3, 4-ジメチル-4-ペンテニル) フェノール、4-(3-ヒドロキシ-3-メチル-5-ヘキセニル) フェノール、3-(3-ヒドロキシ-3-メチル-5-ヘキセニル) フェノール、2-(3-ヒドロキシ-3-メチル-5-ヘキセニル) フェノール。

[0024] 1-(4-メトキシフェニル)-3-メチル-3-ペンタノール、1-(3-メトキシフェニル)-3-メチル-3-ペンタノール、1-(2-メトキシフェニル)-3-メチル-3-ペンタノール、1-(4-メトキシフェニル)-3-メチル-3-ヘキサノール、1-(3-メトキシフェニル)-3-メチル-3-ヘキサノール、1-(2-メトキシフェニル)-3-メチル-3-ヘキサノール、1-(4-メトキシフェニル)-3-メチル-3-ヘプタノール、1-(3-メトキシフェニル)-3-メチル-3-ヘプタノール、1-(2-メトキシフェニル)-3-メチル-3-ヘプタノール、1-(4-メトキシフェニル)-3, 4-ジメチル-3-ペンタノール、1-

(3-メトキシフェニル)-3, 4-ジメチル-3-ペンタノール、1-(2-メトキシフェニル)-3, 4-ジメチル-3-ペンタノール、1-(4-メトキシフェニル)-3, 5-ジメチル-3-ヘキサノール、1-(3-メトキシフェニル)-3, 5-ジメチル-3-ヘキサノール、1-(2-メトキシフェニル)-3, 5-ジメチル-3-ヘキサノール。

[0025] 5-(4-メトキシフェニル)-3-メチル-1-ペンテン-3-オール、5-(3-メトキシフェニル)-3-メチル-1-ペンテン-3-オール、5-(2-メトキシフェニル)-3-メチル-1-ペンテン-3-オール、5-(4-メトキシフェニル)-3, 4-ジメチル-1-ペンテン-3-オール、5-(3-メトキシフェニル)-3, 4-ジメチル-1-ペンテン-3-オール、5-(2-メトキシフェニル)-3, 4-ジメチル-1-ペンテン-3-オール、1-(4-メトキシフェニル)-3-ジメチル-5-ヘキセン-3-オール、1-(3-メトキシフェニル)-3-ジメチル-5-ヘキセン-3-オール、1-(2-メトキシフェニル)-3-ジメチル-5-ヘキセン-3-オール、1-(4-エトキシフェニル)-3-メチル-3-ペンタノール、1-(3-エトキシフェニル)-3-メチル-3-ペンタノール、1-(2-エトキシフェニル)-3-メチル-3-ペンタノール、1-(4-エトキシフェニル)-3-メチル-3-ヘキサノール、1-(3-エトキシフェニル)-3-メチル-3-ヘキサノール、1-(2-エトキシフェニル)-3-メチル-3-ヘキサノール、1-(4-エトキシフェニル)-3-メチル-3-ヘプタノール、1-(3-エトキシフェニル)-3-メチル-3-ヘプタノール、1-(2-エトキシフェニル)-3-メチル-3-ヘプタノール、1-(4-エトキシフェニル)-3, 4-ジメチル-3-ペンタノール、1-(3-エトキシフェニル)-3, 4-ジメチル-3-ペンタノール、1-(2-エトキシフェニル)-3, 4-ジメチル-3-ペンタノール、1-(4-エトキシフェニル)-3, 5-ジメチル-3-ヘキサノール、1-(3-エトキシフェニル)-3, 5-ジメチル-3-ヘキサノール、1-(2-エトキシフェニル)-3, 5-ジメチル-3-ヘキサノール、

サノール。

[0026] 5-(4-エトキシフェニル)-3-メチル-1-ペンテン-3-オール、5-(3-エトキシフェニル)-3-メチル-1-ペンテン-3-オール、5-(2-エトキシフェニル)-3-メチル-1-ペンテン-3-オール、5-(4-エトキシフェニル)-3,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オール、5-(3-エトキシフェニル)-3,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オール、5-(2-エトキシフェニル)-3,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オール、1-(4-エトキシフェニル)-3-ジメチル-5-ヘキセン-3-オール、1-(3-エトキシフェニル)-3-ジメチル-5-ヘキセン-3-オール、1-(2-エトキシフェニル)-3-ジメチル-5-ヘキセン-3-オール。

[0027] 1-(4-イソプロポキシフェニル)-3-メチル-3-ペンタノール、1-(3-イソプロポキシフェニル)-3-メチル-3-ペンタノール、1-(2-イソプロポキシフェニル)-3-メチル-3-ペンタノール、1-(4-イソプロポキシフェニル)-3-メチル-3-ヘキサノール、1-(3-イソプロポキシフェニル)-3-メチル-3-ヘキサノール、1-(2-イソプロポキシフェニル)-3-メチル-3-ヘキサノール、1-(4-イソプロポキシフェニル)-3-メチル-3-ヘプタノール、1-(3-イソプロポキシフェニル)-3-メチル-3-ヘプタノール、1-(2-イソプロポキシフェニル)-3-メチル-3-ヘプタノール、1-(4-イソプロポキシフェニル)-3,4-ジメチル-3-ペンタノール、1-(3-イソプロポキシフェニル)-3,4-ジメチル-3-ペンタノール、1-(2-イソプロポキシフェニル)-3,4-ジメチル-3-ペンタノール、1-(4-イソプロポキシフェニル)-3,5-ジメチル-3-ヘキサノール、1-(3-イソプロポキシフェニル)-3,5-ジメチル-3-ヘキサノール、1-(2-イソプロポキシフェニル)-3,5-ジメチル-3-ヘキサノール。

[0028] 5-(4-イソプロポキシフェニル)-3-メチル-1-ペンテン-3-

オール、5-(3-イソプロポキシフェニル)-3-メチル-1-ペンテン-3-オール、5-(2-イソプロポキシフェニル)-3-メチル-1-ペンテン-3-オール、5-(4-イソプロポキシフェニル)-3,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オール、5-(3-イソプロポキシフェニル)-3,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オール、5-(2-イソプロポキシフェニル)-3,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オール、1-(4-イソプロポキシフェニル)-3-ジメチル-5-ヘキセン-3-オール、1-(3-イソプロポキシフェニル)-3-ジメチル-5-ヘキセン-3-オール、1-(2-イソプロポキシフェニル)-3-ジメチル-5-ヘキセン-3-オール。

[0029] 前記一般式(1)において、 R_2 がパラ位の水酸基であって、 R_1 が炭素数2~4の炭化水素基(但し、 R_1 が1-プロペニル基である場合を除く。)である一般式(2)で表される4-(3-ヒドロキシ-3-置換)ブチルフェノールは、従来知られていない新規な化合物である。

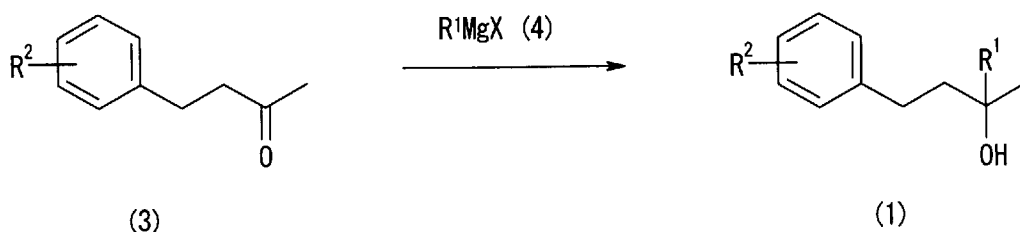
[0030] 一般式(2)中の R_1 が炭素数2~4の炭化水素基(但し、 R_1 が1-プロペニル基である場合を除く。)である場合の具体例及び4-(3-ヒドロキシ-3-置換)ブチルフェノールの具体的な化合物名としては、上記一般式(1)について挙げたものと同様なものが挙げられる。なかでも、4-(3-ヒドロキシ-3-メチルペンチル)フェノール(R_1 がエチル基、 R_2 がパラ位の水酸基)、4-(3-ヒドロキシ-3-メチル-4-ペンテニル)フェノール(R_1 がビニル基、 R_2 がパラ位の水酸基)及び4-(3-ヒドロキシ-3-メチルヘキシル)フェノール(R_1 がプロピル基、 R_2 がパラ位の水酸基)が好ましい。

[0031] なお、一般式(1)において、アルキル鎖の水酸基が結合する炭素原子は R_1 がメチル基の場合を除いて不斉炭素原子であるため、一般式(1)で表されるアルコール誘導体は光学活性体あるいはラセミ体が形成可能である。本発明においては、一般式(1)で表されるアルコール誘導体は、これら光学活性体であってもラセミ体であってもよく、いずれの場合をも含むものであ

る。

[0032] 一般式(2)を包含する一般式(1)で示されるアルコール誘導体は、例えば次の反応式に従って合成することができる。

[0033] [化5]



[0034] (式中、R₁及びR₂の定義は前記と同様であり、Xはハロゲン原子を表す。)

[0035] 一般式(1)のアルコール誘導体は、一般式(3)で示されるケトン誘導体とグリニア試薬(4)とを反応させることにより容易に製造することができる。なお、R₂が水酸基の場合、予め、塩基にて水酸基の水素をアニオン化処理しておいてもよい。

上記合成法において使用される一般式(4)のグリニア試薬におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0036] 上記反応は、有機溶媒中で行うことができる。有機溶媒としては、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環式炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキソラン等のエーテル類などが挙げられる。これらは単独で用いても、また二種以上の混合溶液として用いてもよい。溶媒として好ましくはエーテル類、そのうちでも、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフランなどが汎用性があり、反応の選択性及び収率が高いことからより好ましい。

[0037] また、これらの溶媒の使用量は、特に制限はないが、原料化合物(基質)

に対して、約0.1～30倍容量、好ましくは約0.5～5倍容量の範囲である。また、本反応に用いられる酸性物質の量は、原料化合物（基質）1質量部に対して、好ましくは0.1～10質量部程度、より好ましくは0.5～5質量部程度の範囲で使用されるが、この範囲に限定されるものではない。反応温度は、-20～200℃程度、好ましくは-5℃～使用する溶媒の沸点程度の範囲が採用され、前記の温度を保ちながら約1～50時間、好ましくは1～10時間で反応させることによって、反応を円滑に行うことができる。反応によって得られた反応液から、反応終了後、溶媒を減圧下留去する。得られた残留物を減圧蒸留することにより、本発明のアルコール誘導体を製造することが出来る。

[0038] このようにして得ることができる一般式（1）で示される本発明のアルコール誘導体は、フルーティー、アニジック、スイート、ややシュガーリー、ややクレゾリック、ジャスミン様のフローラルな香気を有し、これを配合することにより嗜好性の高い香料組成物を提供することができる。

さらに、本発明の一般式（1）のアルコール誘導体を配合することにより、所望の芳香持続、残香性の使用効果、すなわち、香料の香気持続性が強化される。

[0039] 本発明の香料組成物は、一般式（1）で表されるアルコール誘導体を必須成分とするが、他に調香成分として公知あるいは周知のケトン類、アルデヒド類、エステル類、アルコール類、エーテル類、テルペン類、天然精油、合成ムスク等が単独であるいは適宜組み合わせて配合され、香料組成物とされる。

[0040] 一般式（1）で表されるアルコール誘導体が配合される香料組成物としては、例えば、香粧品、化粧料、医薬部外品及び医薬品などの外用剤、身体・衣料などの洗浄剤、漂白剤、柔軟剤、トイレタリー製品、入浴剤、飲料、食品などの各種製品に通常使用される香料などが挙げられる。

[0041] 一般式（1）で表されるアルコール誘導体の香料組成物への配合量は、適用される香料組成物により、あるいは香料組成物が更に適用される製品の形

態、使用態様などにより適宜の量とされるが、一般的には、適用されるアルコール誘導体をも含む香料組成物全量に対し1.0～90質量%が好ましく、更に好ましくは5.0～30質量%である。また、本発明により得られる香料組成物は、製品の種類、使用目的などにより、製品への配合量や適用方法を適宜変えることができる。通常、製品への香料組成物の配合量は最終製品組成物中0.01～50質量%であり、好ましくは0.05～30質量%である。

[0042] 本発明の香料組成物が適用される製品としては、例えば、皮膚化粧品、シャンプー、リンス、コンディショナー類、ヘアートニック、ヘアークリーム類等の頭髮化粧品、香水、コロソール類、石鹸、室内芳香剤、歯磨、等の香粧品、洗剤、ソフトナー類、等のトイレタリー製品、入浴剤、パップ剤、軟膏等の医薬部外品または医薬品等を挙げることができる。しかし、本発明の香料組成物が適用できる製品が上記記載のものに限定されるものではない。

[0043] 香料組成物の製品への配合量を一般式(1)で表されるアルコール誘導体の量として各製品毎に示すと、皮膚化粧品、シャンプー、リンス、コンディショナー類、ヘアートニック、ヘアークリーム類等の頭髮化粧品、香水、コロソール類、石鹸、等の香粧品類、入浴剤等に対しては、通常、製品の全組成に対して0.01～30質量%、特に0.05～10質量%の濃度で用いるのが好ましい。また、洗剤、ソフトナー類、等のトイレタリー製品においての同アルコール誘導体の配合量は、通常、製品の全組成に対して0.01～1質量%、特に0.05～0.3質量%の濃度で用いるのが好ましい。

[0044] 更に、その適用対象となる製品には、それぞれの製品の使用目的に応じた任意の成分が適宜配合され、香粧品類、トイレタリー製品、入浴剤、保険衛生材料、医薬部外品、医薬品などの最終製品として提供される。

また、前記一般式(1)で表されるアルコール誘導体は、製品に配合される際に香料組成物中に含有された状態で配合されると、前記アルコール誘導体と香料組成物とを別々の配合成分として配合する場合に比べて、製品の香り立ち、残香性などの芳香特性、残留特性などが格段に優れた製品を得るこ

とができる。このため、本発明の香料組成物は、最終製品へ配合される香料組成物として特に好ましいものである。

実施例

[0045] 以下、実施例として前記一般式（１）のアルコール誘導体の合成例とその使用試験例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

なお、合成例中での生成物の測定は、次の機器装置類を用いて行った。

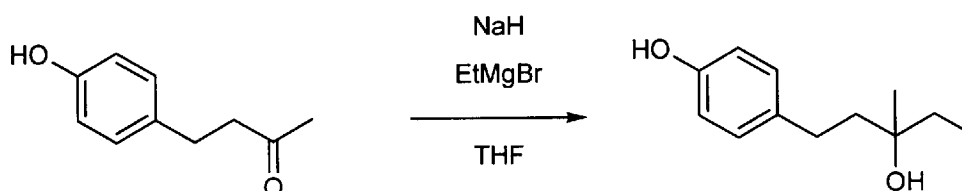
核磁気共鳴スペクトル： ^1H -NMR：A V A N C E I I I 500（500 MHz）（ブルッカー社製）

外部標準物質：テトラメチルシラン

[0046] 実施例 1

<4-（3-ヒドロキシ-3-メチルペンチル）フェノールの合成>

[0047] [化6]



[0048] 窒素雰囲気下にて、4-（4-ヒドロキシフェニル）ブタン-2-オン 16.42 g（0.100 mol）を脱水THF（50 mL）に溶解し、2℃まで冷却し、水素化ナトリウム4.20 g（0.105 mol）を10分かけて加え、30分攪拌した。同温にてエチルマグネシウムブロミド39%エチルエーテル溶液を35 mL（0.105 mol）を30分かけて滴下し、室温にて1時間攪拌した。反応液を2℃まで冷却し、1 N塩酸水200 mLを滴下した。エバポレーターにて有機溶剤を回収したのち、水層をトルエンにて抽出し、有機層を水洗後、濃縮して粗生成物14.97 gを得た。

得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー（展開溶媒；トルエン：酢酸エチル＝5：1）にて精製し、4-（3-ヒドロキシ-3-メチルペンチル）フェノール9.74 g（0.050 mol，50.0% yield）を得た。

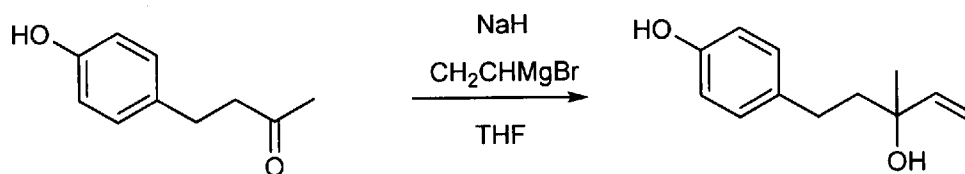
)を得た。

[0049] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) : δ 0.93 (t, 3H, $J=7.5$), 1.20 (s, 3H), 1.56 (q, 2H, $J=7.5$), 1.73 (t, 2H, $J=7.0$), 2.60 (q, 2H, $J=6.4$), 5.06 (s, 1H), 6.75 (d, 2H, $J=4.3$), 7.06 (d, 2H, $J=4.4$)

[0050] 実施例2

<4-(3-ヒドロキシ-3-メチル-4-ペンテニル)フェノールの合成>

[0051] [化7]



[0052] 窒素雰囲気下にて、4-(4-ヒドロキシフェニル)ブタン-2-オン 16.42g (0.100mol) を脱水THF 50mL に溶解し、2℃まで冷却し、水素化ナトリウム 4.20g (0.105mol) を10分かけて加え、30分攪拌した。同温にてビニルマグネシウムブロミド28%THF 溶液 53mL (0.105mol) を30分かけて滴下し、室温にて1時間攪拌した。反応液を2℃迄冷却し、1N塩酸水 200mL を滴下した。エバポレーターにて有機溶剤を回収したのち、水層をトルエンにて抽出し、有機層を水洗後、濃縮して粗生成物 15.37g を得た。

得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒; ヘキサン: 酢酸エチル=5:1)にて精製し、4-(3-ヒドロキシ-3-メチルペンチル)フェノール 9.04g (0.047mol, 47.0% yield) を得た。

[0053] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) : δ 1.38 (s, 3H), 1.81 (t, 2H, $J=7.0$), 2.58 (t, 2H, $J=7.0$), 4.

8.2 (s, 1H), 5.10 (d, 1H, J=10.8), 5.23 (d, 1H, J=17.1), 5.97 (q, 1H, J=10.8, 17.4), 6.75 (d, 2H, J=4.3), 7.06 (d, 2H, J=4.4)

[0054] 実施例3

<香気質の評価>

実施例1または実施例2で得たアルコール誘導体を瓶口および濾紙につけ、5年以上の経験を有する調香師により官能評価を行った。その結果、実施例1で得たアルコール誘導体は、フルーティー、アニジック、スイート、ややシュガーリー、ややクレゾリック、ジャスミン様のフローラルな香気を有していた。

一方、実施例2で得たアルコール誘導体は、フルーティー、アニジック、スイート、ややシュガーリー、ややクレゾリック、ジャスミン様のフローラル、ややワキシーな香気を有していた。

[0055] 実施例4

試験例1：<香料組成物の香り立ち、残香性試験>

表1の処方に従い、香料組成物を調製し、香り立ち、残香性試験を行った。方法は直径40mm、高さ50mmの広口瓶底に敷いた濾紙上に約10.0mgを量り込み、蓋を締めて30分放置して評価サンプルとした。蓋を開けた直後の香り立ち、及び開放系で約5時間経過時点での残香性を評価した。

評価は5年以上経験した調香専門パネル11人で3回繰り返して判定し（合計33人）、比較処方（比較例3）に対する強度を評価した。

[0056]

[表1]

単位:g	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
アルデヒドC10	2.0	2.0	2.0	2.0
シトラール	5.0	5.0	5.0	5.0
ジヒドロミルセノール	5.0	5.0	5.0	5.0
ヘキサメチルヘキサヒドロシクロペンタベンゾピラン	15.0	15.0	15.0	15.0
ゲラニルニトリル	3.0	3.0	3.0	3.0
ヘキシルシンナミックアルデヒド	10.0	10.0	10.0	10.0
レモンオイル	30.0	30.0	30.0	30.0
リナロール	10.0	10.0	10.0	10.0
オレンジオイル	15.0	15.0	15.0	15.0
ターピネオール	5.0	5.0	5.0	5.0
実施例1で合成したアルコール	10.0	—	—	—
ジプロピレングリコール	—	10.0	—	—
トリエチルシトレート	—	—	10.0	—

[0057] (1) 香り立ち試験結果

比較処方（比較例3）に対して、最も香り立ちが高いと感じた人数の結果を表2に示す。

[0058] [表2]

実施例4	比較例1	比較例2	差を感じない
13	8	6	6

[0059] (2) 残香性試験結果

比較処方（比較例3）に対して、最も残香性が強いと感じた人数の結果を表3に示す。

[0060] [表3]

実施例4	比較例1	比較例2	差を感じない
24	3	4	2

[0061] 試験例 1 における実施例 4 の香料組成物の評価から明らかなように、本発明のアルコール誘導体（実施例 1）は上記調合香料に対して香り立ち、残香性共に優れた結果を示した。

[0062] 実施例 5

試験例 2：入浴剤での効果試験

実施例 2 及び比較例 2 の調合香料を 1.0% 附香した表 4 の入浴剤をそれぞれ 100g 調製し、20g を 40～42℃ のさら湯 180 リットルに溶解し、直後の香気強度、及び 30 分後の香気強度を専門パネルにより比較評価した。

[0063] [表 4]

単位:g	実施例 5	比較例 4
無水硫酸ナトリウム	68.45	68.45
炭酸水素ナトリウム	30.00	30.00
無水ケイ酸	0.50	0.50
色素	0.05	0.05
実施例 2 の調合香料	1.00	—
比較例 2 の調合香料	—	1.00

[0064] (1) 香り立ち試験結果

香り立ちが高いと感じた人数の結果を表 5 に示す。

(2) 残香性試験結果

残香性が強いと感じた人数の結果を表 6 に示す。

[0065] [表 5]

実施例 5	比較例 4	差を感じない
20	8	5

[0066]

[表6]

実施例5	比較例4	差を感じない
21	5	7

[0067] 試験例2における実施例5の入浴剤に対する評価から明らかなように、本発明の調合香料を含有する入浴剤はトリエチルシトレートを含有する比較例4の入浴剤よりも香り立ち、残香性、共に優れた結果を示した。

[0068] <実施例6>

試験例3：オーデコロンでの効果試験

表7の処方に従い、香料組成物を調製した。

[0069] [表7]

単位:g	実施例6	比較例5
ベルガモットオイル	11.0	11.0
サリチル酸シス-3-ヘキセニル	2.0	2.0
ジヒドロミルセノール	10.0	10.0
エチルリナロール	2.0	2.0
ジヒドロジャスモン酸メチル	25.0	25.0
ヘリオナール	3.0	3.0
レモンオイル	5.0	5.0
リナリルアセテート	16.0	16.0
エチレンブラシレート	18.0	18.0
フェネチルアルコール	8.0	8.0
実施例2で合成したアルコール	5.0	—
p-メンタン-3,8-ジオール	—	5.0

[0070] 上記実施例6、比較例5の香料組成物を5%賦香したオーデコロン（95%エタノール溶液）を100gずつ調製し、それぞれ適量を左右前腕部内側にアトマイザー噴霧して直後の香り立ち、及び約4時間経過時点での残香性を評価した。

評価は5年以上経験した調香専門パネル13人で判定し評価した。

[0071] (1) 香り立ち試験結果

香り立ちが高いと感じた人数の結果を表 8 に示す。

(2) 残香性試験結果

残香性が強いと感じた人数の結果を表 9 に示す。

[0072] [表8]

実施例6	比較例5	差を感じない
6	3	4

[0073] [表9]

実施例6	比較例5	差を感じない
9	2	2

[0074] 試験例 3 から明らかなように、本発明の調合香料を含有するオーデコロンは p-メントール 3, 8-ジオールを含有するオーデコロンよりも特に残香性に優れた結果を示した。

[0075] <実施例 7>

試験例 4 : シャンプー、コンディショナーでの効果試験

表 10 の処方に従い、実施例 7、比較例 6 に示す香料組成物を調製した。

[0076]

[表10]

単位:g	実施例7	比較例6
アップルベース	10.0	10.0
ベルガモットオイル	16.0	16.0
アセト酢酸エチル	5.0	5.0
ジヒドロジャスモン酸メチル	25.0	25.0
ラウリナール	3.0	3.0
レヴォサンドール	4.0	4.0
オレンジオイル	8.0	8.0
10-オキサー16-ヘキサデカノライド	10.0	10.0
フェノキサノール	6.0	6.0
スチラリルアセテート	3.0	3.0
2, 2, 6-トリメチルシクロヘキサン酸エチル	10.0	10.0
実施例1のアルコール誘導体	20.0	—
ジプロピレングリコール	—	20.0

[0077] 続いて実施例7、比較例6の香料組成物を0.5%賦香したシャンプー100gずつを表11の処方に従い製造した。また同様にコンディショナー100gずつを表12の処方に従い製造した。

[0078] [表11]

ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム	14.00
ラウリン酸アミドプロピルベタイン	4.00
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	3.00
カチオン化セルロース	0.50
ジステアリン酸エチレングリコール	1.00
パラオキシ安息香酸エステル	0.25
クエン酸	qs
香料組成物	0.50
精製水	to 100.00

単位:g

[0079]

[表12]

塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	0. 50
塩化ジステアリルジメチルアンモニウム	1. 50
ホホバ油	2. 50
セタノール	4. 50
液状ラノリン	2. 00
ポリオキシエチレンステアリルエーテル	1. 50
濃グリセリン	7. 00
パラオキシ安息香酸エステル	0. 25
水酸化ナトリウム	qs
クエン酸	qs
香料	0. 50
精製水	to 100. 00

単位:g

[0080] (評価方法)

かもじ(人毛) 5 gをシャンプー 2. 5 g、及び温水(40℃) 5 mLにて1分間処理後、温水(40℃) 1000 mLにてすすぎ、タオルドライしたものをアルミホイル上に固定放置し評価サンプルとした。固定直後の香り立ち、及び室温で約5時間経過時点での残香性を評価した。

コンディショナーについては、かもじ5 gに対してコンディショナー5. 0 gを使用し、シャンプーと同様の方法にて評価した。

評価は5年以上経験した調香専門パネル10人で3回繰り返して判定した(合計30人)。

[0081] (1) シャンプーの香り立ち試験結果

香り立ちが高いと感じた人数の結果を表13に示す。

(2) シャンプーの残香性試験結果

残香性が強いと感じた人数の結果を表14に示す。

(1) コンディショナーの香り立ち試験結果

香り立ちが高いと感じた人数の結果を表15に示す。

(2) コンディショナーの残香性試験結果

残香性が強いと感じた人数の結果を表16に示す。

[0082] [表13]

実施例7	比較例6	差を感じない
13	9	8

[0083] [表14]

実施例7	比較例6	差を感じない
26	3	1

[0084] [表15]

実施例7	比較例6	差を感じない
20	8	2

[0085] [表16]

実施例7	比較例6	差を感じない
21	5	4

[0086] 試験例4から明らかなように、本発明の調合香料を含有するシャンプー、コンディショナーは香り立ち、残香性共に優れた結果を示し、特に残香性に顕著な効果を与えた。

[0087] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は2011年6月17日出願の日本特許出願（特願2011-134928）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

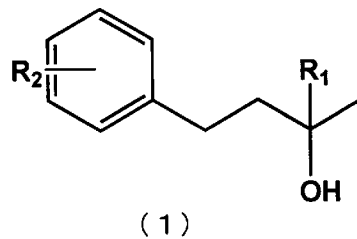
[0088] 本発明の香料組成物に配合される前記一般式（1）で表されるアルコール誘導体は、ベースとなる香料組成物の香調を変えることなく、香り立ち、持続性等の芳香特性、保留特性の高い香質改善剤であるので、皮膚化粧品、シャンプー、リンス、コンディショナー類、ヘアートニック、ヘアークリーム

類等の頭髮化粧料、香水、コロソネ類、石鹼、室内芳香剤、歯磨、等の香粧品、洗剤、ソフトナー類、等のトイレタリー製品、入浴剤、パップ剤、軟膏等の医薬部外品または医薬品、飲料、食品等、香料の配合を必要とする各種製品に対する香料組成物の質の向上に寄与するものである。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表されるアルコール誘導体を含む香料組成物。

[化1]

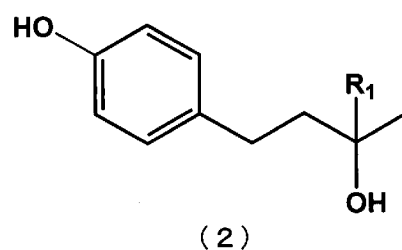


（式中、 R_1 は炭素数１～６の炭化水素基であり、 R_2 は炭素数１～４の炭化水素基、水酸基又は炭素数１～４のアルコキシ基である。）

[請求項2] 前記一般式（１）における R_1 が炭素数２～４の炭化水素基であり、 R_2 が水酸基又は炭素数１～４のアルコキシ基である請求項１に記載の香料組成物。

[請求項3] 前記アルコール誘導体が、下記一般式（２）で表される請求項１又は２に記載の香料組成物。

[化2]



（式中、 R_1 は炭素数２～４の炭化水素基である。）

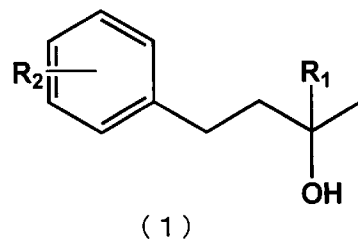
[請求項4] 前記アルコール誘導体が、４－（３－ヒドロキシ－３－メチルペンチル）フェノール、４－（３－ヒドロキシ－３－メチル－４－ペンテニル）フェノール及び４－（３－ヒドロキシ－３－メチルヘキシル）フェノールからなる群より選ばれる少なくとも１種である請求項１～３のいずれか１項に記載の香料組成物。

[請求項5] 前記アルコール誘導体を1～90質量%含有する請求項1～4のいずれか1項に記載の香料組成物。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の香料組成物を含有する、香粧品、トイレタリー製品、入浴剤、飲料、食品、医薬部外品及び医薬品からなる群より選ばれる少なくとも1種の製品。

[請求項7] 下記一般式(1)で表されるアルコール誘導体を香料組成物に添加することにより香料の香気持続性を強化する方法。

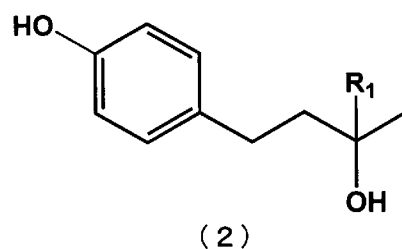
[化3]



(式中、 R_1 は炭素数1～6の炭化水素基であり、 R_2 は炭素数1～4の炭化水素基、水酸基又は炭素数1～4のアルコキシ基である。)

[請求項8] 下記一般式(2)で表されるアルコール誘導体。

[化4]



(式中、 R_1 は炭素数2～4の炭化水素基である。但し、 R_1 が1-プロペニル基である場合を除く。)

[請求項9] 前記一般式(2)で表されるアルコール誘導体が、4-(3-ヒドロキシ-3-メチルペンチル)フェノール、4-(3-ヒドロキシ-3-メチル-4-ペンテニル)フェノール及び4-(3-ヒドロキシ-3-メチルヘキシル)フェノールのいずれかである請求項8に記載

のアルコール誘導体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065397

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11B9/00(2006.01)i, A61K8/34(2006.01)i, A61Q5/02(2006.01)i, A61Q5/12(2006.01)i, A61Q13/00(2006.01)i, A61Q19/10(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)

C11B9/00, A61K8/34, A61Q5/02, A61Q5/12, A61Q13/00, A61Q19/10

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/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 A	JP 09-111281 A (Kao Corp.), 28 April 1997 (28.04.1997), claims; paragraphs [0011], [0021]; examples (Family: none)	1, 5, 6 2-4, 7-9
X A	JP 2000-103754 A (Kuraray Co., Ltd.), 11 April 2000 (11.04.2000), claims; paragraphs [0001], [0012], [0013]; examples (Family: none)	1, 2, 5, 6 3, 4, 7-9
A	Journal of Chemical Education, 1992, 69(5), 420-1	1-9

☐ 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
07 August, 2012 (07.08.12)

Date of mailing of the international search report
21 August, 2012 (21.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C11B9/00(2006.01)i, A61K8/34(2006.01)i, A61Q5/02(2006.01)i, A61Q5/12(2006.01)i,
A61Q13/00(2006.01)i, A61Q19/10(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. C11B9/00, A61K8/34, A61Q5/02, A61Q5/12, A61Q13/00, A61Q19/10

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

CA/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
X A	JP 09-111281 A (花王株式会社) 1997. 04. 28, 特許請求の範囲、【0011】、【0021】、実施例等(ファミリーなし)	1, 5, 6 2-4, 7-9
X A	JP 2000-103754 A (株式会社クラレ) 2000. 04. 11, 特許請求の範囲、【0001】、【0012】、【0013】、実施例等 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6 3, 4, 7-9
A	Journal of Chemical Education, 1992, 69(5), 420-1	1-9

☐ 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 7 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 8 . 2 0 1 2

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)

井上 恵理

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

4 V

4 7 6 7