

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5937614号  
(P5937614)

(45) 発行日 平成28年6月22日(2016.6.22)

(24) 登録日 平成28年5月20日(2016.5.20)

(51) Int.Cl.	F 1
A 6 1 K 8/40	(2006.01)
A 6 1 K 8/37	(2006.01)
A 6 1 K 8/49	(2006.01)
A 6 1 K 8/35	(2006.01)
A 6 1 K 8/34	(2006.01)
	A 6 1 K 8/40
	A 6 1 K 8/37
	A 6 1 K 8/49
	A 6 1 K 8/35
	A 6 1 K 8/34

請求項の数 14 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-543709 (P2013-543709)
(86) (22) 出願日	平成23年12月13日(2011.12.13)
(65) 公表番号	特表2014-501233 (P2014-501233A)
(43) 公表日	平成26年1月20日(2014.1.20)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2011/072590
(87) 國際公開番号	W02012/080235
(87) 國際公開日	平成24年6月21日(2012.6.21)
審査請求日	平成26年12月15日(2014.12.15)
(31) 優先権主張番号	1021050.8
(32) 優先日	平成22年12月13日(2010.12.13)
(33) 優先権主張国	英國(GB)

(73) 特許権者	501105842 ジボダン エス エー スイス国 1 2 1 4 ヴェルニエ、 シュ マン ド ラ パルフェムリー 5番
(74) 代理人	100102842 弁理士 葛和 清司
(74) 代理人	100135943 弁理士 三橋 規樹
(72) 発明者	ペーハン, ジョン, マーティン イギリス国 ケント ティーエヌ25 4 ジェイビー、アッシュフォード、バウトン アルフ、ザ グリーン、ザ フォージ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 MOC組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

悪臭中和(MOC)組成物であって、下記のA群およびB群

A. 少なくとも1つの下記化合物を合計で少なくとも5% : 2-シクロヘキシリデン-2-フェニルアセトニトリル、(E)-デカ-9-エニル3-(2-ヒドロキシフェニル)アクリラートおよび2-アセチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロ-1,2,8,8-テトラメチルナフトレン、

B. 任意に、少なくとも1つの下記化合物：オキサシクロヘプタデカ-10-エン-2-オン、3-メチル-5-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-4-ペンテン-2-オール、エチル2,6,6-トリメチル-1,3-シクロヘキサジエン-1-カルボキシラート、2-メチル-3-(4-メトキシフェニル)プロパナール、3-(3-イソプロピルフェニル)ブタナール、2(6)-メチル-8-(1-メチルエチル)ビシクロ[2.2.2]オクタ-5-エン-2(3)-イル-1,3-ジオキソラン、1-メチル-2-(1,2,2-トリメチルビシクロ[3.1.0]-ヘキサ-3-イルメチル)シクロプロピル)メタノール、2-シクロヘキシル-1,6-ヘプタジエン-3-オン、2-{[1-(3,3-ジメチルシクロヘキシル)エチル]オキシ}-2-メチルプロピルシクロプロパンカルボキシラート、4-シクロオクテン-1-イルメチルカルボナート、  
から選択される少なくとも3つの化合物を合計で少なくとも25% w/w含み、  
ここで、すべての成分の重量パーセンテージの計算は、いずれの希釈剤の存在も無視され

ることに基づき行われている、  
前記組成物。

**【請求項 2】**

MOC組成物であって、下記のA群およびB群

A. 少なくとも1つの下記化合物を合計で少なくとも5%：2-シクロヘキシリデン-2-フェニルアセトニトリル（E）-デカ-9-エニル3-（2-ヒドロキシフェニル）アクリラートおよび2-アセチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロ-1,2,8,8-テトラメチルナフタレン、

B. 任意に、少なくとも1つの下記の化合物：オキサシクロヘプタデカ-10-エン-2-オン、3-メチル-5-（2,2,3-トリメチル-3-シクロ penten-1-イル）-4-ペンテン-2-オール、エチル2,6,6-トリメチル-1,3-シクロヘキサジエン-1-カルボキシラート、2-メチル-3-（4-メトキシフェニル）プロパナー、3-（3-イソプロピルフェニル）ブタナー、2（6）-メチル-8-（1-メチルエチル）ビシクロ[2.2.2]オクタ-5-エン-2（3）-イル-1,3-ジオキソラン、1-メチル-2-（1,2,2-トリメチルビシクロ[3.1.0]-ヘキサ-3-イルメチル）シクロプロピル）メタノール、2-シクロヘキシル-1,6-ヘプタジエン-3-オン、2-{[1-(3,3-ジメチルシクロヘキシル)エチル]オキシ}-2-メチルプロピルシクロプロパンカルボキシラート、4-シクロオクテン-1-イルメチルカルボナート、

から選択される少なくとも5つの化合物を合計で少なくとも25%w/w含み、

ここで、すべての成分の重量パーセンテージの計算は、いずれの希釈剤の存在も無視されることに基づき行われている、

前記組成物。

**【請求項 3】**

AおよびB群から選択される少なくとも5つの化合物を少なくとも30%含む、請求項2に記載のMOC組成物。

**【請求項 4】**

A群から選択される少なくとも2つの化合物を少なくとも10%含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のMOC組成物。

**【請求項 5】**

A群から選択される（E）-デカ-9-エニル3-（2-ヒドロキシフェニル）アクリラートを少なくとも2.5%含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のMOC組成物。

**【請求項 6】**

A群から選択される2-シクロヘキシリデン-2-フェニルアセトニトリルを少なくとも5%含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のMOC組成物。

**【請求項 7】**

A群から選択される化合物である2-シクロヘキシリデン-2-フェニルアセトニトリルおよび（E）-デカ-9-エニル3-（2-ヒドロキシフェニル）アクリラートを少なくとも10%w/w含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のMOC組成物。

**【請求項 8】**

MOC製品を作り出すまたは改変する方法であって、前記製品を請求項1～7のいずれか一項に定義された組成物に加えるステップを含む、前記方法。

**【請求項 9】**

請求項1～7のいずれか一項に定義された組成物を含む、MOC製品。

**【請求項 10】**

0.01重量%～40重量%の範囲内で請求項1～7のいずれか一項に定義された組成物を含む、請求項9に記載のMOC製品。

**【請求項 11】**

製品がデオドラントまたは制汗剤である、請求項9または10に記載のMOC製品。

**【請求項 12】**

10

20

30

40

50

悪臭を中和するための、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に定義された組成物の使用。

**【請求項 1 3】**

悪臭を中和する方法であって、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に定義された組成物の表面への塗布を含む、前記方法。

**【請求項 1 4】**

表面がヒトの皮膚である、請求項 1 3 に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0 0 0 1】**

**本発明の分野**

10

本発明は、悪臭、特に体臭を中和するための特定のフレグランス化合物の組み合わせの使用、悪臭を中和する組成物および製品、特にデオドラントおよび制汗剤製品および、悪臭を中和する方法に関するものである。

**【背景技術】**

**【0 0 0 2】**

悪臭は、個人および / または環境原因によるであろう不快な臭いである。それらには、空气中で、および / または纖維、硬い表面、皮膚、および髪などの多くの表面上で遭遇することがある。

産業は、悪臭、特に体臭を中和する (MOC) 特性を有する化合物、またはそれらの組み合わせを常に探している。かかる化合物は、デオドラントおよび制汗剤などの MOC 製品において用いられてもよい。

20

**【0 0 0 3】**

多くのフレグランス化合物、およびそれらの組成物は、MOC 特性を有することで知られている。しかしながら、ひどい悪臭、特に体臭を中和する特性を有するフレグランス化合物またはそれらの組み合わせの同定に継続的必要性がある。かかるフレグランス化合物、またはそれらの組み合わせは、組成物および / またはそれらが加えられる製品の MOC および快楽特性の両方により影響を与え、結果として消費者の許容の増加をもたらす。

**【発明の概要】**

**【0 0 0 4】**

特定の既知のフレグランス化合物が、組み合わせて用いられるとき、特に体臭を中和するため用いられるとき、驚くべき MOC 特性を有することが現在、見出されている。

30

この知見によって、悪臭を中和する方法において、特に腋窩の悪臭などの体臭を中和する方法において同様に用いられてもよい MOC 組成物および製品、特にデオドラントおよび制汗剤組成物および製品においてこれらの化合物の組み合わせを用いることができる。

本明細書で用いられる用語 MOC は、悪臭への知覚を遮断または低減する化合物または組成物の能力をいう。

**【0 0 0 5】**

本発明の第一の側面において、下記の A 群および B 群から選択される少なくとも 3 つの化合物を合計で少なくとも 25% w / w 含む MOC 組成物、特にデオドラント組成物が提供される：

40

A . 少なくとも 1 つの下記化合物を合計で少なくとも 5% : 2 - シクロヘキシリデン - 2 - フェニルアセトニトリル、2 - アセチル - 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 - オクタヒドロ - 1 , 2 , 8 , 8 - テトラメチルナフタレン、シクロヘキシリデン (2 - メチルフェニル) アセトニトリル、2 - エトキシ - 4 - ホルミルフェニル (E) - 3 - (2 - ヒドロキシフェニル) アクリラートおよび (E) - デカ - 9 - エニル 3 - (2 - ヒドロキシフェニル) アクリラート、2 - アセチル - 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 - オクタヒドロ - 1 , 2 , 8 , 8 - テトラメチルナフタレン、

B . 任意に、少なくとも 1 つの下記の化合物 : 3 , 8 , 8 , 11a - テトラメチルドデカヒドロ - 5H - 3 , 5a - エポキシ - ナフト [2 , 1 - C] オキセピン、オキサシクロヘプタデカ - 10 - エン - 2 - オン、3 - メチル - 5 - (2 , 2 , 3 - トリメチル - 3 - シ

50

クロペンテン - 1 - イル ) - 4 - ペンテン - 2 - オール、エチル 2 , 6 , 6 - トリメチル - 1 , 3 - シクロヘキサジエン - 1 - カルボキシラート、2 - メチル - 3 - ( 4 - メトキシフェニル ) プロパナール、3 - ( 3 - イソプロピルフェニル ) ブタナーール、2 ( 6 ) - メチル - 8 - ( 1 - メチルエチル ) ビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタ - 5 - エン - 2 ( 3 ) - イル - 1 , 3 - ジオキソラン、1 - メチル - 2 - ( 1 , 2 , 2 - トリメチルビシクロ [ 3 . 1 . 0 ] - ヘキサ - 3 - イルメチル ) シクロプロピル ) メタノール、3 , 7 - ジメチル - 2 ( 3 ) , 6 - ノナジエノニトリル、2 - ( 2 - ( 4 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル ) プロピル ) シクロペントノン、2 - シクロヘキシリル - 1 , 6 - ヘプタジエン - 3 - オン、( 2 Z ) - 2 - エチル - 4 - ( 2 , 2 , 3 - トリメチルシクロペンタ - 3 - エン - 1 - イル ) ブタ - 2 - エン - 1 - オール、2 - { [ 1 - ( 3 , 3 - ジメチルシクロヘキシリル ) エチル ] オキシ } - 2 - メチルプロピルシクロプロパンカルボキシラート、1 - スピロ [ 4 . 5 ] デカ - 7 - エン - 7 - イル - 4 - ペンテン - 1 - オン、1 - スピロ [ 4 . 5 ] デカ - 6 - エン - 7 - イル - 4 - ペンテン - 1 - オン、1 - ( トリメチルシクロドデカトリエニル ) - エタノン、4 - シクロオクテン - 1 - イルメチルカルボナート、2 - ( 2 , 4 - ジメチルシクロヘキシリル ) - ピリジン、

ここで、すべての成分の重量パーセンテージの計算は、いずれの希釈剤の存在も無視されることに基づき行われている。

#### 【 0 0 0 6 】

本発明の別の側面において、下記の A 群および B 群から選択される少なくとも 5 つの化合物を合計で少なくとも 25 %、または少なくとも 30 % w / w 含む MOC 組成物、特に 20 デオドラント組成物が提供される：

A . 少なくとも 1 つの下記化合物を合計で少なくとも 5 % : 2 - シクロヘキシリデン - 2 - フェニルアセトニトリル、2 - アセチル - 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 - オクタヒドロ - 1 , 2 , 8 , 8 - テトラメチルナフタレン、シクロヘキシリデン ( 2 - メチルフェニル ) アセトニトリル、2 - エトキシ - 4 - ホルミルフェニル ( E ) - 3 - ( 2 - ヒドロキシフェニル ) アクリラートおよび ( E ) - デカ - 9 - エニル 3 - ( 2 - ヒドロキシフェニル ) アクリラート、2 - アセチル - 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 - オクタヒドロ - 1 , 2 , 8 , 8 - テトラメチルナフタレン、

B . 任意に、少なくとも 1 つの下記の化合物 : 3 , 8 , 8 , 11 a - テトラメチルドデカヒドロ - 5 H - 3 , 5 a - エポキシ - ナフト [ 2 , 1 - C ] オキセピン、オキサシクロヘプタデカ - 10 - エン - 2 - オン、3 - メチル - 5 - ( 2 , 2 , 3 - トリメチル - 3 - シクロペントン - 1 - イル ) - 4 - ペンテン - 2 - オール、エチル 2 , 6 , 6 - トリメチル - 1 , 3 - シクロヘキサジエン - 1 - カルボキシラート、2 - メチル - 3 - ( 4 - メトキシフェニル ) プロパナール、3 - ( 3 - イソプロピルフェニル ) ブタナーール、2 ( 6 ) - メチル - 8 - ( 1 - メチルエチル ) ビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタ - 5 - エン - 2 ( 3 ) - イル - 1 , 3 - ジオキソラン、1 - メチル - 2 - ( 1 , 2 , 2 - トリメチルビシクロ [ 3 . 1 . 0 ] - ヘキサ - 3 - イルメチル ) シクロプロピル ) メタノール、3 , 7 - ジメチル - 2 ( 3 ) , 6 - ノナジエノニトリル、2 - ( 2 - ( 4 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル ) プロピル ) シクロペントノン、2 - シクロヘキシリル - 1 , 6 - ヘプタジエン - 3 - オン、( 2 Z ) - 2 - エチル - 4 - ( 2 , 2 , 3 - トリメチルシクロペンタ - 3 - エン - 1 - イル ) ブタ - 2 - エン - 1 - オール、2 - { [ 1 - ( 3 , 3 - ジメチルシクロヘキシリル ) エチル ] オキシ } - 2 - メチルプロピルシクロプロパンカルボキシラート、1 - スピロ [ 4 . 5 ] デカ - 7 - エン - 7 - イル - 4 - ペンテン - 1 - オン、1 - スピロ [ 4 . 5 ] デカ - 6 - エン - 7 - イル - 4 - ペンテン - 1 - オン、1 - ( トリメチルシクロドデカトリエニル ) - エタノン、4 - シクロオクテン - 1 - イルメチルカルボナート、2 - ( 2 , 4 - ジメチルシクロヘキシリル ) - ピリジン

ここで、すべての成分の重量パーセンテージの計算は、いずれの希釈剤の存在も無視されることに基づき行われている。

#### 【 0 0 0 7 】

実例的態様によると、上に定義される MOC 組成物、特にデオドラントおよび / または

10

20

30

40

50

制汗剤組成物は、上に定義されるA群から選択される少なくとも2つの化合物を合計で少なくとも10%w/wまたは15%w/w含む。

本発明の実例的態様によると、本明細書で定義されるMOC組成物、特にデオドラント組成物は、上に定義されるA群から選択される(E)-デカ-9-エニル3-(2-ヒドロキシフェニル)アクリラート化合物を少なくとも2.5%w/w、5%w/w、10%w/w、または15%w/w含む。

#### 【0008】

本発明の実例的態様によると、上に定義されるMOC組成物、特にデオドラント組成物は、上に定義される、A群から選択される2-シクロヘキシリデン-2-フェニルアセトニトリル化合物を少なくとも2.5%w/w、5%w/w、10%w/w、または15%w/w含む。 10

#### 【0009】

本発明の実例的態様によると、上に定義されるMOC組成物、特にデオドラント組成物は、上に定義されるA群から選択される2-シクロヘキシリデン-2-フェニルアセトニトリルおよび(E)-デカ-9-エニル3-(2-ヒドロキシフェニル)アクリラート化合物を合計で少なくとも5%w/w、10%w/w、または15%w/w含む。

#### 【0010】

本明細書で定義される場合、AおよびB群化合物は、水を加えない形態(neat form)でまたは溶媒で、組成物中に加えられてもよく、あるいは、それらは、例えばポリマー、カプセル、マイクロカプセル、ナノカプセル、リポソーム、前駆体、フィルム形成剤、例えばカーボンまたはゼオライトを用いることによるものなどの吸収剤、環状オリゴ糖およびそれらの混合物などの封入物質で、例えば封入することによって、最初に変更されてもよく、あるいはそれらは、光、酵素などの外因的刺激の適用の際に、化合物を放出するのに適合した基質と化学的に結合してもよい。 20

#### 【0011】

本明細書に詳述される制約次第で、上述されたMOC組成物、特にデオドラント組成物において、用いられ得るAおよびB群化合物の濃度は、考案者が達成しようとしている特定の感覚効果に依存するだろう。これらの化合物は、フレグランス化合物であり、組成物の全体的な快楽または感覚効果に影響し得る。 30

#### 【0012】

本明細書で定義されるAおよびB群化合物は、組成物において唯一の成分であってもよい。代替的にそれらは、MOC組成物、より特定的にはデオドラントおよび/または制汗剤組成物において一般的に用いられる他の化合物、例えば、他のMOC化合物、他のフレグランス化合物、賦形剤、および補助剤と併せて用いてもよい。 30

#### 【0013】

他のMOC化合物は、抗菌剤、悪臭吸収体、化学中和剤、例えば酸ベースの試薬、チオール捕集体等、臭い遮断薬(TecnoScentを参照)、交差順応剤、例えば参照によって本明細書に組み込まれる米国特許第5538719号に開示されるようなもの、悪臭錯体生成剤、例えば種々のシクロデキストリンを含むが、これらに限定されない。 40

#### 【0014】

抗菌剤の例は、クエン酸亜鉛、酸化亜鉛、ピリチオン亜鉛およびオクトピロックス(octopirox)などの金属塩、ソルビン酸、安息香酸などの有機酸およびそれらの塩、メチルパラベン、プロピルパラベン、ブチルパラベン、エチルパラベン、イソブチルパラベン、イソブチルパラベン、ベンジルパラベンなどのパラベンおよびそれらの塩、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコールなどのアルコール、ホウ酸、2,4,4'-トリクロロ-2'-ヒドロキシ-ジフェニルエーテル、フェノール、2-メチルフェノール、4-エチルフェノールなどのフェノール化合物、ローズマリー、タイム、ラベンダー、オイゲノール、ゼラニウム、ティーザリー、クローブ、レモングラス、ペパーミントなどのエッセンシャルオイル、またはアネトール、チモール、オイカリプトール、ファルネソール、メントール、リモネン、サリチル酸メチル、サリチル酸、テルピネオール、ネロリドール、50

ゲラニオールなどのそれらの有効成分、ならびにそれらの混合物を含むが、これらに限定されない。

【0015】

悪臭吸収体の例は、ゼオライト、シリカ、アルミノケイ酸塩、およびシクロデキストリンなどのモレキュラーシーブ、および例えば、活性炭、乾燥シトラスパルプ、サクランボの種の抽出物、トウモロコシの穂軸などの有機吸収剤、ならびにそれらの混合物を含むが、これらに限定されない。

【0016】

他のフレグランス化合物は、抽出物、エッセンシャルオイル、アブソリュート、レジノイド、樹脂、コンクリートなどの天然製品、およびまた、炭化水素、アルコール、アルdehyd、ケトン、エーテル、酸、エステル、アセタール、ケタール、ニトリル等であり、飽和および不飽和化合物、脂肪族化合物、炭素環および複素環化合物を含む合成基本物質を含むが、これらに限定されない。

【0017】

MOC組成物において用いられる賦形剤および補助剤は、当該技術分野において周知であり、限定されないが、溶媒（水、アルコール、エタノール、オイル、脂肪、植物油、およびミグリオール(miglyol)、C2～C6多価アルコール、炭酸プロピレン、液体ポリアルキレングリコール、クエン酸トリエチル、ミリスチン酸イソプロピル、安息香酸ベンジル、フタル酸ジエチル、ジプロピレングリコール(DPG)を含む）などの希釈剤、結合剤、崩壊剤、潤滑油、着色剤、保存料、抗酸化剤、乳化剤、安定剤、凝固防止剤などを含む。

【0018】

フレグランスおよびMOC組成物と併せて一般的に用いられる他のフレグランス化合物、賦形剤および他の補助剤のさらなる例は、S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals (Montclair, N.J., 1969)、S. Arctander, Perfume and Flavor Materials of Natural Origin (Elizabeth, N.J., 1960)、“Flavor and Fragrance Materials - 1991”, Allured Publishing Co. Wheaton, III. USA、S. Arctander, ‘Perfume and Flavour Chemicals’, Vol. I and II, Allured Publishing Corporation, Carol Stream, 1994, およびJ.M. Nikitakis (Ed.), ‘CTFA Cosmetic Ingredient Handbook’, 1st ed., The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Inc., Washington, 1988において見出される。

【0019】

本明細書で開示されるMOC組成物、特にデオドラントおよび／または制汗剤組成物は、それら自体がMOC製品であってもよい。しかしながら、MOC製品、特にデオドラントおよび／または制汗剤製品を形成するために、それらはより典型的に、場合によりさらにMOCおよびフレグランス原料を含むさらなる組成物に加えられてもよい。

【0020】

したがって、本発明のさらなる実例的側面において、MOC製品、特にデオドラントおよび／または制汗剤製品を作り出すまたは改变する方法であって、前記製品を上で定義された組成物に直接混和するステップを含む前記方法が提供される。

本明細書で定義されるMOC組成物、特にデオドラント組成物は、MOC製品、特にデオドラントおよび／または制汗剤製品中に、該組成物を直接混和する従来技術を用いることによって、MOC製品に加えられてもよい。

【0021】

MOC製品、特にデオドラントおよび／または制汗剤製品において用いられてもよい、本明細書に定義されるMOC組成物、特にデオドラント組成物の量は、考案者が達成しようとする目的および特定の感覚効果に依存するだろう。それらの判断、および本明細書での教示を考慮すると、当業者は、ルーチンの実験によって適切な濃度を見つけることができるだろう。

【0022】

10

20

30

40

50

実例的態様において、MOC製品、特にデオドラントおよび／または制汗剤製品に加えられてもよい、本明細書に定義されるMOC組成物、特にデオドラント組成物の量は、全MOC製品組成物の0.01重量%～40重量%、0.01重量%～2重量%または0.5重量%～2重量%の範囲内である。

これらの割合は、限定を意味するものではなく、特定の効果を達成するために、それらの範囲外で実施することは、当業者にとって可能であり許容される。

#### 【0023】

本明細書で使用されるMOC製品という用語は、すべての様式のMOC製品を指し、製品の非限定な例には、タルカムパウダー、デオドラントおよび制汗剤、ローション、およびオイル、石鹼、合成洗剤、石鹼および合成洗剤のパーソナルウォッシュバー、パーソナル洗浄液、およびパーソナルワイプ、おむつ、おりものシートおよびサニタリー製品、シャンプー、コンディショナー、スタイリングスプレー、ムース、ジェル、髪用ワイプ、ヘアースプレー、およびヘアーポマード、纖維用液体および粉末洗剤、柔軟剤、ワイプ、食器用液体および粉末洗剤、硬い表面用液体クリーニング剤およびパウダー、水性および非水性スプレー、キャンドル、ジェル、プラグイン型電気デバイス、および組成物を空間に取り込む電池式デバイスを含む。

#### 【0024】

特に、MOC製品は、デオドラント、制汗剤、タルカムパウダー、石鹼、パーソナル洗浄液、およびパーソナルワイプなどのパーソナルケア製品において用いられるデオドラントおよび／または制汗剤組成物である。

本発明の実例的態様において、MOC製品は、制汗剤またはデオドラント、特に腋窩の悪臭を中和するデオドラントまたは制汗剤製品である。

#### 【0025】

2つのA群の物質である2-エトキシ-4-ホルミルフェニル(E)-3-(2-ヒドロキシフェニル)アクリラートおよび／または(E)-デカ-9-エニル3-(2-ヒドロキシフェニル)アクリラートを含む本発明の組成物の有効性は、腋窩の悪臭を中和するデオドラントにおいて、特に驚きである。

これらの物質は、UV光にさらされたときに切断を受けて他の化合物になるプロパヒューム(pro perfumes)である。これは、欧州特許第936211号に開示されている。光活性化を必要とする材料の使用は、デオドラントおよび制汗剤などの脇の下用製品における利用には、直感で相容れない。

2-エトキシ-4-ホルミルフェニル(E)-3-(2-ヒドロキシフェニル)アクリラート、および(E)-デカ-9-エニル3-(2-ヒドロキシフェニル)アクリラートは、それらの分解産物よりも良い消臭性を提供することが見出された。

#### 【0026】

本明細書で定義される本発明のMOC組成物および製品は、悪臭を中和するために表面に塗布されてもよい。

本明細書で用いられる「表面」という用語は、あらゆる種類の表面を指し、纖維、木およびプラスチックなどの硬い表面、皮膚、髪、またはそれらのあらゆる組み合わせを含む。

本発明の実例的側面において、悪臭を中和する方法を提供し、前記方法は、本明細書で定義される組成物または製品の表面への塗布を含む。

#### 【0027】

本発明の実例的態様において、組成物または製品は、デオドラントおよび／または制汗剤組成物または製品であり、表面は、皮膚、特にヒトの皮膚である。

本発明の別の実例的な態様において、表面は脇の下の皮膚であり、悪臭は腋窩の悪臭である。

本発明は、以下の例によってより詳細にこれから説明する。

#### 【0028】

例1

10

20

30

40

50

本発明の組成物は作成され、米国特許第4278658号において一般的に記載されるような、臭気低減値(Odour Reduction Value)試験を用いて、脇の下用製品においてMOC特性について試験された。試験はおよそ1%w/wの研究中の組成物を含むアルコールデオドラントで処置されたおよそ50人のコーラス人男性の対象を用いて行われ、それぞれのパネリスト(panelist)は、腋窩に2秒間噴霧された。

【0029】

査定人によって採用される悪臭強度スケールは、悪臭が最も高いレベルを5とし、悪臭がない場合を0とし、0から5まであり、強度は、悪臭の酸である、イソ吉草酸を特定の濃度で含む標準溶液で固定された(表1を参照)。

【0030】

【表1】

表1 標準悪臭強度

スコア	臭気レベル	イソ吉草酸水溶液の	
		濃度(m1/1)	
0	臭気なし	0	
1	わずか	0.013	20
2	はっきりした	0.053	
3	中程度	0.22	
4	強い	0.87	
5	非常に強い	3.57	

【0031】

サンプリングされた各組成物には、0および5の間の悪臭強度またはd e o - t e s tスコア(DST)が与えられた。そして、DTSは、組成物に対する悪臭抑制値(MIV)を計算するために以下の式において用いられた。

$$MIV = (DTSc - DTS)/DTSc$$

(ここでDTScは、いずれのフレグランス化合物も含まないコントロールによって示される平均悪臭スコアである。)

【0032】

組成物および種々の混合物の観察されたMOC特性(臭気低減試験において決定される場合)は、表2(a)、(b)および(c)に示される。すべての場合において、M00と名付けられたサンプルは、ジプロピレングリコール溶媒のみを含むコントロールを表す。

表2(a)および(b)は、本発明による組成物を詳述する。表2(c)は、本発明の要件を満たさない組成物を詳述する。

【0033】

10

30

40

## 【表2】

表2 (a)、(b) および (c)への手掛かり

DPG:	ジプロピレングリコール
S:	溶媒
MIV	平均阻害値
*: 8	実験の平均

10

## 【0034】

## 【表3】

表2 A—組成物および本発明の組成物のデオドラント有効性

化合物	群の構成		サンプル						
	A&B	A	M00	M61	M41	M60	M23	M14	
オキサシクロヘプタデカ-10-エン-2-オン (Ambrettolide)	Y	0	0	0	0	2	0	0	
3-メチル-5-シクロテトラデセノン (Cosmone)	0	0	0	0	1	0	0	0	
3-メチル-5-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-4-ペンテン-2-オール (Ebanol)	Y	0	0	0	0	1	0	0	

20

## 【0035】

【表4】

エチル 2 , 6 , 6 - トリメチル - 1 , 3 - シクロヘキサジエン - 1 - カルボキシラート (Ethyl safranate)	Y	0	0	0	0	0	1	0	
2 - メチル - 3 - (4 - メトキシフェニル) プロパナール (Fennaldehyde)	Y	0	0	0	0	0	0	4	
3 - (4 - エチルフェニル) - 2 , 2 - ジメチルプロパンニトリル (Fleuranil)	0	0	0	0	8	0	0	0	10
3 - (3 - イソプロピルフェニル) ブタナール (Florhydral)	Y	0	0	0	0	4	0	0	
1 - (3 , 3 - ジメチルシクロヘキサ - 1 - エン - 1 - イル) ペンタ - 4 - エン - 1 - オン (Galbanone)	0	0	0	0	0	0	0.1	0	
2 - アセチル - 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 - オクタヒドロ - 1 , 2 , 8 , 8 - テトラメチルナフタレン (Georgywood)	Y	Y	0	8	8	8	8	8	20
エチル 2 - エチル - 6 , 6 - ジメチルシクロヘキサ - 2 - エン - 1 - カルボキシラート (Givescone)	0	0	0	0	0	0	1	0	
2 (6) - メチル - 8 - (1 - メチルエチル) ビシクロ [2 . 2 . 2] オクタ - 5 - エン - 2 (3) - イル - 1 , 3 - ジオキソラン (Glycolierral)	Y	0	0	1	0	0	0	0	30
1 - メチル - 2 - { [ (1 , 2 , 2 - トリメチルビシクロ [3 . 1 . 0] ヘキサ - 3 - イル] メチル} シクロプロピル) メタノール (Javanol)	Y	0	0	0	0	0	0	1	
2 , 5 , 5 - トリメチル - 6 , 6 - ビス (メチルオキシ) ヘキサ - 2 - エン (Methyl pamplemousse)	0	0	0	1	0	0	0	1	
1 , 4 - ジオキサシクロヘキサデカ - 5 , 16 - ジオン (Musk MC4)	0	0	0	0	0	0	0	8	40

【0036】

【表5】

2, 4-ジメチル-2-(5, 5, 8-テトラメチル-5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン-2-イル)-1, 3-ジオキソラン (Okoumal)	0	0	0	1	0	0	1	0
2-シクロヘキシリデン-2-フエニルアセトニトリル (Peonile)	Y	Y	0	0	8	0	0	0
Pharaone	Y	0	0	0	0	0	0.1	0
2-{[1-(3, 3-ジメチルシクロヘキシル)エチル]オキシ}-2-メチルプロピルシクロプロパンカルボキシラート (Serenolide)	Y	0	0	0	0	0	0	8
Silvanone (TM)	0	0	0	0	0	16	0	0
5-メチルヘプタン-3-オンオキシム (Stemone)	0	0	0	0	1	0	0	0
(E)-デカ-9-エニル3-(2-ヒドロキシフェニル)アクリラート (Tonkarose)	Y	Y	0	1.6	0	0	0	0
1-シクロプロピルメチル-4-メトキシベンゼン (Toscanol)	0	0	0	0	0	1	0	0
シクロヘキサデカ-5-エノン (Velvione)	0	0	0	2	0	0	0	0
4-シクロオクテン-1-イルメチル (Violiff)	Y	0	0	0	1	0	0	0
D P G	S	S	100	85.4	73	68	88.8	70
合計%			100	100	100	100	100	100
群分析：			M00	M61	M41	M60	M23	M14
全組成物におけるフレグラント化合物% (希釈剤を含む)	0	14.6	27	32	10.2	30		
AおよびB群化合物の数	0	3	3	4	3	4		
全組成物におけるAおよびB群化合物% (希釈剤を含む)	0	10.6	17	15	9.1	21		

【0037】

10

20

30

40

【表6】

AおよびB群化合物のフレグランス成分% (希釈剤は無視)	0	72.60	62.96	46.88	81.25	70.00
A群化合物の数	0	2	2	1	1	1
全組成物におけるA群化合物% (希釈剤を含む)	0	9.6	16	8	8	8
A群化合物のフレグランス成分% (希釈剤は無視)	0	65.75	59.26	25	78.43	26.67
D e o 有効性:						
d e o - 試験 D T S スコア	2.01*	1.00	1.08	1.10	1.22	1.27
M I V (D P G = 2 . 0 1 )	0	0.50	0.46	0.45	0.39	0.37

10

【0038】

【表7】

化合物	群の構成		サンプル					
	A&B	A	M00	M7	M43	M57	M38	M9
3, 8, 8, 11a-テトラメチルドデカヒドロ-5H-3, 5a-エポキシナフト[2, 1-C]オキセピン(Amberketal)	Y	0	0	0.1	0.1	0	0.1	0
3-メチル-5-シクロテトラデセノン(Cosmone)	0	0	0	0	0	1	0	0
2, 6-ジメチルオクター-7-エン-2-オール	0	0	0	0	0	0	16	0
エチル2, 6, 6-トリメチル-1, 3-シクロヘキサジエン-1-カルボキシラート(Ethyl safranate)	Y	0	0	0	0	0	0	1
2-メチル-3-(4-メトキシフェニル)プロパナール(Fennaldehyde)	Y	0	0	0	4	0	0	0
2-(1-メチルプロピル)シクロヘキサノン(Freskomenthe)	0	0	0	0	0	0	1	0
1-(3, 3-ジメチルシクロヘキサ-1-エン-1-イル)ペンタ-4-エン-1-オン(Galbanone)	0	0	0	0.1	0	0	0	0
2-アセチル-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロ-1, 2, 8, 8-テトラメチルナフタレン(Georgywood)	Y	Y	0	0	0	0	8	0

20

30

40

【0039】

【表8】

2 - { [ 1 - ( 3 , 3 - ジメチルシクロヘキシル) エチル] オキシ} - 2 - メチルプロピルプロパンノアート ( <i>Helvetolide</i> )	0	0	0	0	0	0	0	4	
2 , 4 , 4 , 7 - テトラメチルノナ - 6 , 8 - ジエン - 3 - オンオキシム ( <i>Labienoxime</i> )	0	0	0	0.01	0	0	0	0	
3 , 7 - ジメチルノナ - 2 , 6 - ジエニトリル ( <i>Lemonile</i> )	Y	0	0	0	0	0	4	0	10
2 , 5 , 5 - トリメチル - 6 , 6 - ビス (メチルオキシ) ヘキサ - 2 - エン ( <i>Methyl pamplemousse</i> )	0	0	0	1	0	0	0	0	
2 - [ 2 - ( 4 - メチルシクロヘキサ - 3 - エン - 1 - イル) プロピル] シクロペンタノン ( <i>Nectaryl</i> )	Y	0	0	0	2	0	0	0	
2 - エチル - n - メチル - n - ( 3 - メチルフェニル) ブタンアミド ( <i>Paradisamide</i> )	0	0	0	0	0	2	0	0	20
2 - シクロヘキシリデン - 2 - フェニルアセトニトリル ( <i>Peonile</i> )	Y	Y	0	8	0	0	0	0	
5 , 6 , 7 - トリメチルオクター - 2 , 5 - ジエン - 4 - オン ( <i>Pomarose</i> )	0	0	0	0	0	0	0	1	
2 - エチル - 4 - ( 2 , 2 , 3 - トリメチルシクロペンタ - 3 - エン - 1 - イル) ブタ - 2 - エン - 1 - オール ( <i>Radjanol Super</i> )	Y	0	0	0	0	4	0	0	30
1 - メチル - 3 - ( 2 - メチルプロピル) シクロヘキサノール ( <i>Rossitol</i> )	0	0	0	0	0	0	8	0	
2 - { [ 1 - ( 3 , 3 - ジメチルシクロヘキシル) エチル] オキシ} - 2 - メチルプロピルシクロプロパンカルボキシラート ( <i>Serenolide</i> )	Y	0	0	0	0	8	0	0	
Silvanone (TM)	0	0	0	0	16	0	0	0	
1 - スピロ [ 4 . 5 ] デカ - 7 - エン - 7 - イル - 4 - ペンテン - 1 - オン および 1 - スピロ [ 4 . 5 ] デカ - 6 - エン - 7 - イル - 4 - ペンテン - 1 - オン ( <i>Spirogalbanone</i> )	Y	0	0	0	0	0	0	0.1	40

【 0 0 4 0 】

【表9】

5-メチルヘプタン-3-オンオキシム (Stemone)	0	0	0	0	0	0	0	1
6-エチル-3-メチル-6-オクテノール (Super Muguet)	0	0	0	0	4	4	0	0
(E)-デカ-9-エニル 3-(2-ヒドロキシフェニル)アクリラート (Tonkarose)	Y	Y	0	0	1.6	1.6	0	1.6
1-(トリメチルシクロドデカトリエニル)-エタノン (Trimofix O)	Y	0	0	1	0	0	0	0
D P G	S	S	100	89.79	72.3	79.4	62.9	91.3
合計%				100	100	100	100	100
群分析：			M00	M7	M43	M57	M38	M9
全組成物におけるフレグランス化合物% (希釈剤を含む)			0	10.21	27.7	20.6	37.1	8.7
AおよびB群化合物の数			0	3	3	3	3	3
全組成物におけるAおよびB群化合物% (希釈剤を含む)			0	9.1	7.7	13.6	12.1	2.7
AおよびB群化合物のフレグランス成分% (希釈剤は無視)			0	89.13	27.80	66.02	32.61	31.03
A群化合物の数			0	1	1	1	1	1
全組成物におけるA群化合物% (希釈剤を含む)			0	8	1.6	1.6	8	1.6
A群化合物のフレグランス成分% (希釈剤は無視)			0	78.35	5.78	7.77	22.16	18.39
D e o 有効性：								
D T S スコア			2.01*	1.29	1.33	1.40	1.43	1.46
M I V (D P G = 2.01)			0	0.36	0.34	0.30	0.29	0.27

【0041】

## 【表10】

表2 (c) - 組成物および本発明の組成物のデオドラント有効性

化合物	群の構成		サンプル(比較)					
	A&B	A	M00	C27	C44	C48	C11	C16
オクタヒドロ-2H-クロメン-2-オ ン (Bicyclononalactone)	0	0	0	0	1	0	0	0
ジヒドロベータイオノン	0	0	0	0	0	4	0	0
2, 6-ジメチルオクタ-7-エン-2- オール	0	0	0	16	0	16	16	0
(4E)-3-メチル-5-(2, 2, 3- トリメチルシクロヘキサ-3-エン- 1-イル)ペンタ-4-エン-2-オール (Ebanol)	Y	0	0	0	1	0	0	0
3-(3-イソプロピルフェニル)ブタナ ール (Florhydral)	Y	0	0	0	0	0	4	0
1-[ (3Z)-シクロオクタ-3-エン- 1-イル]プロパン-1-オール (Florymoss)	0	0	0	0	1	0	0	0
2-(1-メチルプロピル)シクロヘキサ ノン (Freskomenthe)	0	0	0	0	1	0	0	1
1-(3, 3-ジメチルシクロヘキサ-1- エン-1-イル)ペンタ-4-エン-1- オノン (Galbanone)	0	0	0	0	0.1	0	0	0
エチル2-エチル-6, 6-ジメチルシ クロヘキサ-2-エン-1-カルボキシ ラート (Givescone)	0	0	0	0	0	1	1	0
2-{[1-(3, 3-ジメチルシクロヘ キシル)エチル]オキシ}-2-メチルブ ロピルプロパノアート (Helvetolide)	0	0	0	0	0	0	0	4
1-メチル-2-{[(1, 2, 2-トリ メチルビシクロ[3.1.0]ヘキサ-3 -イル]メチル}シクロプロピル)メタノ ール (Javanol)	Y	0	0	1	0	0	0	0
2, 4, 4, 7-テトラメチルノナ- 6, 8-ジエン-3-オンオキシム (Labienoxime)	0	0	0	0.01	0	0	0.01	0
1, 4-ジオキサシクロヘキサデカン- 5, 16-ジオン (Musk MC4)	0	0	0	0	0	0	0	8
2-シクロヘキシリデン-2-フェニル アセトニトリル (Peonile)	Y	Y	0	0	0	0	0	8
2-エチル-4-(2, 2, 3-トリメチ ルシクロヘキサ-3-エン-1-イル)ブ タ-2-エン-1-オール (Radjanol Super)	Y	0	0	0	0	0	4	4

【表11】

Silvanone (TM)	0	0	0	16	0	0	0	0
5-メチルヘプタン-3-オンオキシム (Stemone)	0	0	0	0	0	0	1	0
(E)-デカ-9-エニル 3-(2-ヒドロキシフェニル)アクリラート (Tonkarose)	Y	Y	0	1.6	1.6	1.6	0	0
1-シクロプロピルメチル-4-メトキシーベンゼン (Toscanol)	0	0	0	0	0	1	0	1
ウンデカ-1, 3, 5-トリエン (Undecatriene)	0	0	0	0	0	1	0	0
2-(2, 4-ジメチルシクロヘキシル)- -ピリジン (Zinarine)	Y	0	0	2	0	0	0	0
D P G	S	S	100	63.39	94.3	75.4	73.99	74
合計%			100	100	100	100	100	100
群分析			M00	C27	C44	C48	C11	C16
全組成物におけるフレグランス化合物% (希釈剤を含む)	0		36.61	5.7	24.6	26.01	26	
AおよびB群化合物の数	0		3	2	1	2	2	
全組成物におけるAおよびB群化合物% (希釈剤を含む)	0		4.6	2.6	1.6	8	12	
AおよびB群化合物のフレグランス成分% (希釈剤は無視)	0		12.56	45.61	6.50	30.76	46.15	
A群化合物の数	0		1	1	1	0	1	
全組成物におけるA群化合物% (希釈剤を含む)	0		1.6	1.6	1.6	0	8	
A群化合物のフレグランス成分% (希釈剤は無視)	0		4.37	28.07	6.50	0	30.77	
D e o 有効性								
D T S スコア		2.01*	1.64	1.68	1.76	1.81	1.87	
M I V (D P G = 2. 0 1)		0	0.18	0.16	0.12	0.07	0.07	

## 【0043】

表2(a)および(b)で詳述される本発明の組成物は、良好な消臭性を示す(例えば、悪臭低減値試験においてMIV > 0.25)のに対し、表2(c)において詳述される本発明の要件を満たさない組成物は、悪いデオドラント性能を示す。

2つのA群化合物を約10%含有する組成物は、特に良好な消臭性を示す(MIV > 0.4)。

## 【0044】

## 例2

表3は、前例よりさらに複雑であり、デオドラントおよび制汗剤製品などの製品の快楽要求を満たすのにより適した本発明の組成物の例を詳述する。

## 【0045】

10

20

30

40

【表 1 2】

表 3

化合物	群の構成		サンプル(比較) %(w/w)		
	A	B	CPD/1/09	CPD/2/09	CPD/3/09
2-フェニルエタノール	0	0	30	10	7.5
オキサシクロヘプタデカ-10-エン-2-オン (Ambrettolide)	0	1			0.5
酢酸ベンジル	0	0			5
D P G	S	S	30	32.4	41.56
3-メチル-5-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロヘキセン-1-イル)-4-ペンテノール (Ebanolの主要成分)	0	1	3		
エチル2, 6, 6-トリメチル-1, 3-シクロヘキサジエン-1-カルボキシラート (Ethyl safranate)	0	1	0.5		
2-メチル-3-(4-メトキシフェニル)プロパナール (Fennaldehyde)	0	1			2
3-(3-イソプロピルフェニル) プタナー ル (Florhydral)	0	1			4
2-アセチル-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロ-1, 2, 8, 8-テトラメチルナフタレン (Georgywood)	1	0	2	2	
酢酸ゲラニル	0	0		5	5
ヘキシリシンナミックアルデヒド	0	0	7	5	6
3-ペンチルテトラヒドロ-2H-ピラン-4-イルアセタート (Jasmopyrane Forte)	0	0			1

10

20

30

【0046】

【表13】

3, 7-ジメチルノナー-2, 6-ジエンニトリル (Lemonile)	0	1	2	5	
リナロール	0	0	6.3	12	
2-[2-(4-メチルシクロヘキサ-3-エン-1-イル)プロピル]シクロペンタノン (Nectaryl)	0	1	1		
ネロール	0	0	3	5	
オレンジテルペン	0	0		9	10
2-シクロヘキシリデン-2-フェニルアセトニトリル (Peonile)	1	0	3	9	12
2-シクロヘキシルヘプター-1, 6-ジエン-3-オン (Pharaone) 希釀剤中10%	0	1	0.2		
2-エチル-4-(2, 2, 3-トリメチルシクロペンタ-3-エン-1-イル)ヘプター-2-エン-1-オール (Radjanol Super)	0	1	1		4
2-{[1-(3, 3-ジメチルシクロヘキシル)エチル]オキシ}-2-メチルプロピルシクロプロパンカルボキシラート (Serenolide)	0	1	10	4	
1-スピロ[4.5]デカ-7-エン-7-イル-4-ペンテン-1-オンおよび1-スピロ[4.5]デカ-6-エン-7-イル-4-ペンテン-1-オン(両方 Spirogalbanoneの成分)希釀剤中における10% Spirogalbanone	0	1			0.2
(E)-デカ-9-エニル3-(2-ヒドロキシフェニル)アクリラート (Tonkarose)	1	0		1.6	1.04
ウンデカラクトン	0	0	1		
2-(2, 4-ジメチルシクロヘキシル)-ビリジン (Zinarine)	0	1			0.2

【0047】

【表14】

合計%	100	100	100	
溶媒合計%	30.18	32.4	41.74	
A群化合物の数	2	3	2	
A群化合物%の合計	5	12.6	13.04	
B群化合物の数	7	2	6	
B群化合物%の合計	17.52.	9	10.72.	
AおよびB群の合計	22.52.	21.6	23.76	
AおよびB群の合計% (溶媒調製)	32.25	31.95	40.78	

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
A 6 1 Q 15/00 (2006.01) A 6 1 Q 15/00

- (72)発明者 ペリング , キース , ダグラス  
イギリス国 ケント ティーエヌ24 8エイチエス、アッシュフォード、マルヴァーン ロード  
14
- (72)発明者 プロヴァン , アラン , フォーブス  
イギリス国 ケント ティーエヌ23 3ジーアール、アッシュフォード、キングスノース、コー  
リー ドライブ 12

審査官 岩下 直人

- (56)参考文献 特表2009-509929 (JP, A)  
特表2008-546652 (JP, A)  
特表2005-519081 (JP, A)  
特開2000-239691 (JP, A)  
特表2006-508175 (JP, A)  
特表2008-523175 (JP, A)  
国際公開第2010/000083 (WO, A1)  
米国特許出願公開第2010/0021413 (US, A1)  
特開2000-063328 (JP, A)  
特開2005-060477 (JP, A)  
特表2000-514104 (JP, A)  
印藤元一, 増補改訂版 合成香料 化学と商品知識, 化学工業日報社, 2005年 3月22  
日, 増補改訂版, pages 50,52,53,223,254,255,288,289, (引用頁続き) 322,402,670,698,702  
2・6・16 マスキング剤(消臭・脱臭・防臭・除臭), 周知・慣用技術集(香料)第I部  
香料一般, 1999年 1月29日, 230頁 - 250頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A 6 1 K 8 / 4 0  
A 6 1 K 8 / 3 4  
A 6 1 K 8 / 3 5  
A 6 1 K 8 / 3 7  
A 6 1 K 8 / 4 9  
A 6 1 Q 15 / 0 0