

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7572018号
(P7572018)

(45)発行日 令和6年10月23日(2024.10.23)

(24)登録日 令和6年10月15日(2024.10.15)

(51)国際特許分類

F I

D 2 1 H 17/03 (2006.01)

C 0 8 L 101/00 (2006.01)

C 0 8 K 5/04 (2006.01)

C 1 1 B 9/00 (2006.01)

D 2 1 H 17/03

C 0 8 L 101/00

C 0 8 K 5/04

C 1 1 B 9/00

D

請求項の数 17 (全44頁)

(21)出願番号	特願2023-521810(P2023-521810)	(73)特許権者	519217032
(86)(22)出願日	令和4年11月17日(2022.11.17)		ケーティー アンド ジー コーポレイシ ョン
(65)公表番号	特表2024-501097(P2024-501097 A)		大韓民国 3 4 3 3 7 テジョン テドク - グ, ボッコツ - ギル, 7 1
(43)公表日	令和6年1月11日(2024.1.11)	(74)代理人	110000877
(86)国際出願番号	PCT/KR2022/018190		弁理士法人 R Y U K A 国際特許事務所
(87)国際公開番号	WO2023/090891	(72)発明者	リー、チャングーク
(87)国際公開日	令和5年5月25日(2023.5.25)		大韓民国 3 4 3 3 7 テジョン テドク - グ, ボッコツ - ギル, 7 1 ケーティー アンド ジー コーポレイション内
審査請求日	令和5年6月15日(2023.6.15)	審査官	土谷 秀人
(31)優先権主張番号	10-2021-0159819		
(32)優先日	令和3年11月18日(2021.11.18)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		
(31)優先権主張番号	10-2022-0059752		
(32)優先日	令和4年5月16日(2022.5.16)		
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱によって香味成分が放出される壁紙組成物及び壁紙 { WALL PAPER COMPO
SITION AND WALLPAPER RELEASING FLAVORANT C

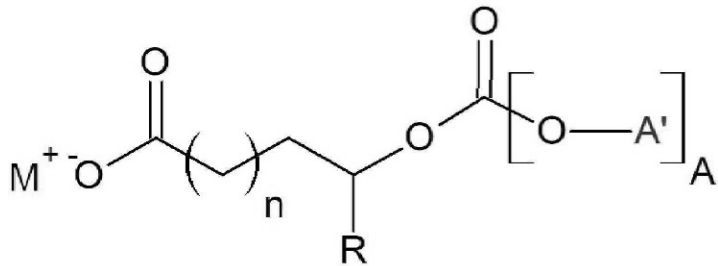
(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で表される化合物；及び
ベース物質；
を含む、壁紙組成物：

[化学式 1]

【化 4 2】



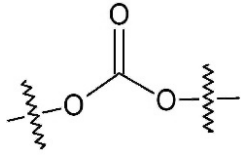
10

(上記化学式 1 で、
n は 1 又は 2 の整数であり、
M はアルカリ金属及び遷移金属から選択され、
R は炭素数 1 ～ 3 0 の直鎖又は分岐鎖アルキル基であり、
モイアティ A は、ヒドロキシル基を有する芳香族環、脂肪族環及び脂肪族鎖のうち少な

20

くとも１つを有する香料化合物に由来するモイアティであり、前記ヒドロキシル基がカーボネート連結基（

【化４３】



）に参加し、A'はヒドロキシル基を除く香料化合物に該当する。）

【請求項２】

10

前記香料化合物は、

ヒドロキシル基を有する環状モノテルペン系化合物、ヒドロキシル基を有するモノテルペン系非環式化合物、ヒドロキシル基を有する炭素数６～１０の芳香族化合物及びヒドロキシル基を有する炭素数５～６の非芳香族環から選択されるものである、請求項１に記載の壁紙組成物。

【請求項３】

前記香料化合物は、下記化学式から選択されるものである、請求項１に記載の壁紙組成物：

20

30

40

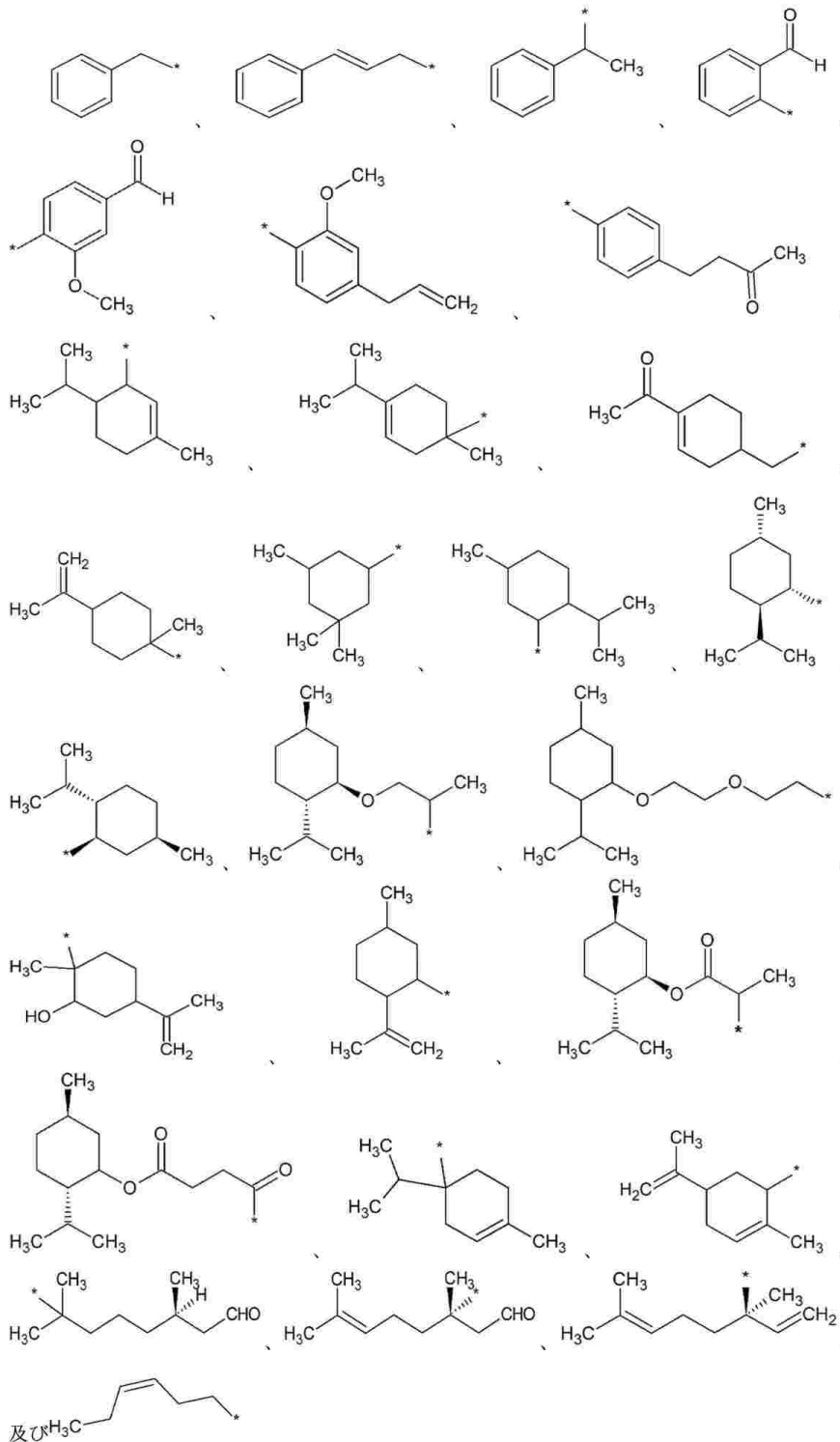
50

Chemical structures of 20 terpenoids, including alcohols, aldehydes, and ketones, arranged in a grid:

- 1. c1ccccc1CO (Benzyl alcohol)
- 2. c1ccccc1/C=C/CO (Cinnamyl alcohol)
- 3. c1ccccc1C(O)C (1-Phenylethanol)
- 4. O=Cc1ccccc1O (Salicylaldehyde)
- 5. COc1cc(O)ccc1C=O (4-Methoxy-3-hydroxybenzaldehyde)
- 6. COc1cc(O)ccc1/C=C/C (4-Methoxy-3-hydroxy-1-propenylbenzene)
- 7. CC(=O)CCc1ccc(O)cc1 (4-(3-oxopropyl)phenol)
- 8. CC1=C(C)C(O)C(C)=CC1 (1,2-Dimethyl-4-methylcyclohex-2-en-1-ol)
- 9. CC1=C(C)C(O)C(C)=CC1 (1,2-Dimethyl-4-methylcyclohex-2-en-1-ol)
- 10. CC(=O)C1=CC(O)CCC1 (4-(3-oxopropyl)cyclohex-2-en-1-ol)
- 11. CC1(C)C(O)CCC1C=CC (1,2-Dimethyl-4-methylcyclohex-2-en-1-ol)
- 12. CC1(C)C(O)CCC1C=CC (1,2-Dimethyl-4-methylcyclohex-2-en-1-ol)
- 13. CC1(C)C(O)CCC1C=CC (1,2-Dimethyl-4-methylcyclohex-2-en-1-ol)
- 14. CC1(C)C(O)CCC1C=CC (1,2-Dimethyl-4-methylcyclohex-2-en-1-ol)
- 15. CC1(C)C(O)CCC1C=CC (1,2-Dimethyl-4-methylcyclohex-2-en-1-ol)
- 16. CC1(C)C(O)CCC1C=CC (1,2-Dimethyl-4-methylcyclohex-2-en-1-ol)
- 17. CC1(C)C(O)CCC1C=CC (1,2-Dimethyl-4-methylcyclohex-2-en-1-ol)
- 18. CC1(C)C(O)CCC1C=CC (1,2-Dimethyl-4-methylcyclohex-2-en-1-ol)
- 19. CC1(C)C(O)CCC1C=CC (1,2-Dimethyl-4-methylcyclohex-2-en-1-ol)
- 20. CC1(C)C(O)CCC1C=CC (1,2-Dimethyl-4-methylcyclohex-2-en-1-ol)

前記 A' は、下記化学式から選択されるものである、請求項 1 に記載の壁紙組成物：
(* は、カーボネート内の酸素の結合位置である。)

【化 4 5】



【請求項 5】

前記遷移金属は、Zr、Mg、Ca、Co、Rh、Ir、Nb、Pd、Pt、Fe、Ru、Os、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Cu、Ag 及び Au から選択され、

前記アルカリ金属は、Li、Na、K、Rb 及び Cs から選択されるものである、請求項 1 に記載の壁紙組成物。

【請求項 6】

前記化合物は下記化学式 1 - 1 ~ 1 - 28 から選択されるものである、請求項 1 に記載の壁紙組成物：

[化学式 1 - 1]

10

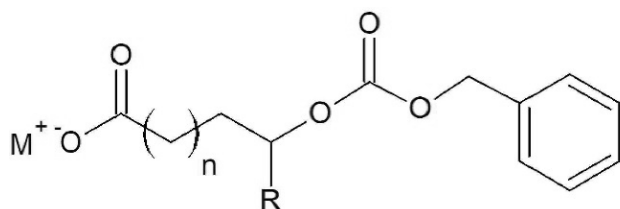
20

30

40

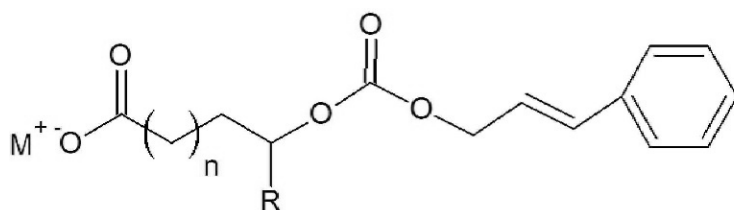
50

【化 4 6】



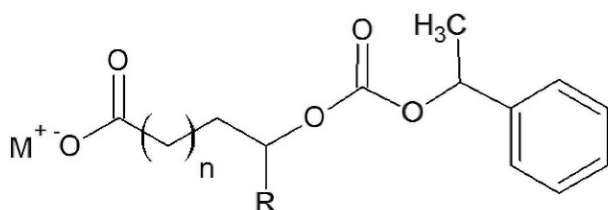
[化学式 1 - 2]

【化 4 7】



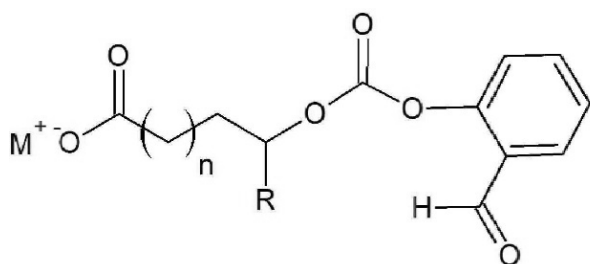
[化学式 1 - 3]

【化 4 8】



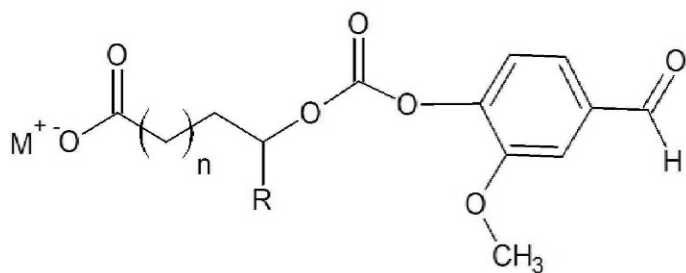
[化学式 1 - 4]

【化 4 9】



[化学式 1 - 5]

【化 5 0】



[化学式 1 - 6]

10

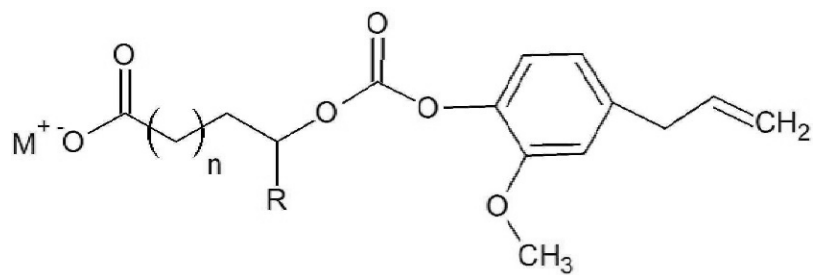
20

30

40

50

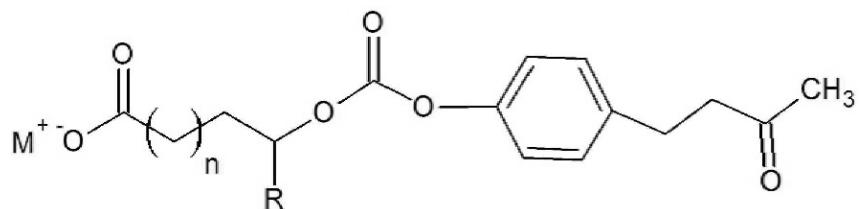
【化 5 1】



[化学式 1 - 7]

10

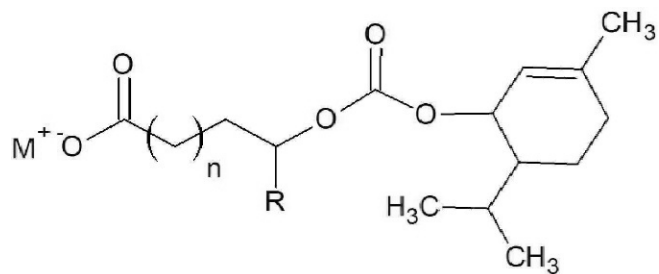
【化 5 2】



[化学式 1 - 8]

20

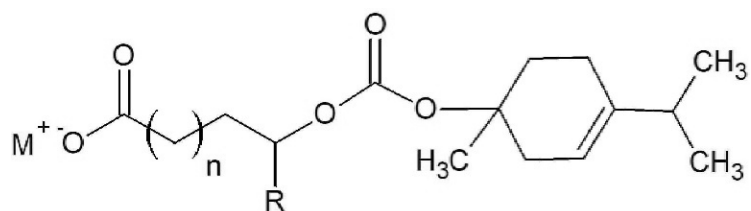
【化 5 3】



[化学式 1 - 9]

30

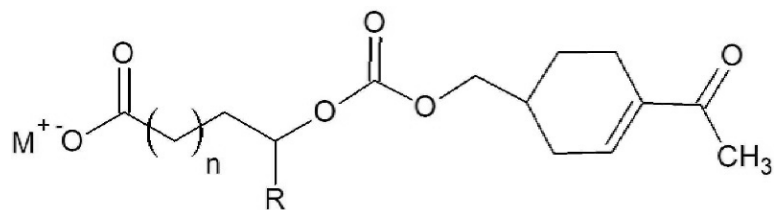
【化 5 4】



[化学式 1 - 1 0]

40

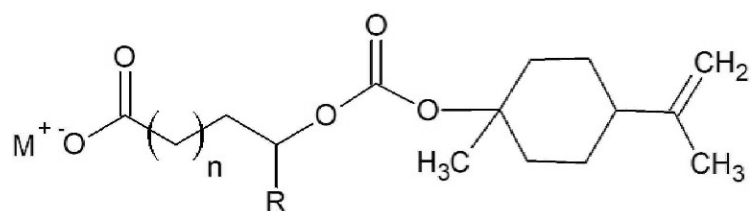
【化 5 5】



[化学式 1 - 1 1]

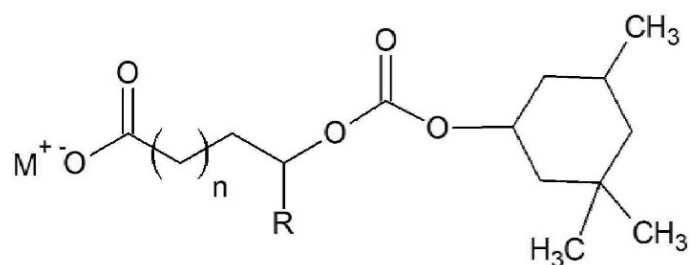
50

【化 5 6】



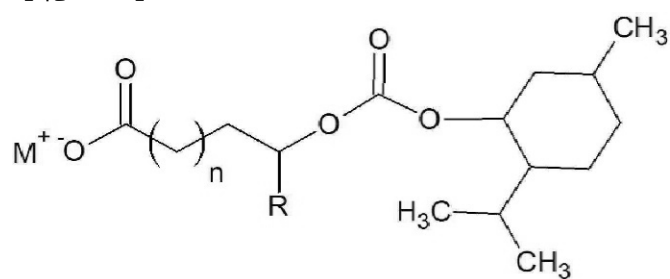
[化学式 1 - 1 2]

【化 5 7】



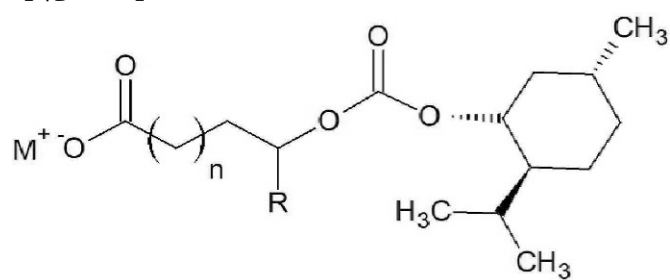
[化学式 1 - 1 3]

【化 5 8】



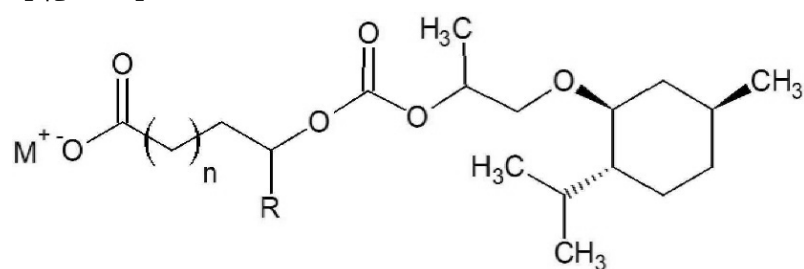
[化学式 1 - 1 4]

【化 5 9】



[化学式 1 - 1 5]

【化 6 0】



[化学式 1 - 1 6]

10

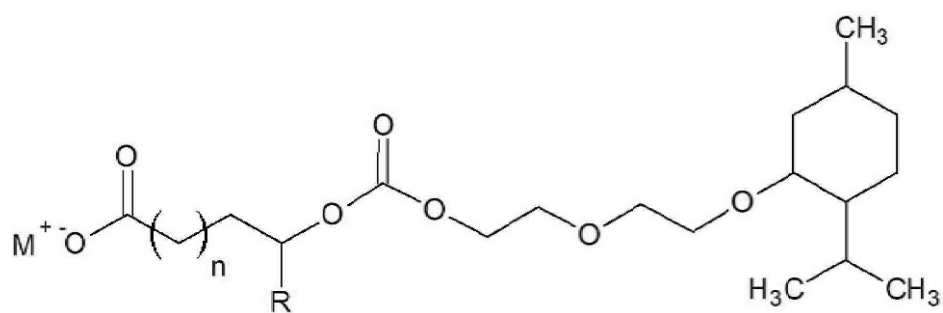
20

30

40

50

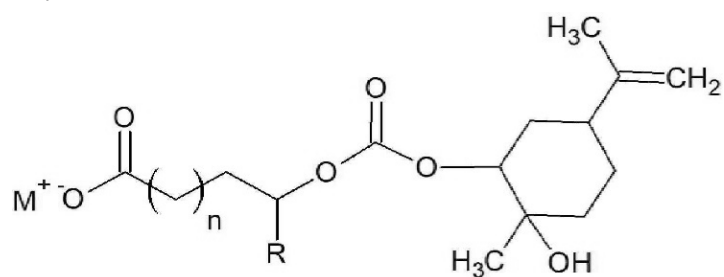
【化 6 1】



10

[化学式 1 - 1 7]

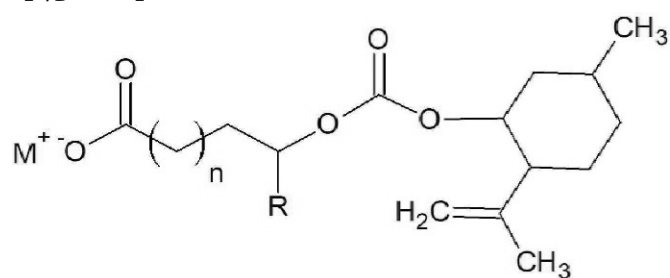
【化 6 2】



20

[化学式 1 - 1 8]

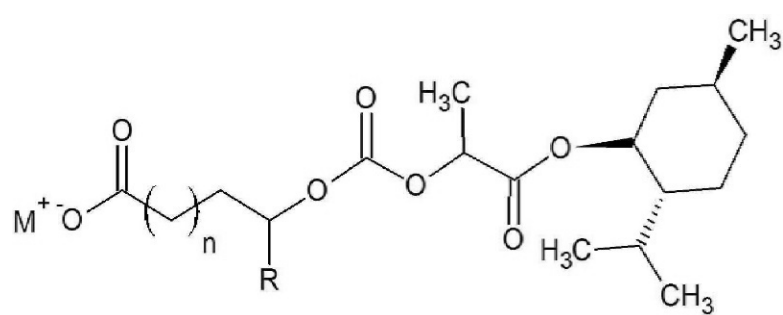
【化 6 3】



30

[化学式 1 - 1 9]

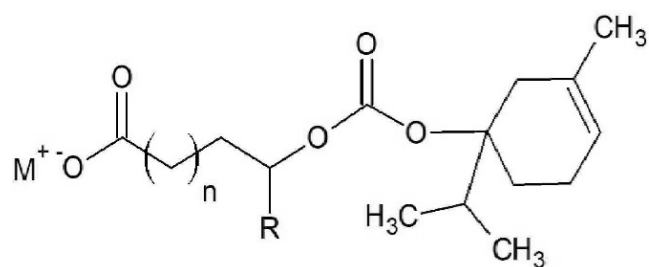
【化 6 4】



40

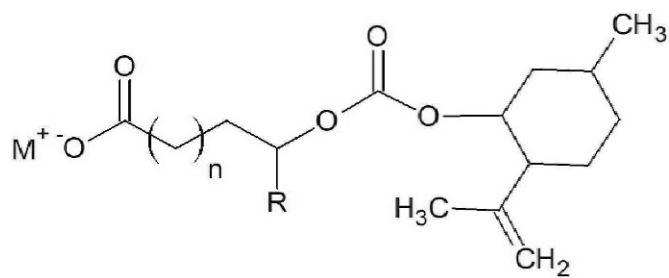
[化学式 1 - 2 0]

【化 6 5】



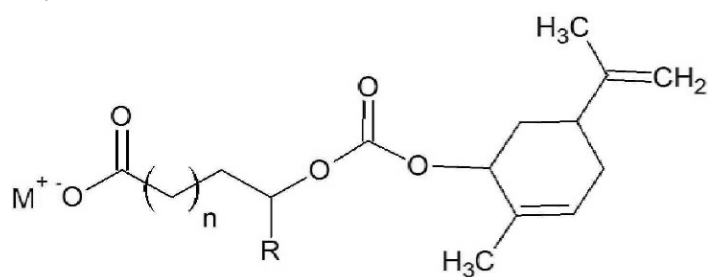
50

[化学式 1 - 2 1]
【化 6 6】



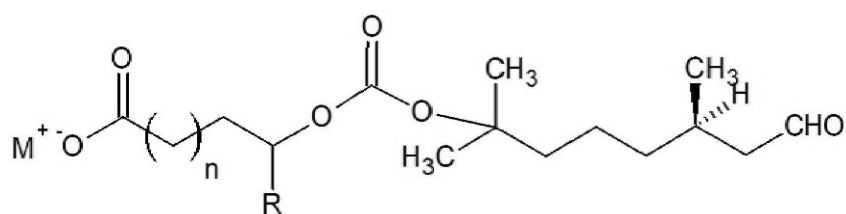
10

[化学式 1 - 2 2]
【化 6 7】

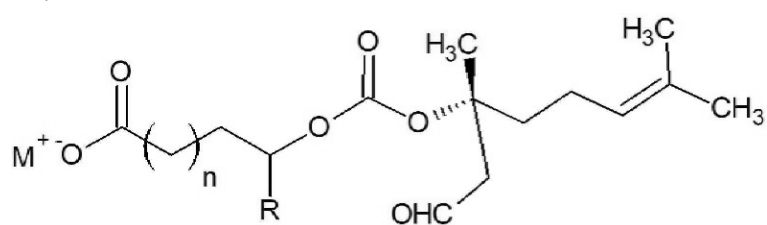


20

[化学式 1 - 2 3]
【化 6 8】

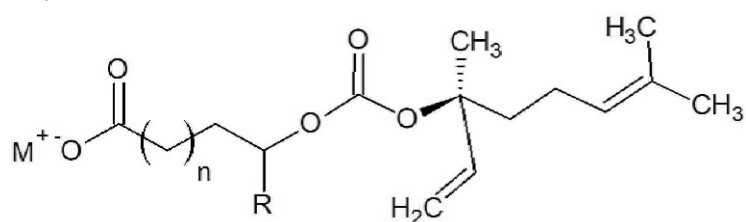


[化学式 1 - 2 4]
【化 6 9】



30

[化学式 1 - 2 5]
【化 7 0】

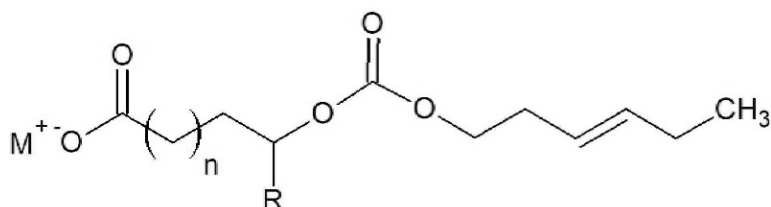


40

[化学式 1 - 2 6]

50

【化 7 1】



(ここで、M 及び R は、上記化学式 1 から定義された通りである。)

【請求項 7】

10

前記化合物は、

熱分解時に香味を発現する香味剤化合物である、請求項 1 に記載の壁紙組成物。

【請求項 8】

前記化合物は、

熱分解時に前記香料化合物、ラクトン化合物及び二酸化炭素に分解するものである、請求項 1 に記載の壁紙組成物。

【請求項 9】

前記化合物は、80 以上の温度で熱分解するものである、請求項 1 に記載の壁紙組成物。

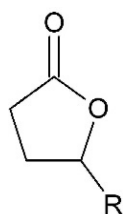
【請求項 10】

20

前記ラクトン化合物は、下記化学式 2 のガンマ又は化学式 3 のデルタラクトンに分解するものである、請求項 8 に記載の壁紙組成物：

[化学式 2]

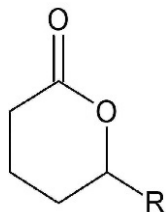
【化 7 2】



30

[化学式 3]

【化 7 3】



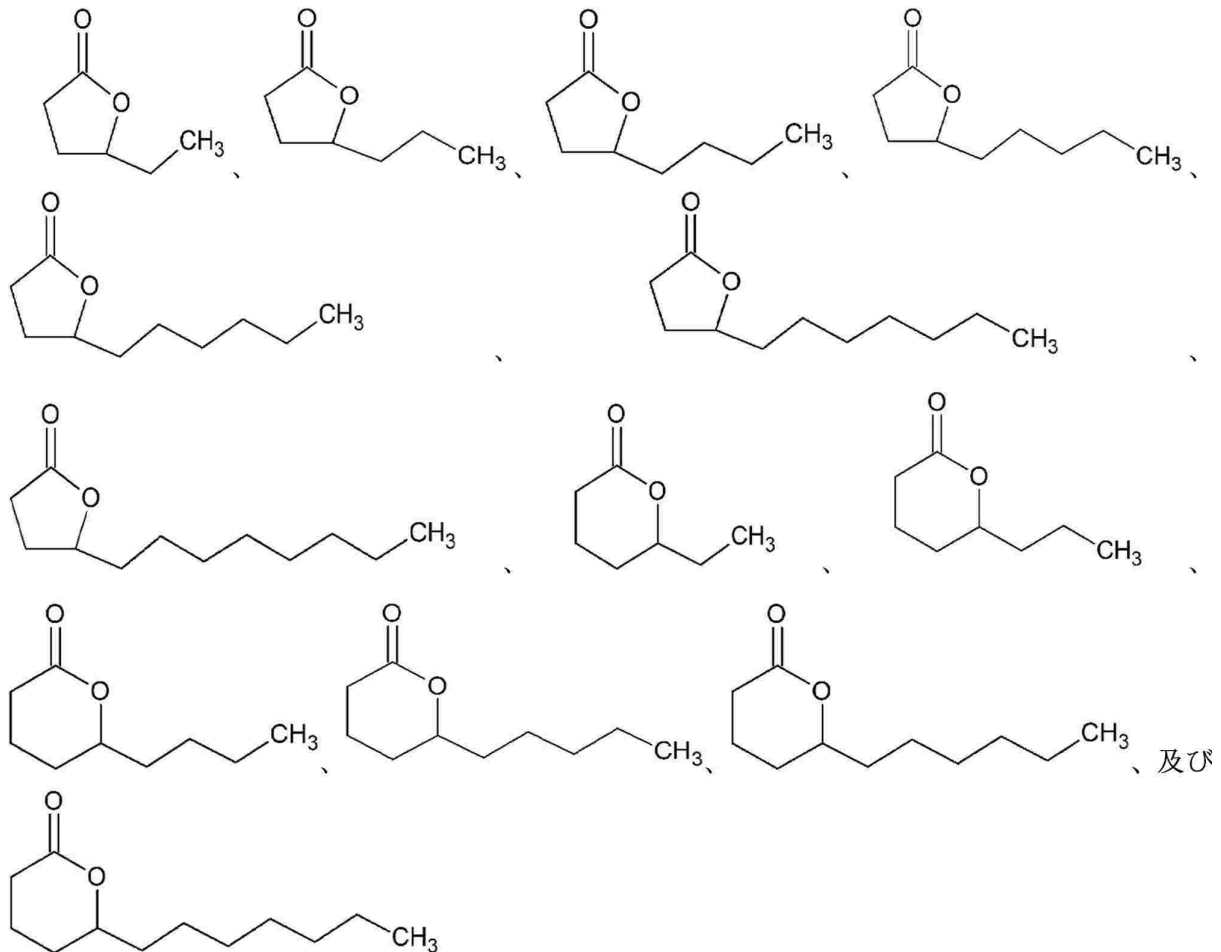
40

(ここで、R は炭素数 1 ～ 30 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である。)

【請求項 11】

前記ラクトン化合物は、下記化学式から選択されるものである、請求項 8 に記載の壁紙組成物：

【化 7 4】



10

20

【請求項 1 2】

前記ベース物質は、

繊維、パルプ、セルロース系樹脂及び液状樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 つ以上を含むものである、請求項 1 に記載の壁紙組成物。

30

【請求項 1 3】

前記壁紙組成物は、

水、水溶性有機溶媒又はこの両方を含むものである、請求項 1 に記載の壁紙組成物。

【請求項 1 4】

前記壁紙組成物は、

固相、スラリー、ペースト、ゲル、液相、エマルジョン又はエアロゾルである、請求項 1 に記載の壁紙組成物。

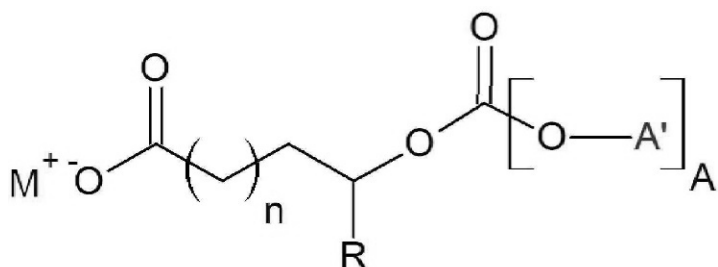
【請求項 1 5】

下記化学式 1 で表される化合物を含む、壁紙：

40

〔化学式 1〕

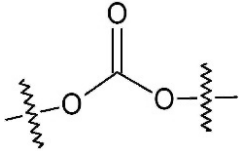
【化 7 5】



50

(上記化学式 1 で、
 n は 1 又は 2 の整数であり、
 M はアルカリ金属及び遷移金属から選択され、
 R は炭素数 1 ～ 30 の直鎖又は分岐鎖アルキル基であり、
 モイアティ A は、ヒドロキシル基を有する芳香族環、脂肪族環及び脂肪族鎖のうち少なくとも 1 つを有する香料化合物に由来するモイアティであり、前記ヒドロキシル基がカーボネート連結基 (

【化 7 6】



10

) に参加し、A' はヒドロキシル基を除く香料化合物に該当する。)

【請求項 16】

前記壁紙は、

ペイント壁紙又はシート型壁紙である、請求項 15 に記載の壁紙。

【請求項 17】

前記壁紙は、

燃焼又は発火温度に露出時に香味を放出するものである、請求項 15 に記載の壁紙。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱によって香味成分が放出される壁紙組成物及び壁紙に関する。

【背景技術】

【0002】

施設又は建物内で火災を感知し、通知を提供する火災感知装置 (例えば、火災警報器) は、様々に公開されており、実生活に使用されている。通常、火災が発生すると火災警報器が作動して被害を減らすことができるが、火災警報器がない場合や作動しない場合に火災が発生して火災によって家具や壁紙などの内部インテリア物が高温で燃焼するとき、煙と焦臭い、煤のような燃焼した産物の拡散によって火災が発生したことを認知することが一般的である。これは、発火地点 (例えば、火災) から離れた空間にいる人は火災の認知が遅くなる可能性があるため、大型建物、高層のアパートで待避時間が不足し、財産や人命被害が発生する可能性がある。

30

【0003】

そこで、本発明は、火災による熱気が伝わる時、熱分解工程を通じて揮発性香味成分 (例えば、ラクトン及びノ又はメントール香) が火災が発生した建物の火災に近い部位から建物全体に急速に拡散し、これにより火災から離れている人も特有の香味成分 (例えば、ラクトン及びノ又はメントール香) を嗅ぐようになり、迅速に火災を認知できる新しい火災認知システム又は物質を提供するものである。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

既存の香味剤機能を有する化合物は、常温 (rt) 又はこれに近接した温度で化学構造的安定性が低く、構造的変形又は分解が発生し、香味成分が揮発され、火災発生で香味発現機能が認知可能なレベルの以下であるか、又はこれらの機能が発現されない問題がある。本発明は、これを解決するために、常温又は近接した温度で化学構造的安定性に優れ、熱を受ける場合に熱分解による揮発性及びノ又は香味成分が放出される新規な化合物を含み、このような揮発性及びノ又は香味成分による火災を迅速に認知できる、壁紙組成物を提供するものである。

50

【 0 0 0 5 】

本発明は、本発明による壁紙組成物で製造され、熱を受ける場合、熱分解による揮発性及び／又は香味成分が放出され、これによる火災を迅速に認知できる壁紙を提供するものである。

【 0 0 0 6 】

本発明は、本発明による壁紙組成物又は本発明による化学式 1 で表される新規な化合物を含むペイント組成物を提供するものである。

【 0 0 0 7 】

しかし、本発明が解決しようとする課題は、以上で言及したものに制限されず、言及されていない他の課題は、以下の記載から該当分野における通常の技術者に明確に理解できるであろう。

10

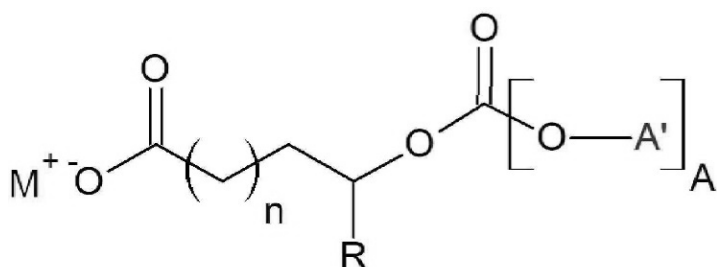
【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明は、ベース物質；及び下記化学式 1 で表される化合物；を含む、壁紙組成物に関する。

[化学式 1]

【化 1】



20

(上記化学式 1 で、

n は 1 又は 2 の整数であり、

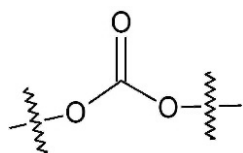
M はアルカリ金属及び遷移金属から選択され、

R は炭素数 1 ～ 30 の直鎖又は分岐鎖アルキル基であり、

モイアティ A はヒドロキシル基を有する芳香族環、脂肪族環及び脂肪族鎖のうち少なくとも 1 つを有する香料化合物に由来するモイアティであり、前記ヒドロキシル基がカーボネート連結基 (

30

【化 2】



) に参加し、A' はヒドロキシル基を除く香料化合物に該当する。)

【 0 0 0 9 】

本発明の一実施例により、前記香料化合物は、ヒドロキシル基を有する環状モノテルペン系化合物、ヒドロキシル基を有するモノテルペン系非環式化合物、ヒドロキシル基を有する炭素数 6 ～ 10 の芳香族化合物及びヒドロキシル基を有する炭素数 5 ～ 6 の非芳香族環から選択されるものであってもよい。

40

【 0 0 1 0 】

本発明の一実施例により、前記遷移金属は、Zr、Mg、Ca、Co、Rh、Ir、Nb、Pd、Pt、Fe、Ru、Os、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Cu、Ag 及び Au から選択され、前記アルカリ金属は、Li、Na、K、Rb 及び Cs から選択されるものであってもよい。

【 0 0 1 1 】

50

本発明は、本発明による組成物で製造された壁紙又はペイントに関する。

【発明の効果】

【0012】

本発明の一実施例により、本発明による壁紙組成物は、それ自体が壁紙に成形されるか、壁紙原紙又は建築構造物、インテリア製品などに適用が容易であり、直接加熱及び／又は発火地点の温度に影響を受ける場合に熱分解して揮発性の強いラクトン類及び／又は香料成分を発現させることができる。このような熱分解成分は、建物内全体に拡散するので、発火地点に近接又は離れている人間も火災を迅速に認知することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の一実施例により、実施例で製造されたエチル4-ヒドロキシヘプタノエート(2a)のNMR分析結果を示すものである。

【図2】本発明の一実施例により、実施例で製造されたエチル4-(メンチルカルボニルオキシ)ヘプタノエート(3a)のNMR分析結果を示すものである。

【図3】本発明の一実施例により、実施例で製造された4-(メンチルカルボニルオキシ)ヘプタン酸(4a)のNMR分析結果を示すものである。

【図4】本発明の一実施例により、実施例で製造された4-(メンチルカルボニルオキシ)ノナン酸(4b)のNMR分析結果を示すものである。

【図5】本発明の一実施例により、実施例で製造された5-(メンチルカルボニルオキシ)デカノエート(3c)のNMR分析結果を示すものである。

【図6】本発明の一実施例により、実施例で製造された5-(メンチルカルボニルオキシ)デカノエート(3c)のNMR分析結果を示すものである。

【図7】本発明の一実施例により、実施例で製造された5-(メンチルカルボニルオキシ)デカン酸(4c)のNMR分析結果を示すものである。

【図8】本発明の一実施例により、実施例で製造された5-(メンチルカルボニルオキシ)デカン酸(4c)のNMR分析結果を示すものである。

【図9】本発明の一実施例により、実施例で製造されたエチル4-ヒドロキシウンデカノエート(2d)のNMR分析結果を示すものである。

【図10】本発明の一実施例により、実施例で製造されたエチル4-ヒドロキシウンデカノエート(2d)のNMR分析結果を示すものである。

【図11】本発明の一実施例により、実施例で製造されたエチル4-(メンチルカルボニルオキシ)ウンデカノエート(3d)のNMR分析結果を示すものである。

【図12】本発明の一実施例により、実施例で製造された4-(メンチルカルボニルオキシ)ウンデカンサン(4d)のNMR分析結果を示すものである。

【図13】本発明の一実施例により、実施例で製造された4-(メンチルカルボニルオキシ)ウンデカンサン(4d)のNMR分析結果を示すものである。

【図14】本発明の一実施例により、実施例で製造されたエチル4-(ベンジルオキシカルボニルオキシ)ウンデカノエート(3e)のNMR分析結果を示すものである。

【図15】本発明の一実施例により、実施例で製造されたソジウム(4-メンチルカルボニルオキシ)ウンデカノエート(5d)の熱分析結果を示すものである。

【図16】本発明の一実施例により、実施例で製造されたソジウム(4-メンチルカルボニルオキシ)ウンデカノエート(5d)の熱分解温度による成分の分布を示すものである。

【図17】本発明の一実施例により、実施例で製造されたソジウム(4-メンチルカルボニルオキシ)ウンデカノエート(5d)の熱分解温度による成分の分布を示すものである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、添付の図面を参照して本発明の実施例を詳細に説明する。本発明の説明において、関連する公知の機能又は構成に関する具体的な説明が本発明の要旨を不要に濁す恐れがあると判断される場合、その詳細な説明は省略する。さらに、本明細書において使用される用語は、本発明の好ましい実施例を適切に表現するために使用された用語であり、これ

10

20

30

40

50

は、ユーザ、運用者の意図又は本発明の属する分野における慣例などによって変わり得る。したがって、本用語の定義は、本明細書全体にわたる内容に基づいて行われるべきである。各図面に示されている同一の参照符号は同一の部材を示す。

【0015】

明細書全体において、ある部材が他の部材「上に」位置しているとするとき、これは、ある部材が他の部材に接している場合だけでなく、両部材の間にまた他の部材が存在する場合も含む。

【0016】

明細書全体において、ある部分がある構成要素を「含む」とするとき、これは、他の構成要素を除くのではなく、他の構成要素をさらに含み得ることを意味する。

【0017】

以下、本発明による化合物を含む組成物及びこの活用について実施例及び図面を参照して具体的に説明する。しかし、本発明はこのような実施例及び図面に制限されるものではない。

【0018】

本発明は、本発明による化合物を含む組成物に関し、本発明の一実施例により、前記組成物は、下記化学式1で表される化合物を含み、前記化合物は、熱分解時に香又は香味成分を放出する香味剤化合物であり得る。

【0019】

本発明の一実施例により、前記組成物は、ベース物質（又は、ベース基質）、溶媒、添加剤のうち少なくとも1つ以上；及び上記化学式1で表される化合物；を含み得る。本発明の一例として、前記組成物は、壁紙組成物及び／又はペイント組成物であり得る。

【0020】

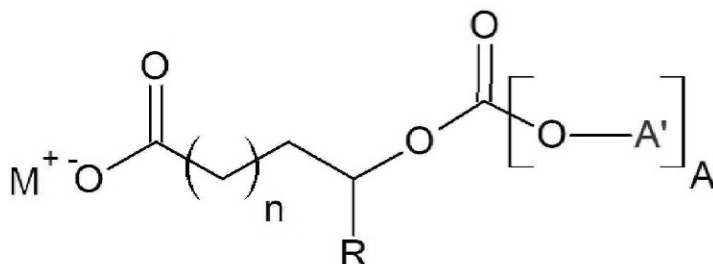
本発明の一実施例により、前記組成物は、例えば、壁紙又はペイントに適用する場合に火災の発生時、燃焼熱によって熱分解による香味成分（例えば、ラクトン（lactone）類又はメントール（menthol）類）が発現して建物（例えば、住宅、アパート、工場など）内に急速に広がることができ、これは人間が火災を認知し得る香味信号を提供することができる。普通の場合、火災によって壁紙、家具などが高温により燃焼してこそ煙と共に煤と燃焼された産物が拡散するが、熱分解する成分がある条件であれば、より先に火災を認知することができ、迅速な待避が可能である。例えば、発火地点（熱源）に露出又は近接した場合、本発明による組成物が適用された部分は、このような発火地点に近いほど高い熱を受けるようになり、熱によって熱分解する合成化合物が熱分解してラクトン化合物が発現して建物空間に広がる。このような揮発性ラクトン化合物は、火炎から離れた空間にいる人によって迅速に認知することができる。

【0021】

本発明の一実施例により、下記化学式1で表される化合物は、熱を加える場合に熱分解によって揮発性香味成分を発現させることができる。

[化学式1]

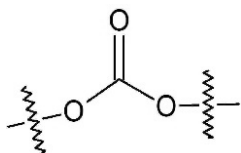
【化3】



【0022】

本発明の一例として、上記化学式1で香料化合物はカーボネート連結基（

【化 4】



）で共有結合したものであり、上記化学式 1 の化合物は熱を加える場合に熱分解して香料化合物及びラクトン化合物に分解して香味成分の発現が行われる。例えば、上記化学式 1 の化合物は、ラクトン系化合物の開環メカニズムで香料化合物のヒドロキシル基と反応してカーボネート連結基を介して香料化合物を共有結合させる。これは、常温（ $r t$ ）及び / 又は近接した温度で閉環によるラクトン化合物に転換されることを防止する保護基として作用し得る。上記化学式 1 の化合物は、約常温（ $r t$ ）又はこれと近接した温度で構造的安定性を有し、揮発性が低く、熱を受けて閉環メカニズムでカーボネート連結基が切れて、ラクトン系化合物及び香料化合物に分解して香味が発現し、分解過程で人体に無害な二酸化炭素が発生し得る。すなわち、熱によってカーボネート連結基が切れて香料化合物に分解し、二酸化炭素が生成され得る。次に、閉環でラクトン系化合物に分解し、香味を発現させることができる。

10

【 0 0 2 3 】

本発明の一実施例により、上記化学式 1 で n は 1 又は 2 の整数であってもよい。R は炭素数 1 ~ 30 の直鎖又は分岐鎖アルキル；好ましくは、炭素数 2 ~ 10 の直鎖又は分岐鎖アルキルであってもよい。

20

【 0 0 2 4 】

本発明の一実施例により、上記化学式 1 でモイアティ A は、ヒドロキシル基を有する芳香族環、ヒドロキシル基を有する脂肪族環及びヒドロキシル基を有する脂肪族鎖のうち少なくとも 1 つを有する香料化合物に由来するモイアティであることができる。前記ヒドロキシル基は、環、鎖又はこのうち 1 つ以上（例えば、1 つ又は 2 つ）を含み得る。これは、ヒドロキシル基を含む置換基、基本骨格及び / 又はモイアティに該当し得る。前記ヒドロキシル基が化学式 1 でカーボネート連結基に参加し、A' はヒドロキシル基を除く香料化合物に該当し得る。すなわち、モイアティ A において香料化合物のヒドロキシル基がカーボネート連結基で保護されるので、常温で閉環による分解反応が防止され得る。

30

【 0 0 2 5 】

本発明の一実施例により、前記香料化合物は、ヒドロキシル基を有する環状モノテルペン系化合物、ヒドロキシル基を有するモノテルペン系非環式化合物、ヒドロキシル基を有する炭素数 6 ~ 10 の芳香族化合物及びヒドロキシル基を有する炭素数 5 ~ 10；又は炭素数 5 ~ 6 の非芳香族環及びこれらの異性体から選択されてもよい。例えば、前記香料化合物は、下記化学式から選択され、上記化学式 1 の熱分解時にカーボネート連結基が切れる場合に生成される化合物であり得る。

40

[illegible]

本発明の一実施例により、前記モイアティ A において A' は、下記化学式から選択されるものであってもよい。ここで、* は、カーボネート連結基内の酸素位置に該当する。

[illegible]

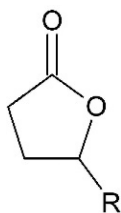
本発明の一実施例により、前記Mは、アルカリ金属及び遷移金属から選択され、前記Mは、エステル基の酸素と塩（Salt）を形成して水溶性溶媒に対する溶解度を増加させ、食品、喫煙物品、壁紙などに適用を容易にすることができる。例えば、前記遷移金属は、Zr、Mg、Ca、Co、Rh、Ir、Nb、Pd、Pt、Fe、Ru、Os、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Cu、Ag及びAuから選択され、例えば、前記アルカリ金属は、Li、Na、K、Rb及びCsから選択されてもよい。例えば、前記Mは、1価のカチオン性を形成する金属であってもよく、Li、Na及びKから選択されてもよい。

【 0 0 2 8 】

本発明の一実施例により、前記ラクトン化合物は、下記化学式 2 のガンマ又は化学式 3 のデルタラクトンであってもよい。

[化学式 2]

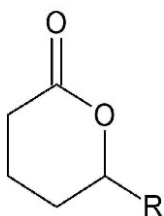
【化 7】



10

[化学式 3]

【化 8】



20

【 0 0 2 9 】

本発明の一例として、上記化学式 1 及び化学式 2 で、R は、炭素数 1 ~ 3 0 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、好ましくは、炭素数 2 ~ 1 0 の直鎖又は分岐鎖アルキル基であってもよい。

【 0 0 3 0 】

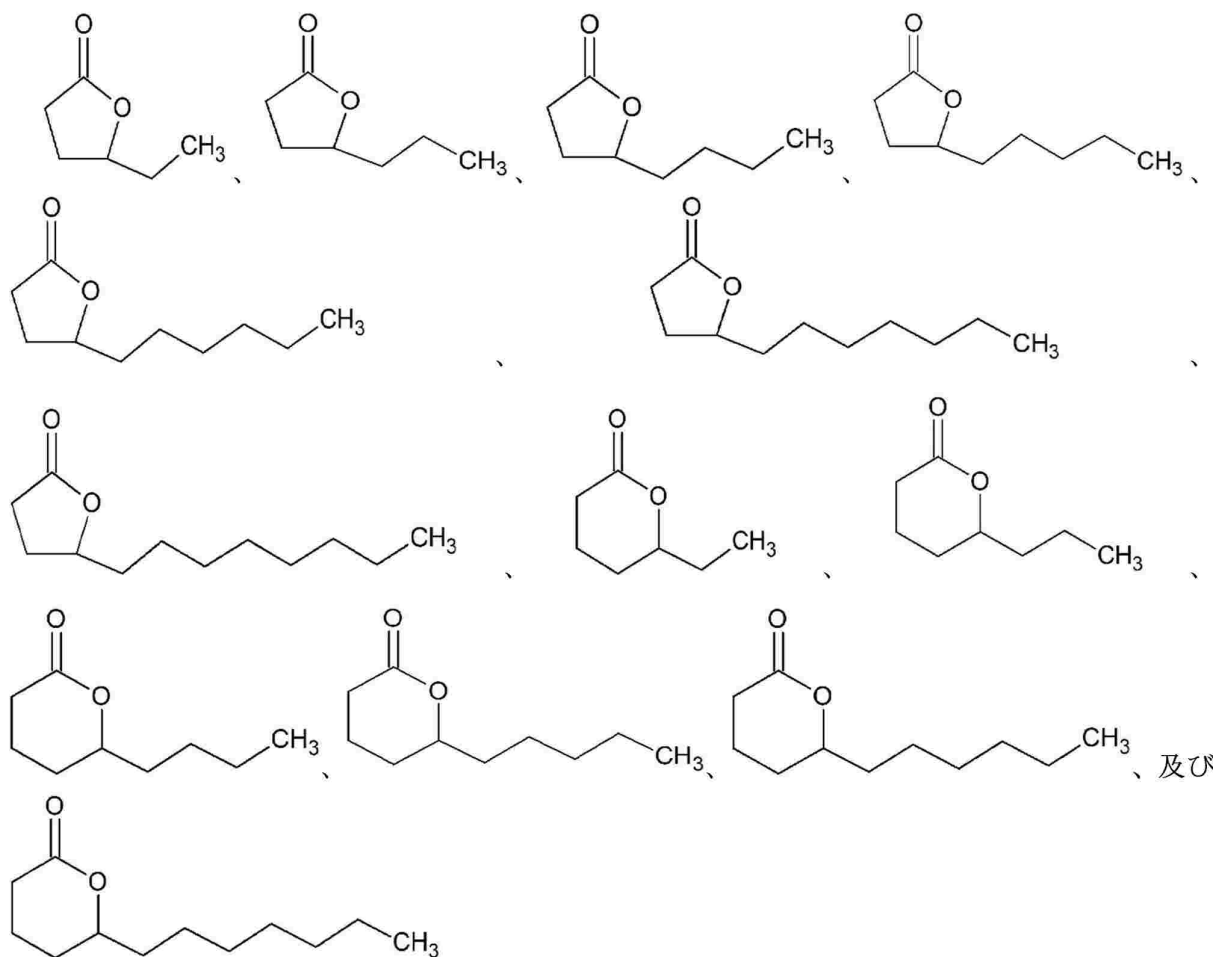
本発明の一実施例により、前記ラクトンは、下記化学式から選択されるものであってもよい。

30

40

50

【化 9】



10

20

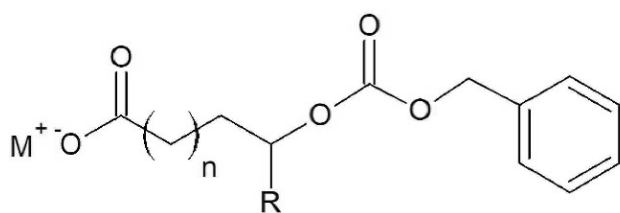
【 0 0 3 1】

本発明の一実施例により、前記化合物は、下記化学式 1 - 1 ~ 1 - 26 から選択されてもよい。

30

[化学式 1 - 1]

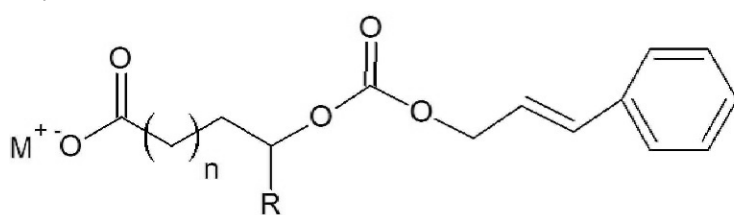
【化 1 0】



[化学式 1 - 2]

40

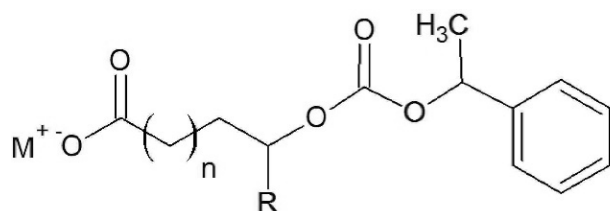
【化 1 1】



[化学式 1 - 3]

50

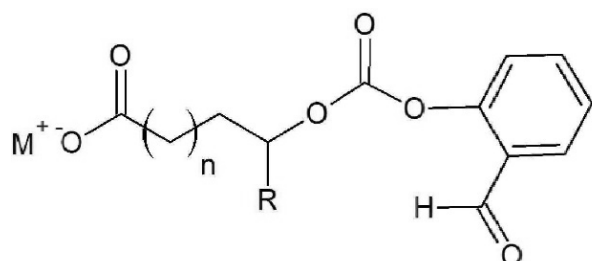
【化 1 2】



[化学式 1 - 4]

【化 1 3】

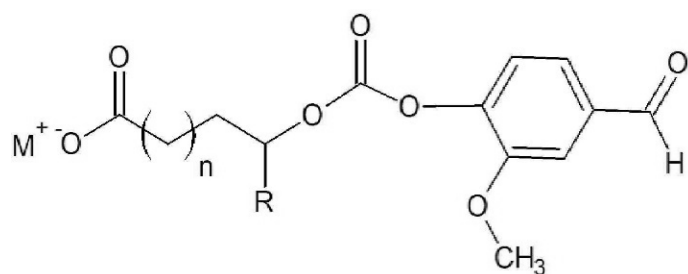
10



[化学式 1 - 5]

【化 1 4】

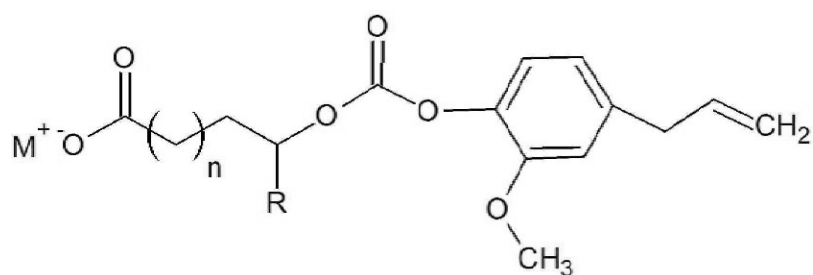
20



[化学式 1 - 6]

【化 1 5】

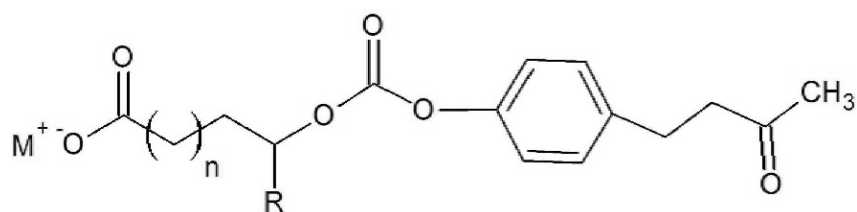
30



[化学式 1 - 7]

【化 1 6】

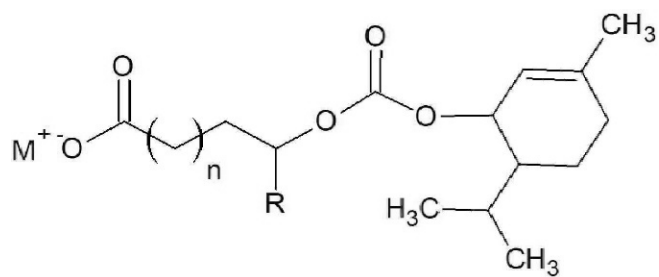
40



[化学式 1 - 8]

50

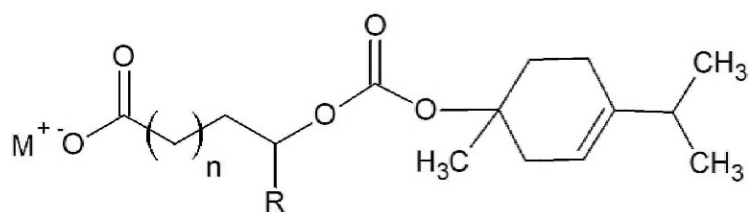
【化 1 7】



[化学式 1 - 9]

10

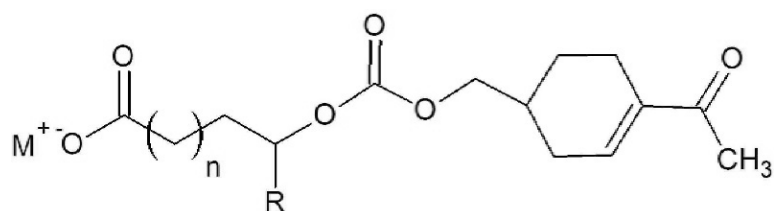
【化 1 8】



[化学式 1 - 1 0]

20

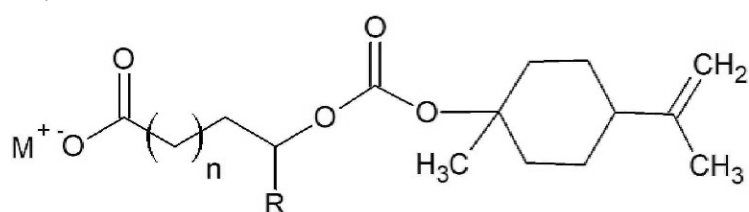
【化 1 9】



[化学式 1 - 1 1]

30

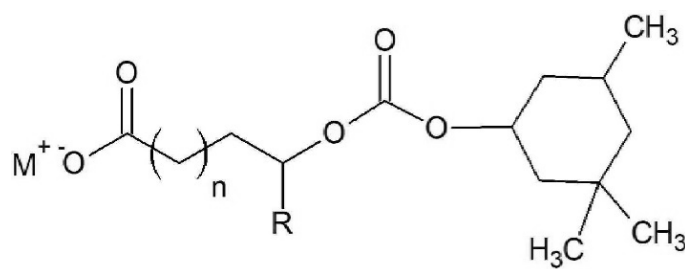
【化 2 0】



[化学式 1 - 1 2]

40

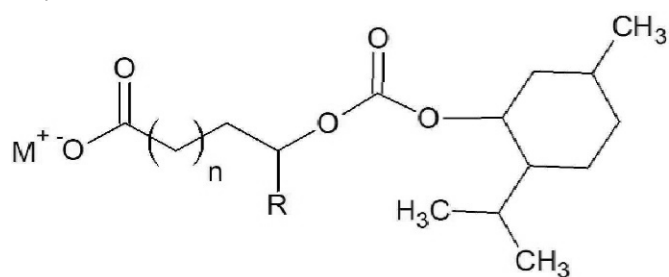
【化 2 1】



[化学式 1 - 1 3]

50

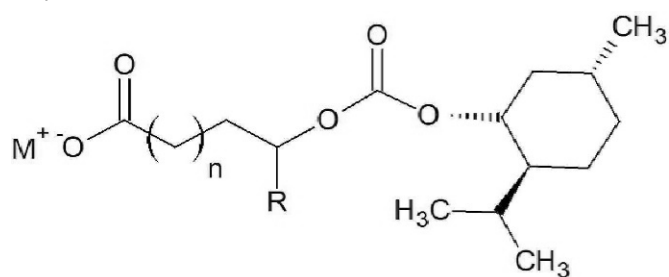
【化 2 2】



[化学式 1 - 1 4]

10

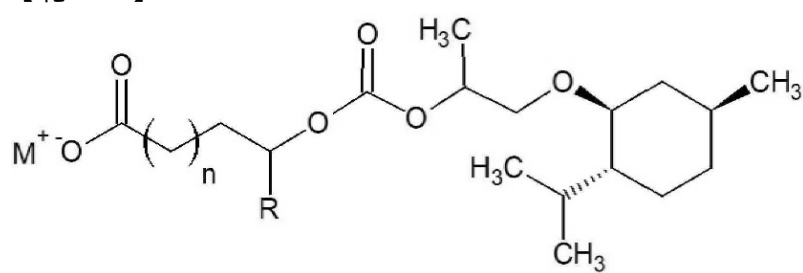
【化 2 3】



[化学式 1 - 1 5]

20

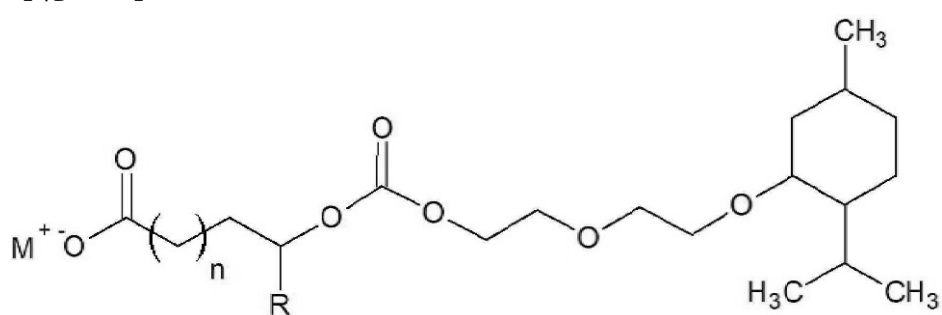
【化 2 4】



[化学式 1 - 1 6]

30

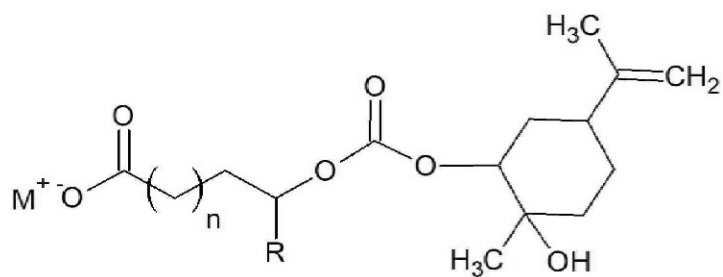
【化 2 5】



[化学式 1 - 1 7]

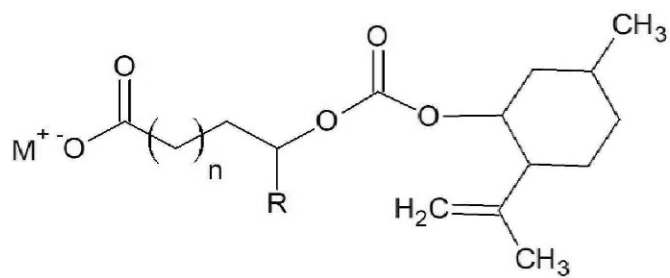
40

【化 2 6】



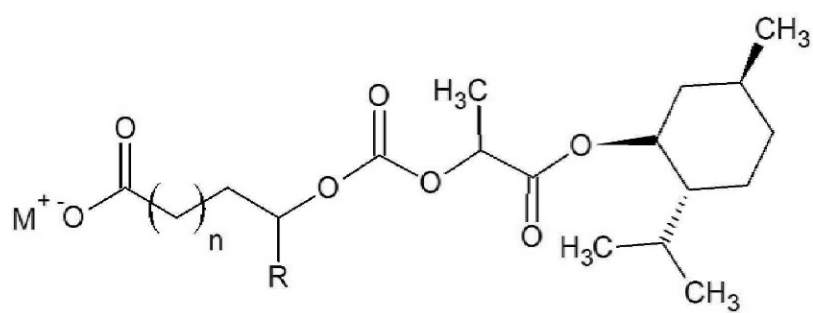
50

[化学式 1 - 1 8]
【化 2 7】



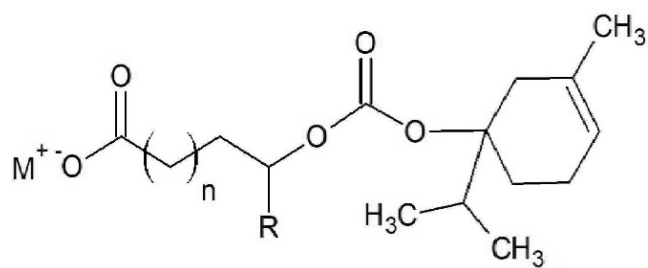
10

[化学式 1 - 1 9]
【化 2 8】



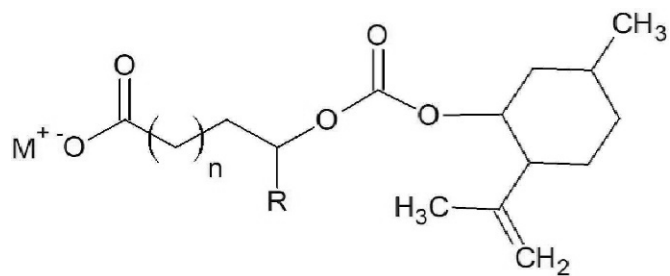
20

[化学式 1 - 2 0]
【化 2 9】



30

[化学式 1 - 2 1]
【化 3 0】

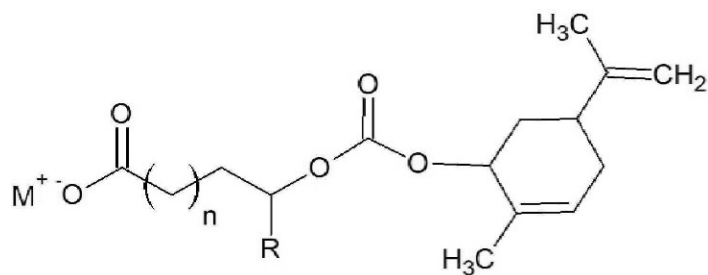


40

[化学式 1 - 2 2]

50

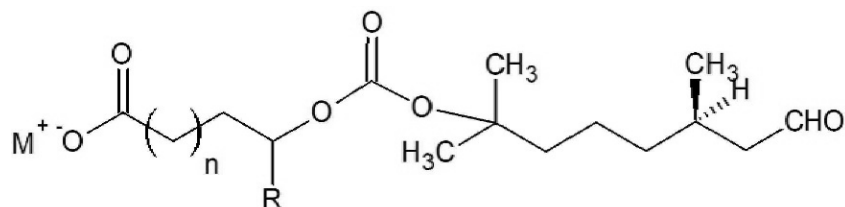
【化 3 1】



[化学式 1 - 2 3]

10

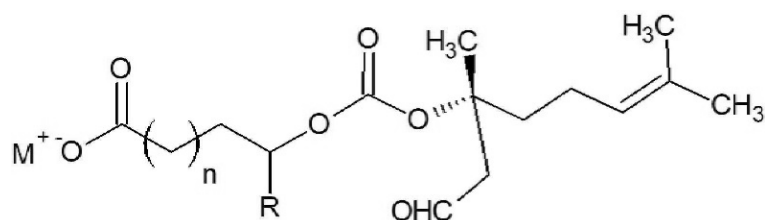
【化 3 2】



[化学式 1 - 2 4]

20

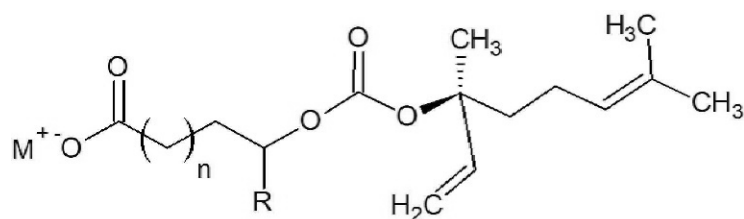
【化 3 3】



[化学式 1 - 2 5]

30

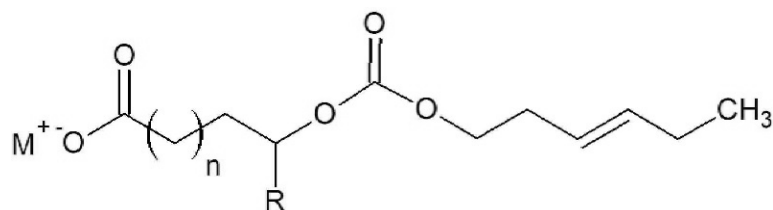
【化 3 4】



[化学式 1 - 2 6]

40

【化 3 5】



(ここで、M 及び R は、上記化学式 1 で定義された通りである。)

【 0 0 3 2 】

本発明の一実施例により、前記化合物は、70 以上；80 以上；90 以上；又は 100 以上であり、好ましくは、120 以上；150 以上；200 以上；又はさらに好ましくは、200 ～ 300 温度で熱分解するものであってもよい。また、酸素

50

及び／又は水分を含む環境で熱分解することができる。

【0033】

本発明の一実施例により、前記化合物は、前記組成物のうち0.0001重量%以上；0.001重量%以上；0.01重量%以上；0.1重量%～100重量%（又は、未満）；0.1重量%～80重量%；0.0001重量%～60重量%；0.001重量%～50重量%；0.1重量%～30重量%；1重量%～20重量%；5重量%～20重量%；5重量%～10重量%；であってもよい。好ましくは、前記化合物は、0.0001～1重量%であってもよい。前記範囲内で前記香味剤の熱分解による香味発現機能を得ることができ、発火点の露出及び／又は近接して前記化合物の熱分解に影響を与える温度に露出するか、直接的に基質の燃焼及び／又は発火される場合に香味（例えば、化学式1の化合物によって熱分解する揮発性ラクトン及び／又は香料化合物）の発現によって人間による火災を認知し得る機能を提供することができる。

10

【0034】

本発明の一実施例により、前記ベース物質（又は、ベース基質）は、前記組成物のうち、1重量%～100重量%（未満）；30重量%～99重量%；50重量%～99重量%；60重量%～90重量%；80重量%～90重量%；30重量%～60重量%；又は30重量%～50重量%であってもよく、前記組成物の用途に応じて適切な機械的、物理的及び／又は化学的特性を提供又は制御できるマトリックスとして機能を提供することができる。例えば、前記ベース物質は、2種以上を含む場合に第1成分対残り成分の質量比は1：0.01～100；1：0.1～20；1：0.1～10；又は1：0.1～5であ

20

【0035】

本発明の一実施例により、前記ベース物質（又は、ベース基質）は、前記組成物の用途に応じて適切に選択することができ、例えば、壁紙及び／又はペイントに適用可能な材料であり得る。例えば、繊維、紙、パルプ、木粉、高分子樹脂、木材、デンプン粉末、アルギン酸、オイル、ワックス、脂肪酸、有機物及び／又は無機物又はセラミック粉末などであってもよいが、これらに制限されない。例えば、これは、繊維、粉末などの形態であってもよい。

【0036】

本発明の一実施例により、前記有機物及び／又は無機物又はセラミック粉末は、チョーク（chalk）、パーライト（perlite）、バーミキュライト（vermiculite）、珪藻土（diatomaceous earth）、コロイダルシリカ（colloidal silica）、酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、炭酸マグネシウム）、珪藻土粉末、黄土粉末、粘土粉末、籾殻粉末、炭、廃殻類粉末、麦飯石、活性炭素粉末、ゼオライト粉末、活性白土粉末、シリカ、二酸化チタンなどであり、これは、含量に応じてベース物質又は機能性充填剤として活用できる。

30

【0037】

本発明の一実施例により、前記オイルは、植物性油、石油系油（例えば、パラフィン類系オイル、ミネラルオイル）、動物性油、脂肪酸（例えば、炭素数1～50の動物性脂肪、炭素数1～50の植物性脂肪、炭素数1～50の飽和脂肪酸、炭素数1～50の不飽和脂肪酸（例えば、単一又は多不飽和脂肪酸））などであってもよいが、これらに制限されない。前記ワックスは、高級脂肪酸、高級アルコールで製造されたものであり、動物性ワックス、植物性ワックス、合成、ワックス、石油系ワックスなどであってもよく、例えば、パラフィンワックス、ラノリンワックス、カルナウバワックス、蜜蝋、ビーズワックス、PEワックス、PPワックスなどであってもよいが、これらに制限されない。

40

【0038】

本発明の一実施例により、前記デンプン粉末は、植物性デンプン、変性デンプンなどであってもよく、例えば、前記植物性デンプンは、トウモロコシデンプン、ジャガイモデンプン、サツマイモデンプン、タピオカデンプン、及びキャッサバデンプン；及び変性デンプンなどを含むことができる。例えば、前記変性デンプンは、酸化デンプン（Oxid

50

zed Starch)、アセチル化アジピン酸架橋デンプン(Acetylated Distarch Adipate)、アセチル化リン酸架橋デンプン(Acetylated Distarch Phosphate)、デンプンオクテニルコハク酸ナトリウム(Starch Sodium Octenyl Succinate)、リン酸架橋デンプン(Distarch Phosphate)、リン酸化デンプン(Monostarch Phosphate)、リン酸モノエステル化リン酸架橋デンプン(Phosphated Distarch Phosphate)、酢酸デンプン(Starch Acetate)、ヒドロキシプロピルリン酸架橋デンプン(Hydroxypropyl Distarch Phosphate)及びヒドロキシプロピルデンプン(Hydroxypropyl Starch)などであってもよいが、これらに制限されない。

10

【0039】

本発明の一実施例により、前記高分子樹脂は、セルロース系樹脂、PLA(Poly lactic Acid)、PHA(Polyhydroxy Alkanoate)、ポリビニルアセテート樹脂PVC、TPU、EVA、PP、PE(低密度、高密度)、PET、ポリ塩化ビニル(PVC)などであってもよく、又は液状樹脂であってもよい。例えば、前記高分子樹脂は、バインダー機能を有するものであってもよい。例えば、前記セルロース系樹脂は、高分子マトリックスを提供するものであって、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、寒天、カルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)などであってもよいが、これらに制限されない。例えば、前記セルロース系樹脂は、微細線維化されたセルロース(例えば、厚さ：20 μ m~300 μ m)であってもよい。

20

【0040】

本発明の一実施例により、前記繊維は、短繊維、長繊維、織物又は織物の粉碎物、不織布、フェルトなどを含むことができ、これらは合成成分の原系及び/又は天然成分の原系で製造できる。例えば、大麻、亜麻、苧麻、ケナフ、黄麻、綿、バナナ、繊維、バナナ繊維、パルプ繊維、竹繊維の天然繊維などであってもよい。例えば、前記長繊維は、PLA長繊維、脂肪族ポリエステル共重合体長繊維を含むことができる。前記脂肪族ポリエステル共重合体は、ポリエチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンアゼレート、ポリブチレンシュウレート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンサクシネートアジペート及びポリブチレンセバケートなどであってもよいが、これらに制限されない。

30

【0041】

本発明の一実施例により、前記溶媒は、残量又は前記組成物のうち1~99重量%; 10~90重量%; 10~80重量%; 10~60重量%; 又は10~30重量%であり、前記溶媒は、水、水溶性有機溶媒、脂溶性有機溶媒であってもよく、前記溶媒は用途に応じて適切に選択でき、好ましくは、前記壁紙又はペイントに適用可能なものであれば制限なく適用できる。例えば、炭素数1~5のアルコール、水、グリコール系溶媒などであってもよいが、これらに制限されない。例えば、前記グリコール系溶媒は、エチレングリコールブチルエーテル(ethylene glycol butyl ether)、エチレングリコール(ethylene glycol)、エチレングリコールモノアセテート(ethylene glycol monoacetate)、ジエチレングリコール(diethylene glycol)、ジエチレングリコールアセテート(diethylene glycol acetate)、テトラエチレングリコール(tetraethylene glycol)、プロピレングリコール(propylene glycol)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(propylene glycol monomethyl ether)、トリメチレングリコール(trimethylene glycol)などであってもよい。

40

【0042】

50

本発明の一実施例により、前記組成物は、用途に応じて溶媒、結合剤、バインダー、ゴム（天然ゴム、エポキシ変性天然ゴム及び合成ゴム）、界面活性剤、希釈剤、分解剤、潤滑剤、香味剤、着色剤、保存剤、酸化防止剤、乳化剤、安定化剤、香味増進剤、発泡剤、充填剤、抗菌剤、可塑剤、湿潤剤（例えば、グリセリン又はプロピレングリコール）及びアセテート化合物などの添加剤をさらに含むことができ、前記添加剤は、本発明の技術分野における周知のものを選択することができ、本文書には具体的に言及しない。

【0043】

本発明の一実施例により、前記組成物は、様々な相（phase）で製造され、例えば、固相（例えば、粉末、クリスタル、フレーク、粉砕物）、スラリー、サスペンション、ペースト、ゲル、液相、エマルジョン又はエアロゾルであってもよい。例えば、前記組成物は、成形又は所望の製品に混合されるか、塗布（ペインティング）印刷、浸漬、噴霧及び／又はコーティングなどの本発明の技術分野における周知の方式で適用することができ、本文書には具体的に言及しない。

10

【0044】

本発明の一実施例により、前記組成物は、フィルム、シートなどの形態で成形されるか、基材上にコーティング、浸漬、印刷、塗布などの方式で適用することができる。前記基材は、前記組成物が適用可能なものであれば制限なく適用でき、例えば、建築構造物及びインテリア素材として活用される場合、コンクリート、鉄筋コンクリート、セメント成形物、レンガ、合板、木材、石膏ボード、タイル、石材、流し台、家具、壁紙などであってもよく、電子製品、機械装置及び装備などに適用できる。

20

【0045】

本発明の一実施例により、前記組成物は、建築、インテリア小道具などのペイント仕上げ材組成物として活用でき、例えば、ソファ、窓、ドア、家具、壁紙（例えば、インテリアシート）などであり得る。また、例えば、前記組成物は、壁紙の原紙上にコーティングされ得る。

【0046】

本発明の一実施例により、前記インテリア製品又は小道具は、建築用、家庭用、自動車、航空、船舶、汽車などの産業用内外装材に該当することができる。例えば、前記自動車、航空、汽車などの仕上げ材などであってもよい。

【0047】

30

本発明の一実施例により、前記組成物は、壁紙及び／又はペイントとして活用でき、例えば、前記壁紙は、前記組成物で成形された壁紙シート又はフィルムであることができ、例えば、前記壁紙は液状壁紙（例えば、ペイント壁紙）を塗布して乾燥して仕上げられた形態であり得る。

【0048】

本発明の一実施例により、前記ペイントは水溶性／脂溶性ペイントであってもよく、好ましくは、水溶性ペイントであってもよい。例えば、基材上に塗布した後、壁紙の感じを提供することができる。

【0049】

本発明の一実施例により、前記壁紙及び／又はペイントは、本発明による化学式1で表される化合物を含み、本発明による「化学式1で表される化合物」は、壁紙を製造する際に添加剤として予め含有させて壁紙を作るか、ペイントに添加剤として含有するようにしてペイントを壁、木、家具に塗るとき、「上記化学式1で表される化合物」も共に塗ることができる。このとき、火災による熱気が伝わる時、ある程度の高温（例えば、約200～300）の温度によって「化学式1で表される化合物」で香味成分（例えば、ラクトン、メントール）成分が熱分解して発現できる。このとき、揮発性の香味成分は火災が発生した建物の火災に近い部位から拡散し、建物全体に広がり、離れている人が特有のラクトン／メントール香りを嗅ぐようになると、火災が発生したことを認知することができる。普通の場合、火災によって壁紙、家具などが高温によって燃焼してこそ煙と共に煤と燃焼された産物が拡散するが、熱分解する成分がある条件であれば、より先に

40

50

火災を認知することができる。

【 0 0 5 0 】

本発明の一例として、前記ペイントは、建築構造物、インテリア製品、付属品、電子製品、自動車、航空、汽車などに活用できる。前記インテリア製品は、上記言及した家庭用、産業用の部品などに活用できる。

【 0 0 5 1 】

本発明の一例として、前記壁紙の厚さは、0.1 mm以上；0.1 mm～5 mm；0.1 mm～3 mm；0.1 mm～2 mm；0.1 mm～1 mm；又は1 mm～2 mmであってもよい。

【 0 0 5 2 】

本発明の一例として、前記壁紙は単一層又は複数層を構成することができ、例えば、基材シート、樹脂層及び印刷層などを含むことができるが、これらに制限されない。また、前記壁紙の原紙に本発明による組成物が噴射、印刷及び／又はコーティングされ得る。

【 0 0 5 3 】

以下、実施例及び比較例によって本発明をさらに詳細に説明する。但し、下記実施例は本発明を例示するためのものであるだけで、本発明の内容は下記実施例に限定されるものではない。

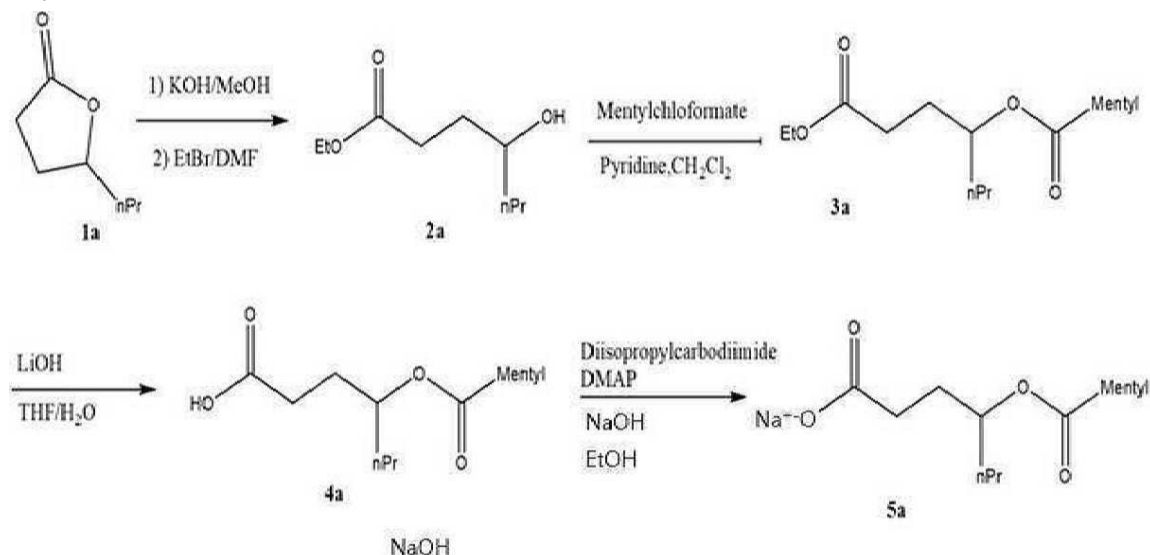
【 0 0 5 4 】

実施例 1

1. ソジウム(4-メンチルカルボニルオキシ)ヘプタノエート[Sodium (4-menthyl carbonyloxy) heptanoate、5a]の合成

[スキーム 1]

【 化 3 6 】



【 0 0 5 5 】

(1 - 1) エチル 4 - ヒドロキシヘプタノエート [Ethyl 4 - hydroxy heptanoate、2a] の合成

ヘプタラクトン 20 g (0.15 mol) をメタノール 100 mL に溶かして攪拌しながら KOH 11.17 g (0.16 mol、1.05 eq.) を徐々に投入して室温で 12 時間反応させた。反応液を減圧濃縮させた後、DMF 80 mL を入れて攪拌しながらブROMOエタン 17 g (0.15 mol、1 eq.) を入れて 12 時間反応させた。反応液に水 100 mL を入れてエチルアセテートで抽出した後、水と塩水で洗浄した。有機層を MgSO₄ で乾燥した後、減圧濃縮して 18.1 g (66.7%、2 steps) の目的物 2a を得た。

¹H NMR (CDCl₃、400.13 MHz) ; 8.01 (s、1H、-OH)、4

. 1 2 (q、2 H、J = 8 H z、C O O - C H₂ -)、3 . 6 3 (m、1 H、C H - O)、2 . 4 2 (m、2 H、C O - C H₂)、1 . 8 1 ~ 0 . 9 2 (m、1 2 H、a l k y l)

【 0 0 5 6 】

(1 - 2) エチル 4 - (メンチルカルボニルオキシ) ヘプタノエート [E t h y l 4 - (m e n t y l c a r b o n y l o x y) h e p t a n o a t e、3 a] の合成

エチル 4 - ヒドロキシヘプタノエート (E t h y l 4 - h y d r o x y h e p t a n o a t e、2 a) 1 8 g (0 . 1 m o l) を T H F 1 2 0 m L に溶かし、ピリジン 1 6 g (0 . 2 m o l、2 e q .) を入れ、氷水で冷却して攪拌しながら、メンチルクロロホルメート 2 3 g (0 . 1 m o l、1 e q .) T H F 2 0 m L 溶液をゆっくり滴下した。1 時
間後、反応液を室温まで上げ、一晚反応させた後、水を入れてエチルアセテートで抽出した。有機層をそれぞれ希塩酸、炭酸水素ナトリウム飽和溶液及び塩水で洗浄した後、M g S O₄で乾燥し、減圧濃縮して 3 0 g (収率 8 1 %) の目的物 3 a を黄色液体として得た。
¹ H N M R (C D C l₃、4 0 0 . 1 3 M H z) ; 4 . 7 4 (7 t e t、1 H、J = 4 H z、- C O O C H -)、4 . 5 1 (t d、1 H、J = 9、4 H z、C O O - C H -)、4 . 1 2 (q、2 H、J = 8 H z、C O O - C H₂ -)、2 . 3 6 (m、2 H、C O - C H₂ -)、1 . 9 3 ~ 0 . 7 9 (m、3 0 H、a l k y l)

10

【 0 0 5 7 】

(1 - 3) 4 - (メンチルカルボニルオキシ) ヘプタン酸 [4 - (m e n t y l c a r b o n y l o x y) h e p t a n o i c a c i d、4 a] の合成

エチル 4 - (メンチルカルボニルオキシ) ヘプタノエート (E t h y l 4 - (m e n t y l c a r b o n y l o x y) h e p t a n o a t e、3 a) 2 5 g (6 8 . 5 m m o l) を T H F 1 0 0 m L 及び蒸留水 3 0 m L に溶かし、水酸化リチウム一水和物 4 . 2 g (1 0 2 . 4 m m o l、1 . 5 e q .) を入れて室温で 1 2 時間反応させた。蒸留水 5 0 m L を追加してエーテル (e t h e r) で抽出した。水層を濃塩酸を入れて p H 3 に調整した後、エチルアセテートで抽出した。有機層を塩水で洗浄した後、M g S O₄で乾燥し、減圧濃縮して 2 1 . 8 g (収率 8 1 %) の目的物 4 a を黄色液体として得た。

20

¹ H N M R (C D C l₃、4 0 0 . 1 3 M H z) ; 4 . 7 6 (m、1 H、- C O O C H -)、4 . 5 2 (t d、1 H、J = 9、4 H z、C O O - C H -)、4 . 1 1 (q、2 H、J = 8 H z、C O O - C H₂ -)、2 . 4 2 (m、2 H、C O - C H₂ -)、1 . 9 9 ~ 0 . 8 2 (m、2 7 H、a l k y l)

30

【 0 0 5 8 】

(1 - 4) ソジウム (4 - メンチルカルボニルオキシ) ヘプタノエート [S o d i u m (4 - m e n t y l c a r b o n y l o x y) h e p t a n o a t e、5 a] の合成

4 - (メンチルカルボニルオキシ) ヘプタン酸 2 . 5 g (4 - (M e n t y l c a r b o n y l o x y) h e p t a n o i c a c i d、7 . 5 m m o l) を 9 5 % エタノール 2 0 m L に溶かして 9 8 % N a O H 0 . 2 9 g (0 . 9 5 e q .) を入れて室温で 2 時間攪拌した。A z o t r o p e 現象を用いて水とエタノールを飛ばし、トルエンを追加して水を除去した後、ヘキサン (h e x a n e)、エチルアセテートを入れて濾過して白色固体を得た。

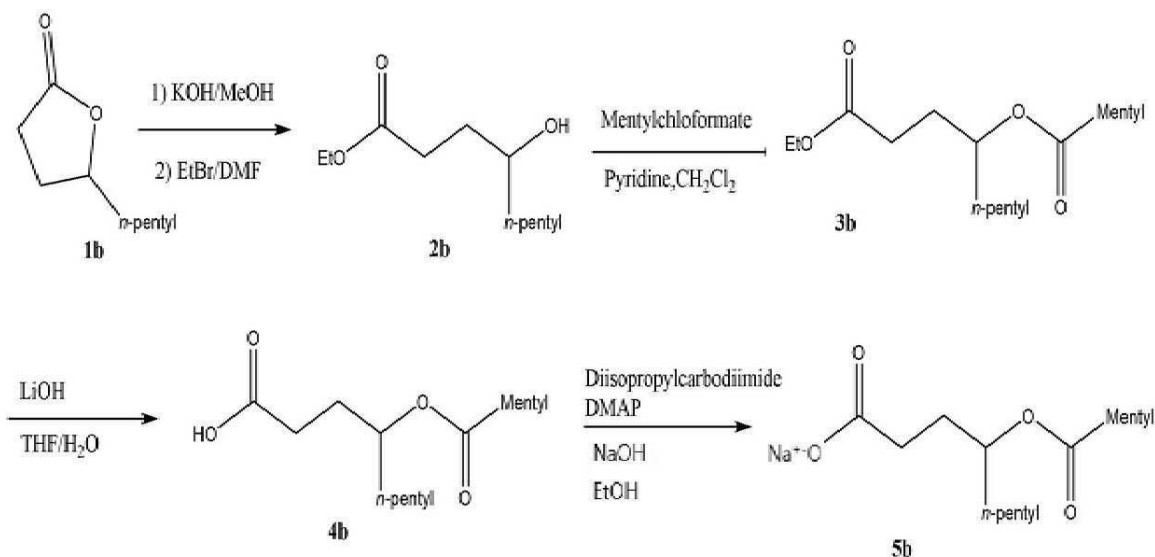
40

【 0 0 5 9 】

2 . ソジウム 4 - (メンチルカルボニルオキシ) ノナノエート [4 - (M e n t y l c a r b o n y l o x y) n o n a n o a t e、5 b] の合成

[スキーム 2]

【化 3 7】



10

【 0 0 6 0】

(2-1) エチル 4 - ヒドロキシノナノエート [E t h y l 4 - h y d r o x y n o n a n o a t e、2 b] の合成

20

ノナラクトン 20 g (0 . 1 3 m o l) をメタノール 1 0 0 m L に溶かして攪拌しながら KOH 9 . 1 8 g (0 . 1 4 m o l、1 . 0 5 e q .) を徐々に投入して室温で 1 2 時間反応させた。反応液を減圧濃縮させた後、DMF 8 0 m L を入れて攪拌しながらプロモエタン 1 4 g (0 . 1 3 m o l、1 e q .) を入れて 1 2 時間反応させた。反応液に水 1 0 0 m L を入れてエチルアセテートで抽出した後、水と塩水で洗浄した。有機層を Mg S O₄ で乾燥した後、減圧濃縮して 2 4 g (9 3 %、2 s t e p s) の目的物 2 b を得た。

【 0 0 6 1】

(2-2) エチル 4 - (メンチルカルボニルオキシ) ノナノエート [E t h y l 4 - (m e n t y l c a r b o n y l o x y) n o n a n o a t e、3 b] の合成

30

エチル 4 - ヒドロキシノナノエート (2 b) 2 4 g (0 . 1 2 m o l) を THF 1 2 0 m L に溶かし、ピリジン 1 8 g (0 . 4 2 m o l、2 e q .) を入れ、氷水で冷却して攪拌しながら、メンチルククロホルメート 2 6 g (0 . 1 2 m o l、1 e q .) THF 3 0 m L 溶液をゆっくり滴下 (d r o p p i n g) した。1 時間後、反応液を室温まで上げ、一晩反応させた後、水を入れてエチルアセテートで抽出した。有機層をそれぞれ希塩酸、炭酸水素ナトリウム飽和溶液及び塩水で洗浄した後、Mg S O₄ で乾燥し、減圧濃縮して 3 4 g (収率 7 4 . 5 %) の目的物 3 b の黄色液体として得た。

¹ H NMR (C D C l₃、4 0 0 . 1 3 M H z) ; 4 . 7 4 (7 t e t、1 H、J = 4 H z、- C O O C H -)、4 . 5 1 (t d、1 H、J = 9、4 H z、C O O - C H -)、4 . 1 2 (q、2 H、J = 8 H z、C O O - C H₂ -)、2 . 3 6 (m、2 H、C O - C H₂ -)、1 . 9 3 ~ 0 . 7 9 (m、2 3 H、a l k y l)

40

【 0 0 6 2】

(2-3) 4 - (メンチルカルボニルオキシ) ノナン酸 [4 - (M e n t y l c a r b o n y l o x y) n o n a n o i c a c i d、4 b] の合成

エチル 4 - (メンチルカルボニルオキシ) ノナノエート (3) 1 1 . 5 g (2 9 . 9 m m o l) を THF 5 0 m L 及び蒸留水 2 0 m L に溶かし、水酸化リチウム一水和物 2 g (4 8 . 7 m m o l、1 . 6 e q .) を入れて室温で 1 2 時間反応させた。蒸留水 5 0 m L を追加してエーテル (e t h e r) で抽出した。水層を濃塩酸を入れて pH 3 に調整した後、エチルアセテートで抽出した。有機層を塩水で洗浄した後、Mg S O₄ で乾燥し、減圧濃縮して 8 . 6 g (収率 8 0 %) の目的物 4 b を黄色液体として得た。

¹ H NMR (C D C l₃、4 0 0 . 1 3 M H z) ; 4 . 7 5 (m、1 H、- C O O C H

50

-)、4.49 (m、1 H、COO-CH-)、2.04 (m、2 H、CO-CH₂-)、1.93~0.79 (m、31 H、alkyl)

【0063】

(2-4) ソジウム 4-(メンチルカルボニルオキシ)ノナノエート[4-(Mentyl carbonyloxy)nonanoate、5b]の合成

4-(メンチルカルボニルオキシ)ノナン酸 2.5 g (4-(Mentyl carbonyloxy)nonanoic acid、4b、7.5 mmol) を 95% エタノール 20 mL に溶かして 98% NaOH 0.29 g (0.95 eq.) を入れて室温で 2 時間撹拌した。Azotrope 現象を用いて水とエタノールを飛ばし、トルエンを追加して水を除去した後、ヘキサン(hexane)、エチルアセテートを入れて濾過して白色固体を得た。

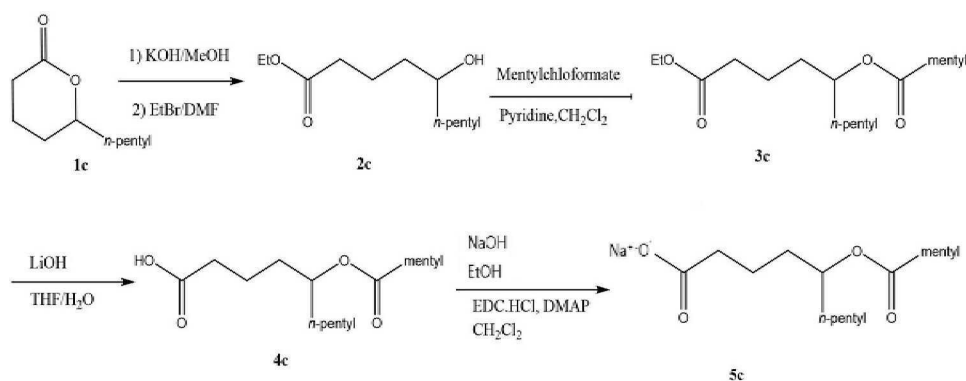
10

【0064】

3. ソジウム 5-(メンチルカルボニルオキシ)デカノエート 5-(Mentyl carbonyloxy)decanoate、5c]

[スキーム 3]

【化 38】



20

【0065】

(3-1) エチル 5-ヒドロキシデカノエート(Ethyl 5-hydroxydecanoate、2c)の合成

デカラクトン 10 g (58.7 mmol) をメタノール 50 mL に溶かして撹拌しながら KOH 4.2 g (64.7 mmol、1.05 eq.) を徐々にに入れて室温で 12 時間反応させた。反応液を減圧濃縮させた後、DMF 40 mL を入れて撹拌しながらブロモエタン 6.4 g (58.7 mmol、1 eq.) を入れて 12 時間反応させた。

【0066】

反応液に水 100 mL を入れてエチルアセテート(ethyl acetate)で抽出した後、水と塩水で洗浄した。有機層を MgSO₄ で乾燥した後、減圧濃縮して 7.6 g (60%、2 steps) の目的物 2c を得た。

【0067】

(3-2) エチル 5-(メンチルカルボニルオキシ)デカノエート[Ethyl 5-(menthyl carbonyloxy)decanoate、3c]の合成

エチル 4-ヒドロキシノナノエート(2c) 7.5 g (34.6 mmol) を THF 50 mL に溶かし、ピリジン 5.3 g (69.2 mmol、2 eq.) を入れ、氷水で冷却して撹拌しながら、メンチルククロホルメート 8.3 g (37.9 mmol、1.1 eq.) THF 20 mL 溶液をゆっくり滴下(dropping)した。1 時間後、反応液を室温まで上げ、一晩反応させた後、水を入れてエチルアセテートで抽出した。有機層をそれぞれ希塩酸、炭酸水素ナトリウム飽和溶液及び塩水で洗浄した後、MgSO₄ で乾燥し、減圧濃縮した。混合物を n-ヘキサンとエチルアセテート混合溶媒(7:1)を使用してシリカゲルカラムクロマトグラフィーして 4.5 g (収率 32.6%) の目的物 3c を得た。

30

40

50

^1H NMR (CDCl₃, 400.13 MHz); 4.72 (m, 1H, -COOCH-), 4.52 (m, 1H, COO-CH-), 4.12 (q, 2H, J = 8 Hz, COO-CH₂-), 2.31 (t, 2H, J = 8 Hz, CO-CH₂-), 2.08 ~ 0.86 (m, 27H, alkyl), 0.79 (d, 6H, J = 8 Hz, -CH₃).

【0068】

(3-3) 5-(メンチルカルボニルオキシ)デカン酸 [5-(Mentyl carbonyloxy) decanoic acid, 4c] の合成

エチル 4-(メンチルカルボニルオキシ)ノナノエート (3c, 2.7 g (6.8 mmol)) を THF 20 mL 及び蒸留水 10 mL に溶かし、水酸化リチウム水和物 0.42 g (10.2 mmol, 1.5 eq.) を入れて室温で 12 時間反応させた。蒸留水 10 mL を追加し、エーテルで抽出した。水層を濃塩酸を入れて pH 3 に調整した後、エチルアセートで抽出した。有機層を塩水で洗浄した後、MgSO₄ で乾燥し、減圧濃縮して 2.1 g (収率 78%) の目的物 4b を黄色液体として得た。

^1H NMR (CDCl₃, 400.13 MHz); 4.72 (m, 1H, -COOCH-), 4.51 (td, 1H, J = 8, 4 Hz, COO-CH-), 4.11 (q, 2H, J = 8 Hz, COO-CH₂-), 2.38 (m, 2H, CO-CH₂-), 2.06 ~ 0.78 (m, 33H, alkyl)

【0069】

(3-4) ソジウム 5-(メンチルカルボニルオキシ)デカノエート 5-(Mentyl carbonyloxy) decanoate, 5c] の合成

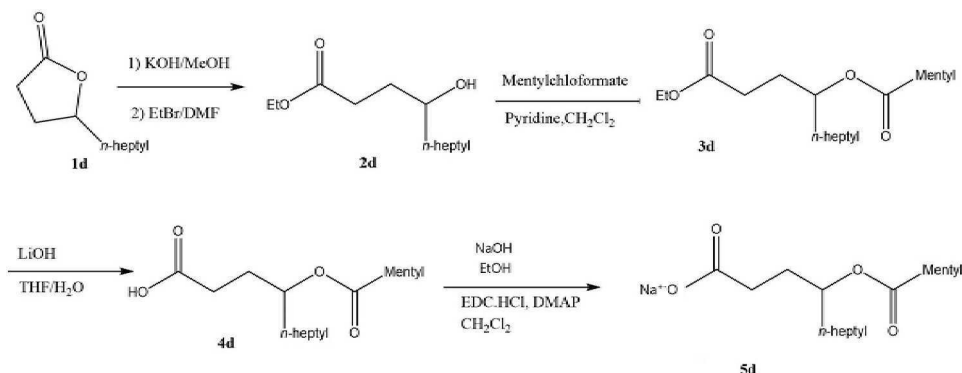
5-(メンチルカルボニルオキシ)デカン酸 (5-(Mentyl carbonyloxy) decanoic acid, 4c, 7.5 mmol) を 95% エタノール 20 mL に溶かして 98% NaOH 0.29 g (0.95 eq.) を入れて室温で 2 時間撹拌した。Azotrope 現象を用いて水とエタノールを飛ばし、トルエンを追加して水を除去した後、ヘキサン (hexane)、エチルアセートを入れて濾過して白色固体を得た。

【0070】

4. ソジウム (4-メンチルカルボニルオキシ)ウンデカノエート [Sodium (4-mentyl carbonyloxy) undecanoate, 5d] の合成

[スキーム 4]

【化 39】



【0071】

(4-1) エチル 4-ヒドロキシウンデカノエート [Ethyl 4-hydroxy undecanoate, 2d] の合成

ウンデラクトン 10 g (54.2 mmol) をメタノール 50 mL に溶かして撹拌しながら KOH 3.9 g (56.9 mmol, 1.05 eq.) を徐々に投入して室温で 12 時間反応させた。反応液を減圧濃縮させた後、DMF 50 mL を入れて撹拌しながら ブロモエタン (bromoethane) 5.9 g (54.2 mmol, 1 eq.) を入れて 12 時間反応させた。反応液に水 80 mL を入れてエチルアセート (ethyl a

cetate)で抽出した後、水と塩水で洗浄した。有機層をMgSO₄で乾燥した後、減圧濃縮して10.7g(85.6%、2 steps)の目的物2dを得た。

¹H NMR(CDCl₃, 400.13 MHz); 4.12(q, 2H, J = 8 Hz, COO-CH₂-), 3.59(m, 1H, CH-O), 2.43(m, 2H, CO-CH₂), 1.81~0.92(m, 20H, alkyl)]

【0072】

(4-2)エチル4-(メンチルカルボニルオキシ)ウンデカノエート[Ethyl 4-(menthylcarbonyloxy)undecanoate, 3d]の合成

エチル4-ヒドロキシウンデカノエート(Ethyl 4-hydroxyundecanoate, 2d)11g(47.7mmol)をTHF60mLに溶かし、ピリジン(pyridine)6.8g(95.5mmol, 2 eq.)を入れ、氷水で冷却して攪拌しながら、メンチルクロロホルメート(menthyl chloroformate)10.5g(47.7mmol, 1 eq.)THF20mL溶液をゆっくり滴下した。1時間後、反応液を室温まで上げ、一晚反応させた後、水を入れてエチルアセテート(ethyl acetate)で抽出した。有機層をそれぞれ希塩酸、炭酸水素ナトリウム(sodium bicarbonate)飽和溶液及び塩水で洗浄した後、MgSO₄で乾燥し、減圧濃縮して8.3g(収率42.1%)の目的物3dを黄色液体として得た。

¹H NMR(CDCl₃, 400.13 MHz); 4.74(7tet, 1H, J = 4 Hz, -COOCH-), 4.51(td, 1H, J = 9, 4 Hz, COO-CH-), 4.12(q, 2H, J = 8 Hz, COO-CH₂-), 2.36(m, 2H, CO-CH₂-), 1.93~0.79(m, 23H, alkyl)

【0073】

(4-3)4-(メンチルカルボニルオキシ)ウンデカンサン[4-(Mentylcarbonyloxy)undecanoic acid, 4d]の合成

エチル4-(メンチルカルボニルオキシ)ウンデカノエート(Ethyl 4-(menthylcarbonyloxy)undecanoate)(3d)8.3g(19.4mmol)をTHF30mL及び蒸留水20mLに溶かし、水酸化リチウム一水和物(lithium hydroxide monohydrate)1.2g(29.1mmol, 1.5eq.)を入れて室温で12時間反応させた。蒸留水20mLを追加し、エーテルで抽出した。水層を濃塩酸を入れてpH3に調整した後、エチルアセテートで抽出した。有機層を塩水で洗浄した後、MgSO₄で乾燥し、減圧濃縮した。混合物をヘキサン(n-hexane)とエチルアセテート混合溶媒(8:1)を使用してシリカゲルカラムクロマトグラフィーして6.8g(収率91.8%)の目的物4dを得た。

¹H NMR(CDCl₃, 400.13 MHz); 4.75(m, 1H, -COOCH-), 4.51(m, 1H, COO-CH-), 2.43(m, 2H, CO-CH₂-), 2.17~0.78(m, 35H, alkyl)

【0074】

(4-4)ソジウム(4-メンチルカルボニルオキシ)ウンデカノエート[Sodium 4-(Mentylcarbonyloxy)undecanoate, 5d]の合成

4-(メンチルカルボニルオキシ)ウンデカンサン(4-(Mentylcarbonyloxy)undecanoic acid, 4d)2.5g(7.5mmol)を95%エタノール20mLに溶かして98%NaOH0.29g(0.95eq.)を入れて室温で2時間攪拌した。Azotrope現象を用いて水とエタノールを飛ばし、トルエンを追加して水を除去した後、ヘキサン(n-hexane)、エチルアセテートを入れて濾過して白色固体を得た。

【0075】

5.ソジウム4-(ベンジルオキシカルボニルオキシ)ウンデカノエート[sodium 4-(Benzylloxycarbonyloxy)undecanoate, 5e]の合成

[スキーム5]

10

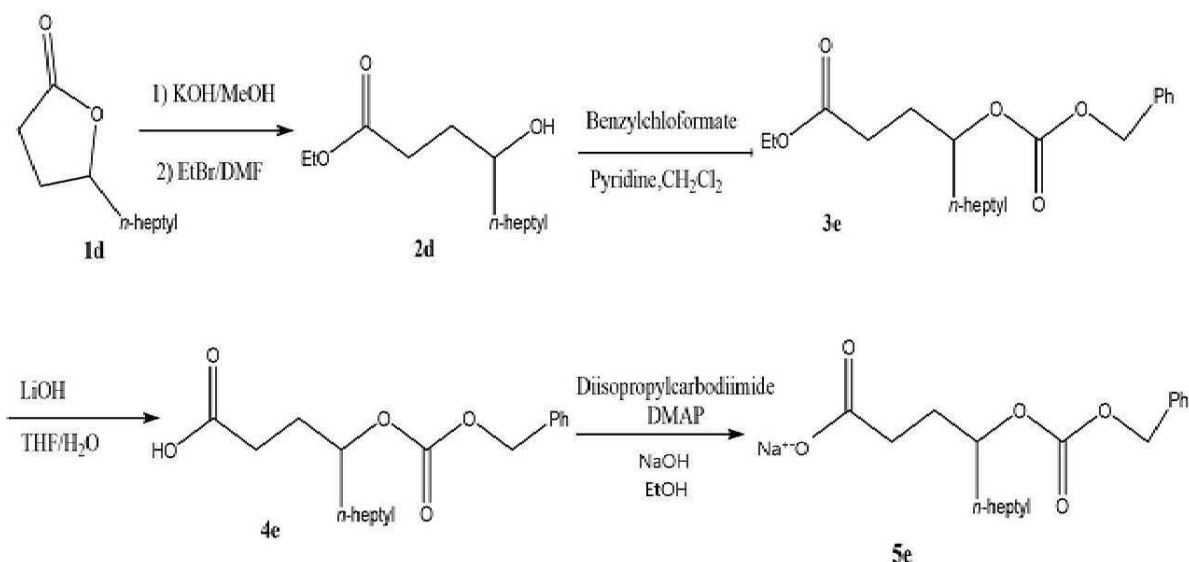
20

30

40

50

【化 4 0】



10

【0076】

(5-1) エチル 4 - ヒドロキシウンデカノエート [Ethyl 4 - hydroxyundecanoate、2d] の合成

20

ウンデカラクトン 10 g (54.2 mmol) をメタノール 50 mL に溶かして撹拌しながら KOH 3.9 g (56.9 mmol、1.05 eq.) を徐々に投入して室温で 12 時間反応させた。反応液を減圧濃縮させた後、DMF 50 mL を入れて撹拌しながらブロモエタン 5.9 g (54.2 mmol、1 eq.) を入れて 12 時間反応させた。

【0077】

反応液に水 80 mL を入れてエチルアセートで抽出した後、水と塩水で洗浄した。有機層を $MgSO_4$ で乾燥した後、減圧濃縮して 10.7 g (85.6%、2 steps) の目的物 2d を得た。

1H NMR ($CDCl_3$ 、400.13 MHz) ; 4.12 (q、2 H、 $J = 8$ Hz、 $COO-CH_2-$)、3.59 (m、1 H、 $CH-O$)、2.43 (m、2 H、 $CO-CH_2$)、1.81 ~ 0.92 (m、20 H、alkyl)

30

【0078】

(5-2) エチル 4 - (ベンジルオキシカルボニルオキシ) ウンデカノエート [Ethyl 4 - (benzyloxycarbonyloxy) undecanoate、3e] の合成

エチル 4 - ヒドロキシウンデカノエート (2d) 8.3 g (36 mmol) を THF 50 mL に溶かし、ピリジン 5.5 g (72.3 mmol、2 eq.) を入れ、氷水で冷却して撹拌しながら、クロロギ酸ベンジル (benzylchloroformate) 6.1 g (35.3 mmol、1 eq.) THF 20 mL 溶液をゆっくり滴下 (dropping) した。1 時間後、反応液を室温まで上げ、一晩反応させた後、水を入れてエチルアセートで抽出した。有機層をそれぞれ希塩酸、炭酸水素ナトリウム飽和溶液及び塩水で洗浄した後、 $MgSO_4$ で乾燥し、減圧濃縮して 9.9 g (収率 75.6%) の目的物 3e を黄色液体として得た。 1H NMR ($CDCl_3$ 、400.13 MHz) ; 7.37 ~ 7.34 (m、5 H、ph)、5.14 (m、2 H、 $O-CH_2-Ph$)、4.12 (brs、1 H、 $O-CH-$)、2.42 (m、2 H、 $CO-CH_2-$)、1.90 ~ 0.79 (m、21 H、alkyl)。

40

【0079】

(5-3) 4 - (ベンジルオキシカルボニルオキシ) ウンデカン酸 [4 - (Benzyloxycarbonyloxy) undecanoic acid、4e] の合成

エチル 4 - (ベンジルオキシカルボニルオキシ) ウンデカノエート (3e) 10 g (2

50

7.5 mmol) を THF 30 mL 及び蒸留水 20 mL に溶かし、水酸化リチウム一水和物 1.7 g (41.4 mmol、1.5 eq.) を入れて室温で 12 時間反応させた。蒸留水 20 mL を追加し、エーテルで抽出した。水層を濃塩酸を入れて pH 3 に調整した後、エチルアセレートで抽出した。有機層を塩水で洗浄した後、MgSO₄ で乾燥し、減圧濃縮して 8.2 g (収率 89%) の目的物 4e を得た。

¹H NMR (CDCl₃, 400.13 MHz); 7.37 ~ 7.35 (m, 5H, ph), 5.14 (m, 2H, O-CH₂-Ph), 4.48 (m, 1H, O-CH-), 2.47 (m, 2H, CO-CH₂-), 1.90 ~ 0.79 (m, 21H, alkyl) 【0080】

(5-4) ソジウム 4-(ベンジルオキシカルボニルオキシ)ウンデカノエート [sodium 4-(Benzyloxycarbonyloxy)undecanoate、5e] の合成

4-(ベンジルオキシカルボニルオキシ)ウンデカン酸 [4-(Benzyloxycarbonyloxy)undecanoic acid、4e、2.5 g (7.5 mmol) を 95% エタノール 20 mL に溶かして 98% NaOH 0.29 g (0.95 eq.) を入れて室温で 2 時間撹拌した。Azo trope 現象を用いて水とエタノールを飛ばし、トルエンを追加して水を除去した後、ヘキサン (n-hexane)、エチルアセレートを入れて濾過して白色固体を得た。

【0081】

実験例

5d 化合物 (2B) が熱に露出時、熱的特性 (pyrolytic behavior) を確認するために熱分解実験を進行し、これは通常的な知られた熱分解 - ガスクロマトグラフィ / 質量分析 (Pyrolysis - Gas Chromatography / Mass Spectrometry [Py-GC/MS]) 方法によって観察した。熱分解装置 (Pyrolyzer) は、『Double-Shot Pyrolyzer 2020iD』(Frontier Lab、Japan) を GC/MS (Agilent 6890 GC、USA / Agilent 7890 MSD、USA) 装置に連結されているシステムで行った。2B をエチルアルコール (Ethyl alcohol) 溶液に 2.5% 濃度で希釈した後、pyrolyzer sample cup に 10 µl ロードした後、熱分解させた。熱分解温度は Double-Shot Pyrolyzer の高炉 (Furnace) の温度を指定してサンプルが受ける温度を調節したが、最初の熱分解温度は 80 °C で 30 秒間サンプルが置かれたサンプルカップを高炉に露出させ、サンプルカップ内のターゲット化合物 (2B) が熱分解を受けるようにした。熱によって生成、あるいは熱によって揮発された成分は、すぐに GC/MS の注入口 (Injector) に注入され、分離 (separation) された。熱分解後、GC/MS 分析される間、サンプルカップを高炉から出して熱分解温度の影響を受けないようにし、最初の熱分解による GC/MS 分析の終了後、最初に使用されたサンプルカップを新たに化合物を注入せずに再び熱分解を受けるようにしたが、このとき、熱分解温度は 100 °C から 900 °C で 30 秒間熱分解を受けるようにした。やはり熱分解が終わった後、サンプルカップを高炉から出して、熱分解温度の影響を受けないようにした。このような方式で、最初の試料をサンプルカップにロードした後、熱分解させる際の温度は 80 °C、90 °C、100 °C から最終的には 320 °C まで昇温しながら熱分解実験を行った。その結果、熱分解温度が高くなって受けるようになる化合物の熱分解特性を温度帯別に分割して考察することができた。その結果は図 15 ~ 図 17 に示した。

[分解メカニズム]

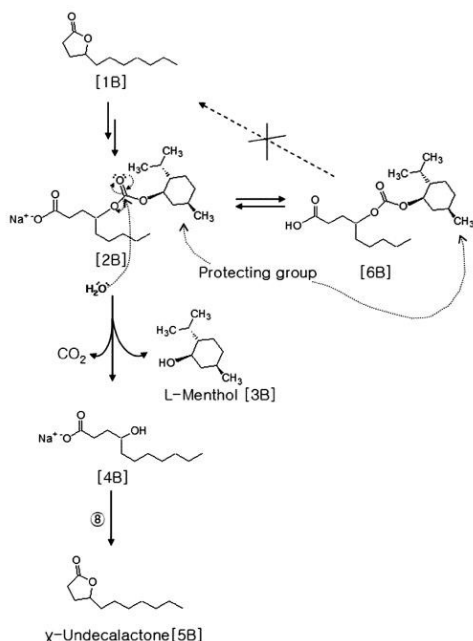
10

20

30

40

【化 4 1】



10

【 0 0 8 2】

20

図 15 ~ 図 17 において、[2 B] 化合物は熱分解実験結果、約 1 2 0 の温度でメントール及びガンマ - ウンデカラクトンが分解することを確認することができた。

【 0 0 8 3】

すなわち、前記分解メカニズムでラクトン [1 B、ガンマ - ウンデカラクトン] を開環 (r i n g - o p e n i n g) し、ヒドロキシル基をカーボネート連結基 (c a r b o n a t e l i n k a g e) で L - メントールと共有結合させて [2 B] 化合物を製造した。[2 B] 化合物が製品マトリックスに適用した後、熱によって L - メントール ([3 B]) と C O ₂ が生成され、ヒドロキシル基が露出した [4 B] 化合物が生成される。[4 B] 化合物はまた、熱によって閉環 (r i n g - c l o s i n g、i n t r a m o l e c u l a r e s t e r i f i c a t i o n) され、ガンマ - ウンデカラクトン [5 B] が生成される。[2 B] 状態でヒドロキシル基がメンチルカーボネート基 (M e n t h y l c a r b o n a t e g r o u p) で保護され、常温では閉環 (r i n g - c l o s i n g、i n t r a m o l e c u l a r e s t e r i f i c a t i o n) が発生することを抑制し得る。

30

【 0 0 8 4】

本発明の熱分解香味成分を発現させる化合物は以下の通りであり、[2 B] 化合物の熱分解パターンをみると、1 2 0 から 2 6 0 の温度に至る間、メントールが熱分解して発現し、ガンマ - ラクトンは 1 2 0 から 2 0 0 に至る間、一次発現し、続いて 2 0 0 から 3 0 0 に至る間、二次発現が豊富になる。おそらく保護基 (p r o t e c t i n g g r o u p) として活用したメントールが熱によって d e p r o t e c t i n g されて発現しても、[4 B] 形態の化合物状態、すなわち中間状態 (i n t e r m e d i a t e) でしばらく存在するようである。結局は、分子間エステル化反応 (i n t r a m o l e c u l a t e s t e r i f i c a t i o n) によってラクトンが生成されるが、塩 (S a l t f o r m) 状態ではこのような閉環 (r i n g - c l o s i n g) が遅延 (r e t a r d a t i o n) され得る。また、熱分解実験結果、温度が高くなるにつれてメントールが熱分解して発現し、s a l t 形態の [4 B] 状態のとき、より高い高温で分子間エステル化反応 (i n t r a m o l e c u l a t e s t e r i f i c a t i o n) が生じ、ラクトン [5 B] が生成された。すなわち、メントールが熱分解する温度帯と時間差を置いて、高い温度帯で残りの熱分解 (R i n g - C l o s i n g) が起こることが分かった。

40

50

【0085】

実施例2

製造例の目的物（合成されたソジウム（4-メンチルカルボニルオキシ）ヘプタノエート、5a、1重量%）、ベース基質（天然長繊維、パルプ及びカルボキシメチルセルロース（carboxymethyl cellulose、CMC）、15：50：5（w/w）、90重量%）及び残量の水を混合して基材上にコーティングし、乾燥させて壁紙シート（約2mm厚さ）を製造した。前記シートは室温で臭いを嗅いでみたが、目的物の合成に使用された香料化合物の臭いはなかったが、前記壁紙シートの燃焼時、香味（例えば、目的物の合成に使用されたラクトン香及びメントール香）が発現することを確認した。

【0086】

実施例3

製造例の目的物（合成されたソジウム5-（メンチルカルボニルオキシ）デカノエート、5c、0.01～5重量%）、ベース基質（天然長繊維、パルプ及びカルボキシメチルセルロース（carboxymethyl cellulose、CMC）、15：50：5（w/w）、90重量%）及び残量の水を混合して基材上にコーティングし、乾燥させて壁紙シート（約2mm厚さ）を製造した。前記シートは室温で臭いを嗅いでみたが、目的物の合成に使用された香料化合物の臭いはなかったが、前記壁紙シートの燃焼時、香味（例えば、目的物の合成に使用されたラクトン香及びメントール香）が発現することを確認した。

【0087】

実施例4

製造例の目的物（合成されたソジウム（4-メンチルカルボニルオキシ）ウンデカノエート、5d、1重量%）、ベース基質（天然長繊維、パルプ及びカルボキシメチルセルロース（carboxymethyl cellulose、CMC）、15：50：5（w/w）、95重量%）及び残量の水を混合して基材上にコーティングし、乾燥させて壁紙シート（約2mm厚さ）を製造した。前記シートは室温で臭いを嗅いでみたが、目的物の合成に使用された香料化合物の臭いはなかったが、前記壁紙シートの燃焼時、香味（例えば、目的物の合成に使用されたラクトン香及びメントール香）が発現することを確認した。

【0088】

実施例5

製造例の目的物（合成されたソジウム（4-メンチルカルボニルオキシ）ヘプタノエート、5a、1重量%）、ベース基質（天然長繊維、パルプ及びカルボキシメチルセルロース（carboxymethyl cellulose、CMC）、15：50～60：5（w/w）、80重量%）、プロピレングリコール、テレピン油及び残量の水を含む液状のペイント組成物を製造した。前記液状組成物は、コンクリート壁に筆で塗り、乾燥して壁紙のような感じで仕上げた。前記仕上げられた壁は室温で臭いを嗅いでみたが目的物の合成に使用された香料化合物の臭いはなかった。前記壁の近くで家具を燃焼させて熱を受けると、前記壁で香味（例えば、目的物の合成に使用されたラクトン香及びメントール香）が発現することを確認した。

【0089】

以上のように、実施例に限られた実施例と図面によって説明されたが、該当技術分野における通常の知識を有する者であれば、上記の記載から様々な修正及び変形が可能である。例えば、説明された技術が説明された方法とは異なる順序で実行、及び/又は説明された構成要素が説明された方法とは異なる形態で結合又は組み合わせられる、あるいは、他の構成要素又は均等物によって代替又は置き換えられても、適切な結果が達成できる。したがって、他の実施形態、他の実施例、及び特許請求の範囲と均等なものも、後述する特許請求の範囲に属する。

10

20

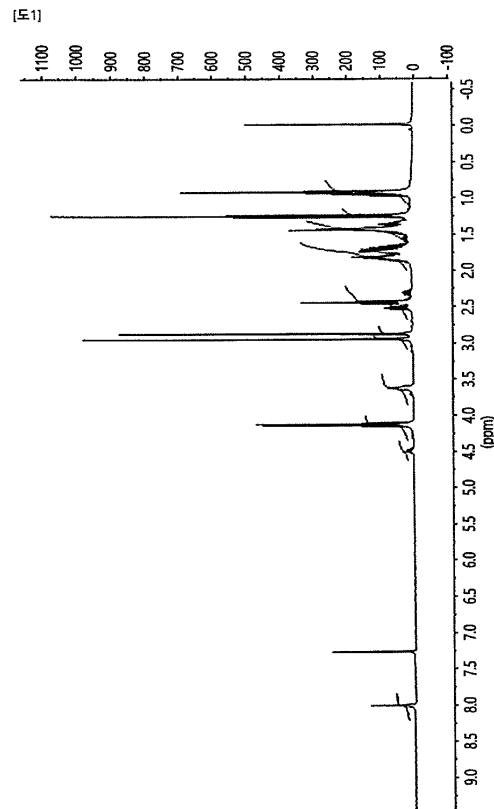
30

40

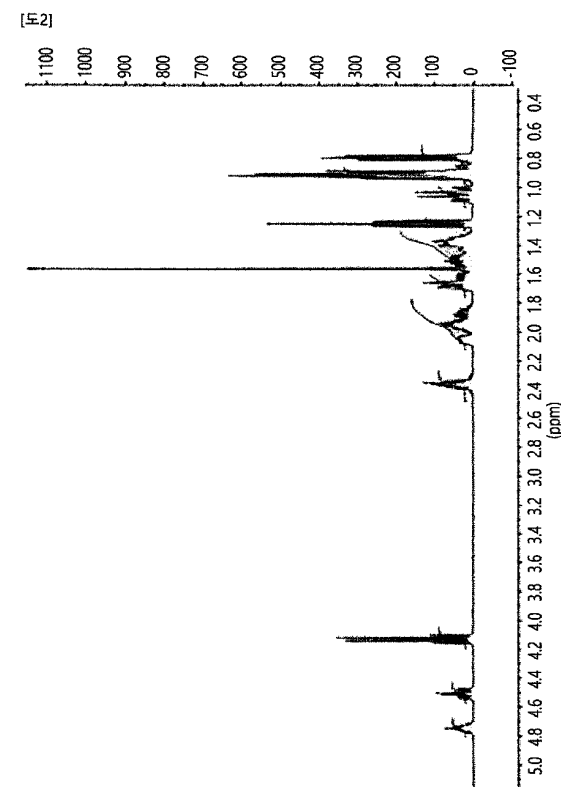
50

【図面】

【図 1】



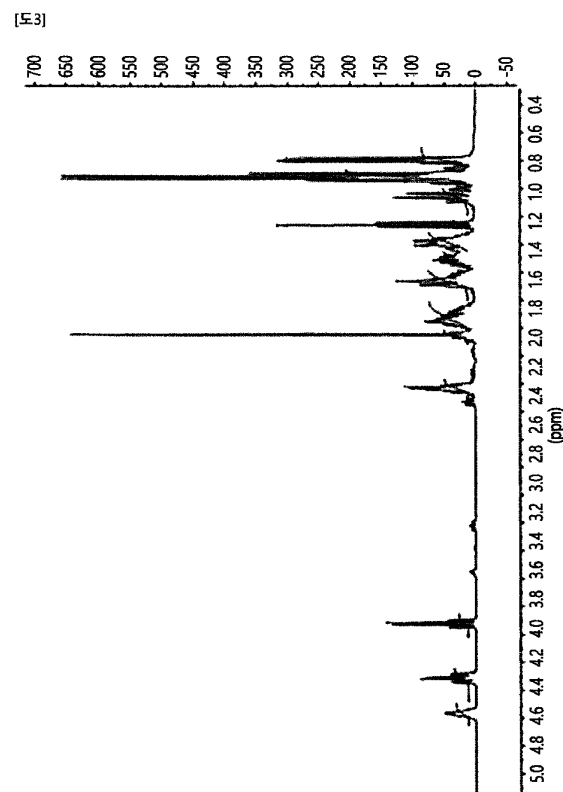
【図 2】



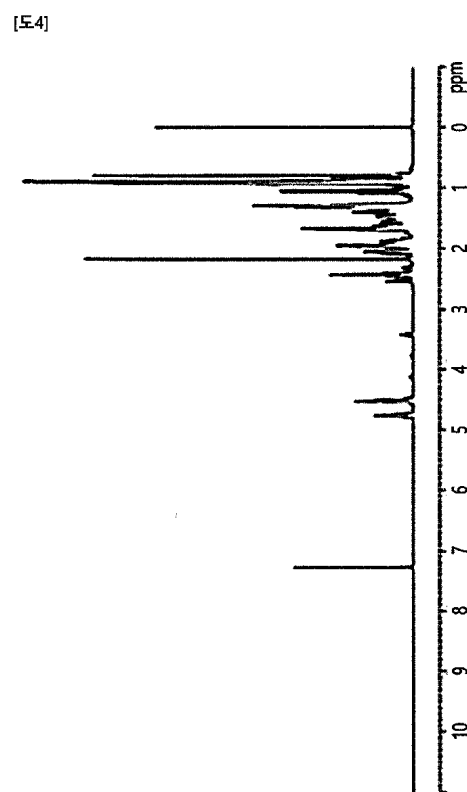
10

20

【図 3】



【図 4】



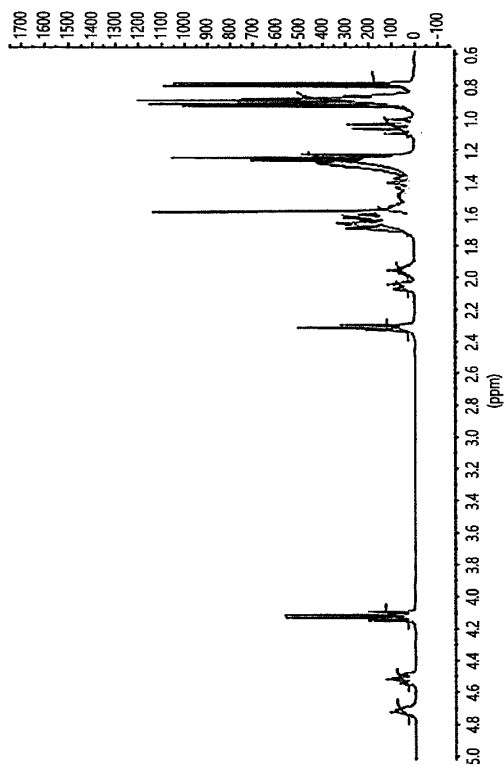
30

40

50

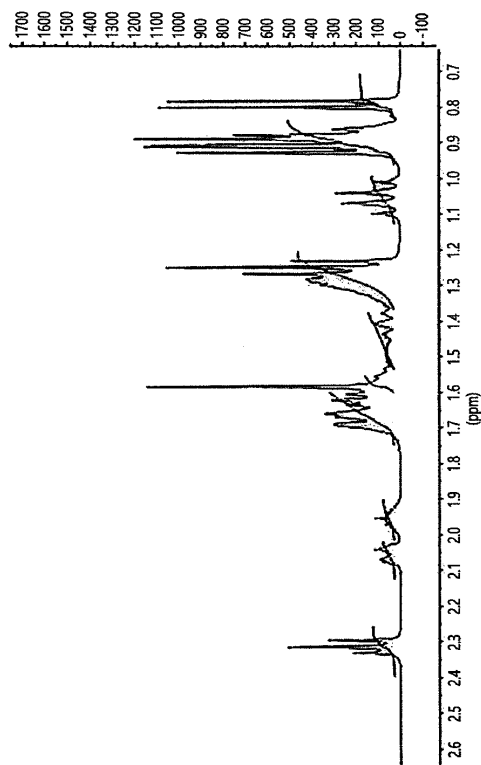
【図 5】

[E5]



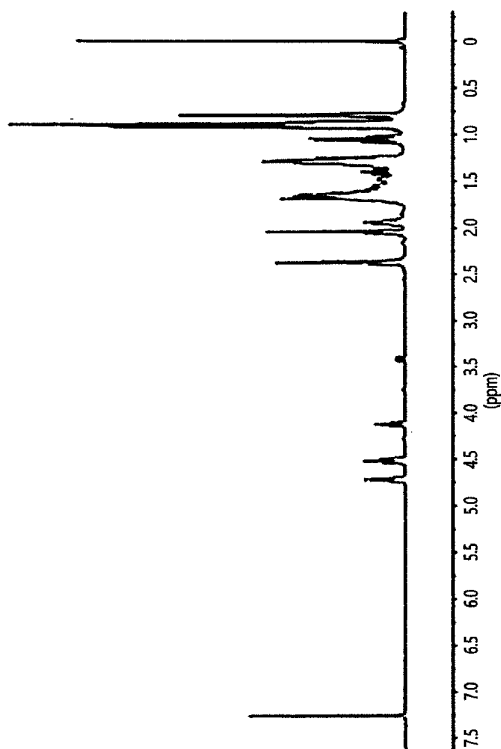
【図 6】

[E6]



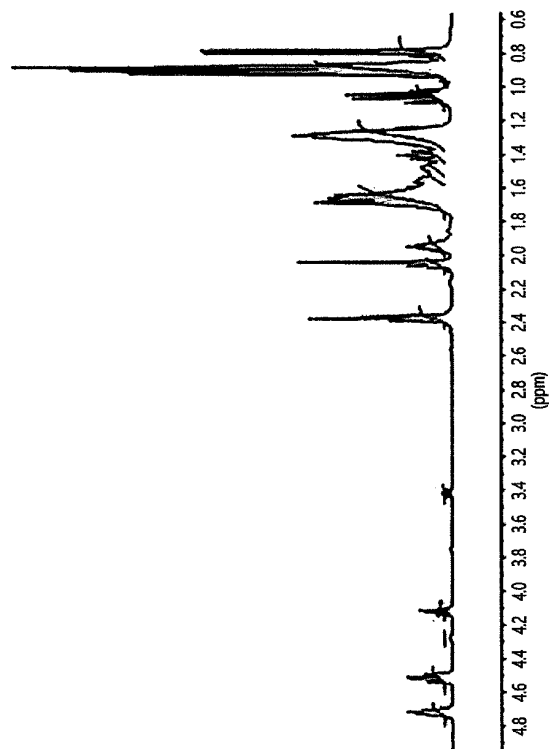
【図 7】

[E7]



【図 8】

[E8]



10

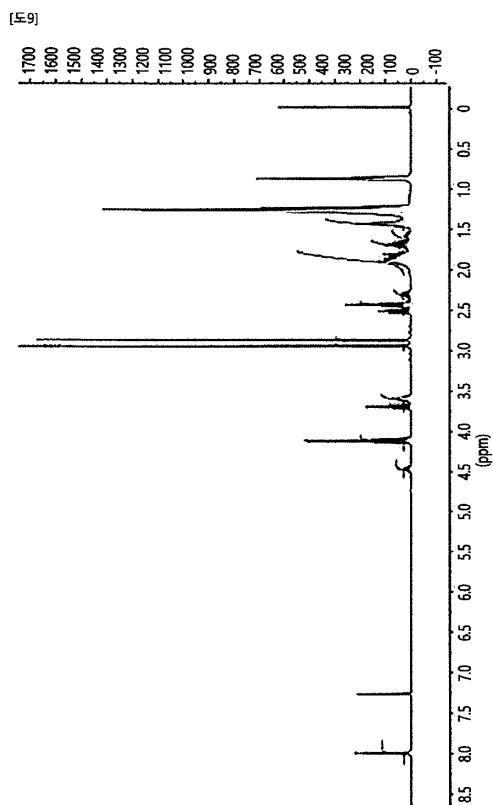
20

30

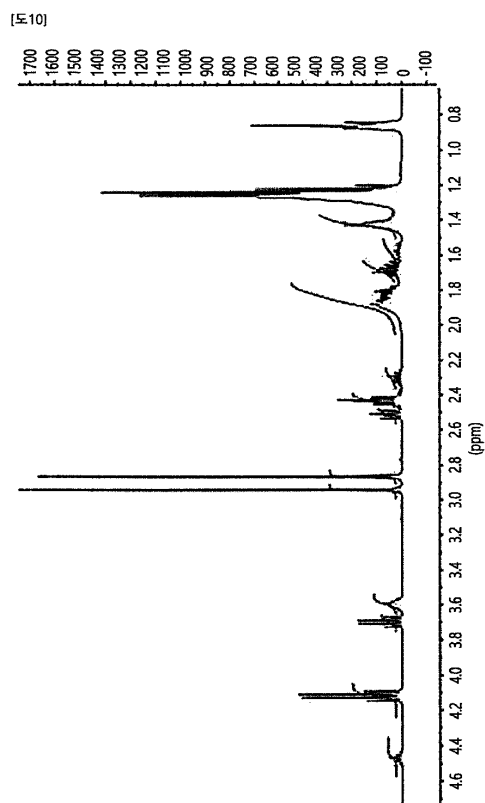
40

50

【 図 9 】



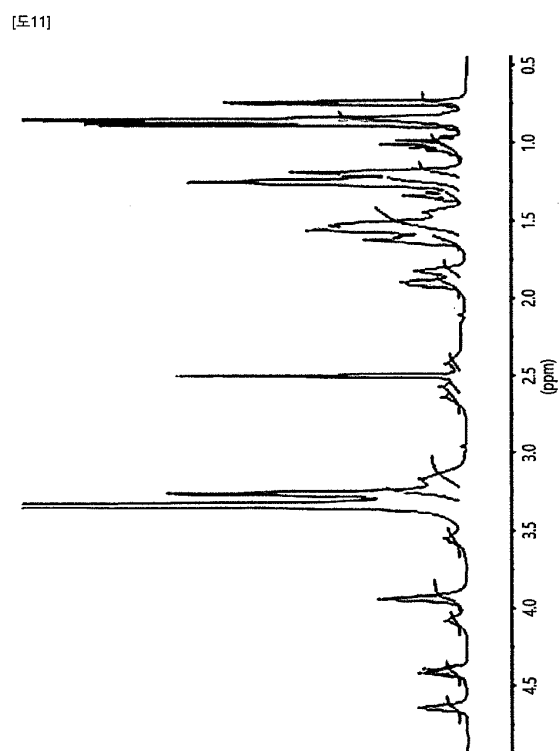
【 図 10 】



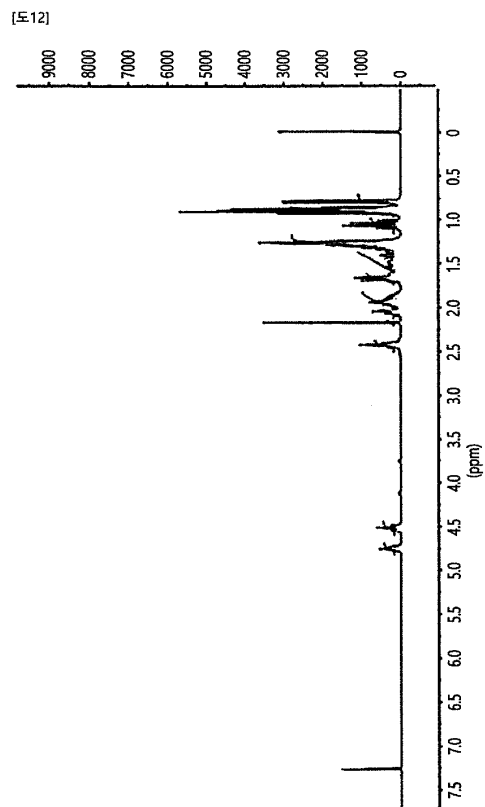
10

20

【 図 11 】



【 図 12 】



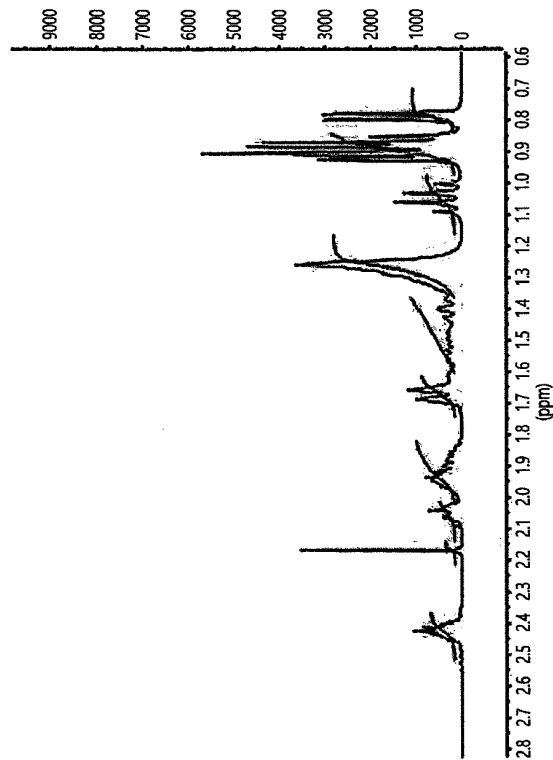
30

40

50

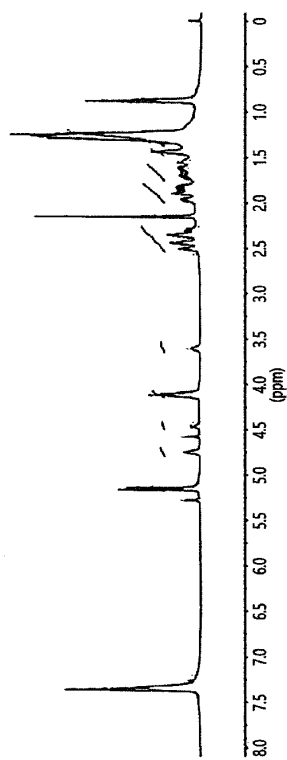
【 図 1 3 】

[図 13]



【 図 1 4 】

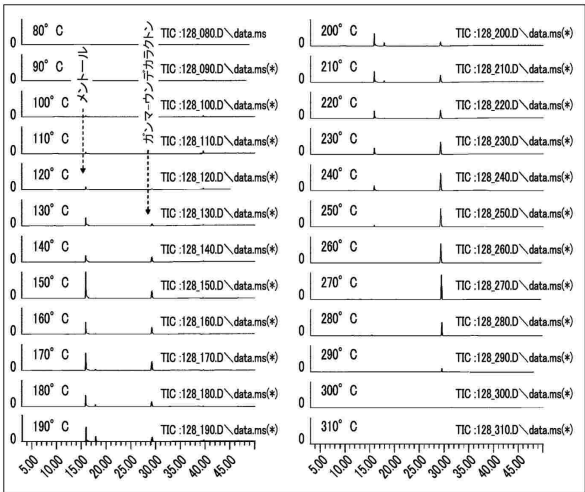
[図 14]



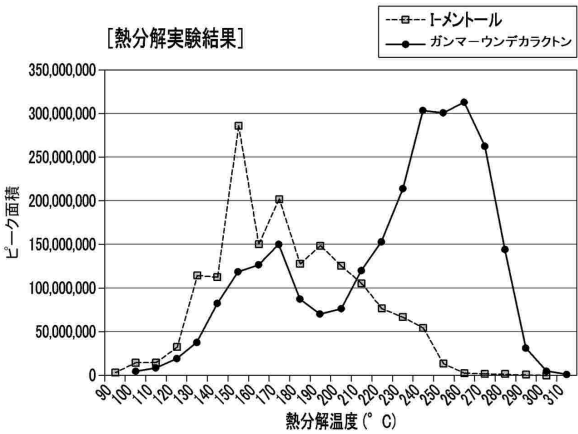
10

20

【 図 1 5 】



【 図 1 6 】

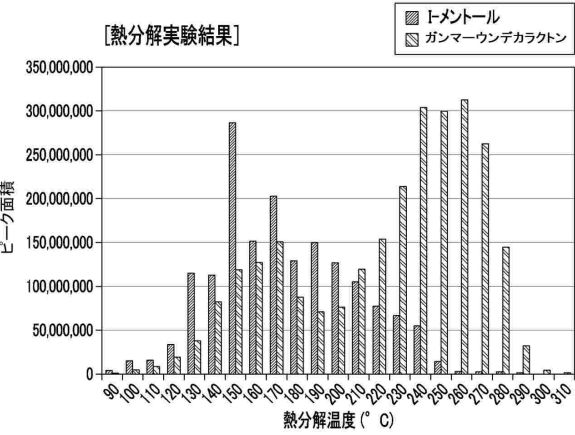


30

40

50

【 図 1 7 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(54)【発明の名称】 OMPONENT BY HEAT }

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

- (56)参考文献
- 特開平 0 8 - 2 9 1 5 0 0 (J P , A)
 - 特開昭 5 2 - 0 5 2 9 8 8 (J P , A)
 - 特開 2 0 0 0 - 0 9 5 7 1 8 (J P , A)
 - 米国特許第 0 6 2 5 8 8 5 4 (U S , B 1)
 - 特開 2 0 0 0 - 0 5 3 6 1 3 (J P , A)
 - 米国特許出願公開第 2 0 0 2 / 0 1 9 3 2 6 9 (U S , A 1)
 - 特開 2 0 1 2 - 1 0 6 9 4 0 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

- D 2 1 H 1 7 / 0 0
- D 2 1 H 7 / 0 0
- D 2 1 H 2 7 / 0 0
- C 0 8 L 1 0 1 / 0 0
- C 0 8 K 5 / 0 0
- C 1 1 B 9 / 0 0