

(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
2020年9月3日(03.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/175241 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 69/67 (2006.01) *C11D 3/50* (2006.01)
C11B 9/00 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
A61Q 13/00 (2006.01) *A61K 8/37* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/006278

(22) 国際出願日: 2020年2月18日(18.02.2020)

(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 2019-034484 2019年2月27日(27.02.2019) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 岡本 淳 (OKAMOTO, Atsushi); 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 横堀 海 (YOKOBORI, Umi); 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人大谷特許事務所 (OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

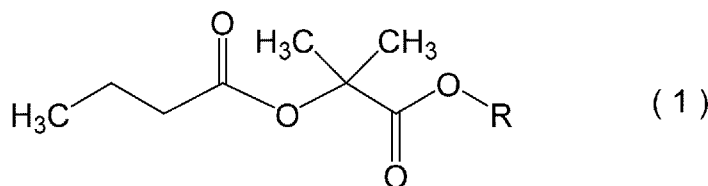
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** ISOBUTYRIC ACID ESTER COMPOUND HAVING N-BUTYRYLOXY AT α -POSITION, PERFUME COMPOSITION, AND USE AS PERFUME

(54) 発明の名称: α 位にノルマルブチリルオキシを有するイソ酪酸エステル化合物、香料組成物、及び香料としての使用



(57) **Abstract:** A compound represented by formula (1). In formula (1), R represents a linear, branched, or cyclic alkyl group having 1-4 carbon atoms.

(57) 要約: 式(1)で表される化合物。式(1)中、Rは炭素数1~4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。



WO 2020/175241 A1

明 細 書

発明の名称：

α 位にノルマルブチリルオキシを有するイソ酪酸エステル化合物、香料組成物、及び香料としての使用

技術分野

[0001] 本発明は、 α 位にノルマルブチリルオキシ基を有するイソ酪酸エステル化合物、香料組成物、及び香料としての使用に関する。

背景技術

[0002] イソ酪酸エステルには香料として有用な化合物があることが知られている。例えば、非特許文献 1 には各種のイソ酪酸エステルが主としてフレーバーとして用いられており、具体的にはイソ酪酸メチルが甘いアプリコット様、イソ酪酸プロピルが重いパイナップル様、イソ酪酸ブチルが新鮮なリンゴ及びバナナ様、イソ酪酸イソアミルが甘いアプリコット及びパイナップル様といった、いずれもフルーツ香のフレーバー素材であることの記載がある。

また、特許文献 1 には α 位に酸素との結合を持つイソ酪酸エステルとして、 α -アルコキシイソ酪酸の直鎖又は分岐した炭素数 4 ～ 12 のアルキルエステルが香料として有用であることが開示されており、 α -エトキシイソ酪酸ノルマルヘキシルがラベンダー様の香気を持つと記載がある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献 1：米国特許第 3, 368, 943 号明細書

非特許文献

[0004] 非特許文献 1：「合成香料 化学と商品知識 増補新版」、化学工業日報社、2016 年、580～582 ページ

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明が解決しようとする課題は、香料及び調合香料素材として有用な α 位にノルマルブチリルオキシ基を有するイソ酪酸エステル化合物を提供することである。更に本発明が解決しようとする課題は、前記化合物を有効成分として含有する香料組成物、及び該化合物の香料としての使用を提供することである。

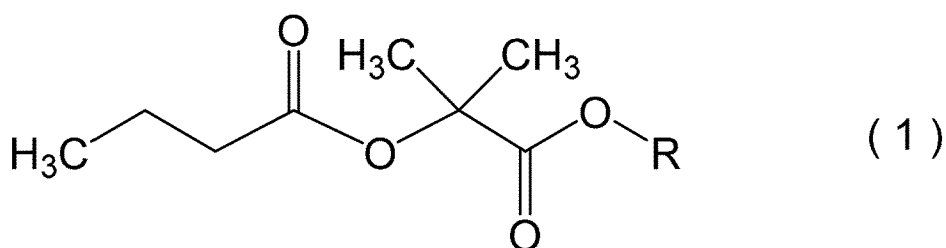
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、種々の化合物を合成し、その香気について鋭意検討したところ、 α 位にノルマルブチリルオキシ基を有するイソ酪酸の特定のエステル化合物が香料及び調合香料素材として有用であることを見出した。

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

[0007] <1> 式(1)で表される化合物。

[化1]



(式(1)中、Rは炭素数1～4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。)

[0008] <2> 式(1)中、Rがメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、及びイソブチル基よりなる群から選択される、<1>に記載の化合物。

<3> 式(1)中、Rがメチル基である、<1>又は<2>に記載の化合物。

<4> 式(1)中、Rがエチル基である、<1>又は<2>に記載の化合物。

<5> 式(1)中、Rがノルマルプロピル基である、<1>又は<2>に記載の化合物。

<6> 式(1)中、Rがイソプロピル基である、<1>又は<2>に記

載の化合物。

<7> 式(1)中、Rがノルマルブチル基である、<1>又は<2>に記載の化合物。

<8> 式(1)中、Rがイソブチル基である、<1>又は<2>に記載の化合物。

<9> <1>～<8>のいずれかに記載の化合物を有効成分として含有する香料組成物。

<10> <1>～<8>のいずれかに記載の化合物の香料としての使用。

<11> <3>、<4>、及び<6>のいずれかに記載の化合物がダマスコン様のフルーティ調、フローラル調、又はウッディ調の香りを付与する、<10>に記載の使用。

発明の効果

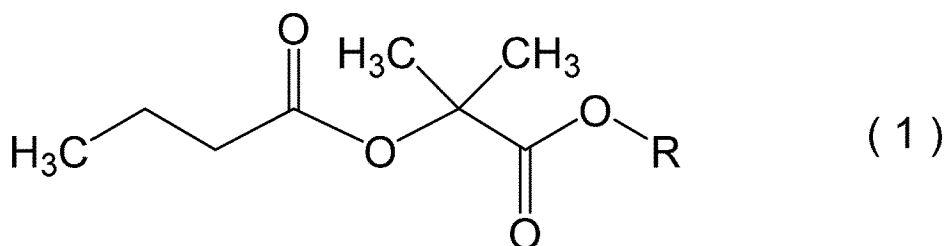
[0009] 本発明によれば、香料及び調合香料素材として有用な α 位にノルマルブチリルオキシ基を有するイソ酪酸エステル化合物を提供することができる。更に本発明によれば、前記化合物を有効成分として含有する香料組成物、及び該化合物の香料としての使用を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] [式(1)で表される化合物]

本発明の化合物は、下記式(1)で表される。以下、下記式(1)で表される化合物を、「本発明のイソ酪酸エステル」又は「本発明の化合物」ともいう。

[化2]



[0011] ここで、式(1)中、Rは炭素数1～4の直鎖状、分岐状又は環状のアル

キル基を示す。

Rの例としては具体的にはメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基（2-メチルプロピル基）、セカンダリーブチル基（1-メチルプロピル基）、ターシャリーブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基等が挙げられる。

Rが不斉炭素有する場合には、本発明の化合物は、それによって生じる光学異性体のいずれか1つのみを有していてもよく、また、複数の光学異性体を任意の割合で含む混合物であってもよい。

[0012] 式（1）で表される化合物は、新規化合物である。

式（1）で表される本発明のイソ酪酸エステルは、香料及び調合香料素材として有用であり、フローラル調、グリーン調、フルーティ調などの香気を示す。

特に好ましくは、Rがメチル基である。

特に好ましくは、Rがエチル基である。

特に好ましくは、Rがノルマルプロピル基である。

特に好ましくは、Rがイソプロピル基である。

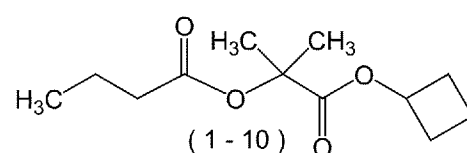
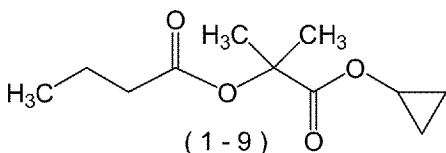
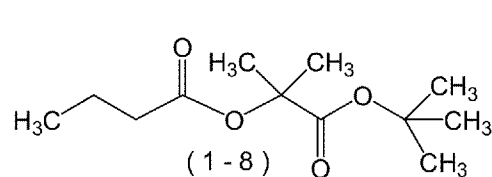
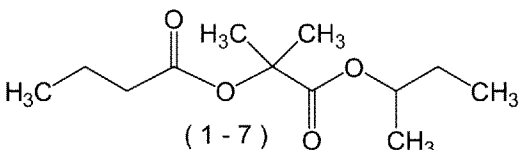
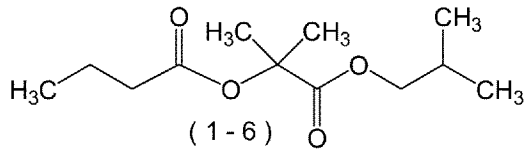
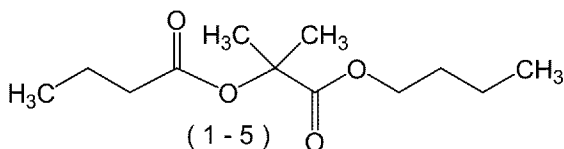
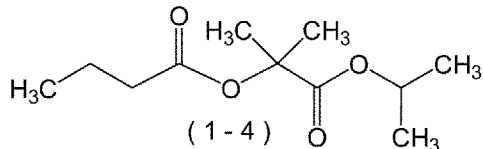
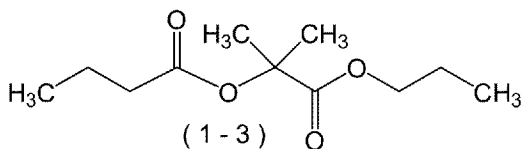
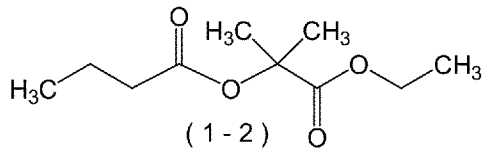
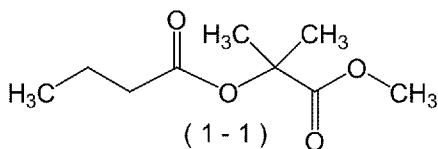
特に好ましくは、Rがノルマルブチル基である。

特に好ましくは、Rがイソブチル基である。

[0013] 本発明において、式（1）で表される化合物として、以下の式（1-1）～（1-10）のいずれかで表される化合物が例示され、特に好ましい化合物は、以下の式（1-1）～（1-6）のいずれかで表される化合物である。

[0014]

[化3]



[0015] 近年、化学物質の毒性や環境への影響が極めて重視される傾向にあり、それは香料や香料組成物についても例外ではない。人体への感作性や環境への蓄積性などを理由に従来用いられてきた香料の使用条件が厳しく制限されたり、使用禁止になるケースが増える傾向にある。そのために環境負荷の少ない香料及び香料組成物が今まで以上に強く求められる状況にある。従って、調合香料素材としても、生分解性に優れることが好ましい。

本発明の化合物は、生分解性に優れる化合物を含み、生分解性の観点からは、Rは、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、及びイソブチル基よりなる群から選択された基であることが好ましい。

[0016] 本発明のイソ酪酸エステルは、それ自体が後述するように優れた香気を有することから、香料として有用である。また、香料は、一般に単品で利用されることは少なく、複数の香料を目的に合わせて配合した調合香料（香料組

成物)として使用することが多い。本発明のイソ酪酸エステルは、調合香料(香料組成物)に配合される香料(「調合香料素材」ともいう。)として有用である。香料として、上記式(1)で表される化合物を1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

また、本発明の化合物が、本発明の効果を損なわない範囲で、少量の不純物、副生成物、夾雑物などを含むことを排除するものではない。

[0017] 式(1)で表される本発明のイソ酪酸エステルは、フローラル調、グリーン調、フルーティ調などの香気を有し、かつ拡散性にも優れる。また、式(1-1)、式(1-2)、(1-4)のいずれかで表される本発明のイソ酪酸エステルは、ダマスコン様のフルーティ調、フローラル調、又はウッディ調の香気を有し、かつ拡散性にも優れる。

本発明のイソ酪酸エステルを単独で香料として各種香粧品類、保健衛生材料をはじめとして医薬品、日用雑貨品、食品などに添加使用することにより香気を付与してもよく、また、本発明のイソ酪酸エステルを他の調合香料素材等と混合して、後述する香料組成物(調合香料)を調製し、これを各種の製品に配合して香気を付与してもよい。これらの中でも、目的とする香気を得る観点から、本発明の化合物を調合香料素材として香料組成物に配合して、該香料組成物を製品に配合することで賦香することが好ましい。

[0018] [香料組成物]

本発明の香料組成物(調合香料)は、本発明のイソ酪酸エステルを有効成分として含有する。なお、本発明のイソ酪酸エステルを少なくとも1種以上含有すれば特に限定されず、2種以上の本発明のイソ酪酸エステルを含有してもよい。

本発明の香料組成物は、本発明のイソ酪酸エステルを有効成分として含有していればよく、その他の成分については特に限定されないが、他の調合香料素材(以下、「従来香料」ともいう。)を更に含有することが好ましい。

なお、「香料組成物(調合香料)」とは、該香料組成物を各種香粧品類、医薬品、食品、飲料等に添加することで、香気を付与する組成物、又はそれ

自体として香水等に使用される組成物であり、従来香料に加え、必要に応じて、溶媒等の添加剤を含有してもよい。

本発明のイソ酪酸エステルの配合量は、本発明のイソ酪酸エステルの種類、目的とする香気の種類及び香気の強さ等により異なるが、式（１）で表される本発明のイソ酪酸エステルの量として香料組成物中に、好ましくは０．００１質量％以上、より好ましくは０．０１質量％以上、更に好ましくは０．１質量％以上であり、好ましくは９０質量％以下、より好ましくは７０質量％以下、更に好ましくは５０質量％以下である。

[0019] 従来香料は、従来公知な香料成分であれば特に制限はなく、広い範囲の香料が使用でき、例えば下記のようなものから単独で又は２種以上を任意の混合比率で選択し、使用することができる。

例えば、リモネン、 α -ピネン、 β -ピネン、テルピネン、セドレン、ロンギフォレン、バレンセン等の炭化水素類；リナロール、シトロネロール、ゲラニオール、ネロール、テルピネオール、ジヒドロミルセノール、エチルリナロール、ファルネソール、ネロリドール、シス-３-ヘキセノール、セドロール、メントール、ボルネオール、 β -フェニルエチルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルヘキサノール、２，２，６-トリメチルシクロヘキシル-３-ヘキサノール、１-（２-ｔ-ブチルシクロヘキシルオキシ）-２-ブタノール、４-イソプロピルシクロヘキサンメタノール、４-ｔ-ブチルシクロヘキサノール、４-メチル-２-（２-メチルプロピル）テトラヒドロ-２H-ピラン-４-オール、２-メチル-４-（２，２，３-トリメチル-３-シクロペンテン-１-イル）-２-ブテン-１-オール、２-エチル-４-（２，２，３-トリメチル-３-シクロペンテン-１-イル）-２-ブテン-１-オール、イソカンフィルシクロヘキサノール、３，７-ジメチル-７-メトキシオクタン-２-オール等のアルコール類；オイゲノール、チモール、バニリン等のフェノール類；リナリルホルメート、シトロネリルホルメート、ゲラニルホルメート、n-ヘキシルアセテート、シス-３-ヘキセニルアセテート、リナリルアセテート、シトロネリルアセテ

ート、ゲラニルアセテート、ネリルアセテート、テルピニルアセテート、ノ
ピルアセテート、ボルニルアセテート、イソボルニルアセテート、*o*-*t*-
ブチルシクロヘキシルアセテート、*p*-*t*-ブチルシクロヘキシルアセテート
、トリシクロデセニルアセテート、ベンジルアセテート、スチラリルアセテ
ート、シンナミルアセテート、ジメチルベンジルカルビニルアセテート、3
-ペンチルトetraヒドロピラン-4-イルアセテート、シトロネリルプロピ
オネート、トリシクロデセニルプロピオネート、アリルシクロヘキシルプロ
ピオネート、エチル2-シクロヘキシルプロピオネート、ベンジルプロピオ
ネート、シトロネリルブチレート、ジメチルベンジルカルビニル*n*-ブチレ
ート、トリシクロデセニルイソブチレート、メチル2-ノネノエート、メチ
ルベンゾエート、ベンジルベンゾエート、メチルシンナメート、メチルサリ
シレート、*n*-ヘキシルサリシレート、シス-3-ヘキセニルサリシレート
、ゲラニルチグレート、シス-3-ヘキセニルチグレート、メチルジャスモ
ネート、メチルジヒドロジャスモネート、メチル-2, 4-ジヒドロキシ-
3, 6-ジメチルベンゾエート、エチルメチルフェニルグリシデート、メチ
ルアントラニレート、フルテート等のエステル類；*n*-オクタナール、*n*-
デカナール、*n*-ドデカナール、2-メチルウンデカナール、10-ウンデ
セナール、シトロネラール、シトラール、ヒドロキシシトロネラール、ジメ
チルトetraヒドロベンズアルデヒド、4(3)-(4-ヒドロキシ-4-メ
チルペンチル)-3-シクロヘキセン-1-カルボアルデヒド、2-シクロ
ヘキシルプロパナール、*p*-*t*-ブチル- α -メチルヒドロシンナミックアル
デヒド、*p*-イソプロピル- α -メチルヒドロシンナミックアルデヒド、
p-エチル- α 、 α -ジメチルヒドロシンナミックアルデヒド、 α -アミル
シンナミックアルデヒド、 α -ヘキシルシンナミックアルデヒド、ピペロナ
ール、 α -メチル-3, 4-メチレンジオキシヒドロシンナミックアルデヒ
ド等のアルデヒド類；メチルヘプテノン、4-メチレン-3, 5, 6, 6-
テトラメチル-2-ヘプタノン、アミルシクロペンタノン、3-メチル-2-
(シス-2-ペンテン-1-イル)-2-シクロペンテン-1-オン、メ

チルシクロペンテノロン、ローズケトン、 γ -メチルヨノン、 α -ヨノン、カルボン、メントン、ショウ脳、ヌートカトン、ベンジルアセトン、アニシルアセトン、メチル β -ナフチルケトン、2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシ-3 (2H)-フラノン、マルトール、7-アセチル-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロ-1, 1, 6, 7-テトラメチルナフタレン、ムスコ、シベトン、シクロペンタデカノン、シクロヘキサデセノン等のケトン類；アセトアルデヒドエチルフェニルプロピルアセタール、シトラールジエチルアセタール、フェニルアセトアルデヒドグリセリンアセタール、エチルアセトアセテートエチレングリコールケタール類のアセタール類及びケタール類；アネトール、 β -ナフチルメチルエーテル、 β -ナフチルエチルエーテル、リモネンオキシド、ローズオキシド、1, 8-シネオール、ラセミ体又は光学活性のドデカヒドロ-3 a, 6, 6, 9 a-テトラメチルナフト [2, 1-b] フラン等のエーテル類；シトロネリルニトリル等のニトリル類； γ -ノナラクトン、 γ -ウンデカラクトン、 σ -デカラクトン、 γ -ジャスモラクトン、クマリン、シクロペンタデカノリド、シクロヘキサデカノリド、アンブレットリド、エチレンブラシレート、11-オキサヘキサデカノリド等のラクトン類；オレンジ、レモン、ベルガモット、マンダリン、ペパーミント、スペアミント、ラベンダー、カモミル、ローズマリー、ユーカリ、セージ、バジル、ローズ、ゼラニウム、ジャスミン、イランイラン、アニス、クローブ、ジンジャー、ナツメグ、カルダモン、セダー、ヒノキ、サンダルウッド、ベチバー、パチョリ、ラブダナム等の天然精油や天然抽出物；合成香料等の他の香料物質等である。

[0020] また、香料組成物は、調合香料素材以外の構成成分として、ポリオキシエチレンラウリル硫酸エーテル等の界面活性剤；ジプロピレングリコール、ジエチルフタレート、エチレングリコール、プロピレングリコール、メチルミリステート、トリエチルシトレート等の溶媒；酸化防止剤；着色剤等も含んでいてもよい。

[0021] 式 (1) で表される本発明のイソ酪酸エステルは、フローラル調、グリー

ン調、フルーティ調などの香気を有することから、従来香料と組み合わせることにより自然なフローラル調、グリーン調、フルーティ調を付与できるため、各種香粧品類、保健衛生材料をはじめとして医薬品、日用雑貨品、食品などへの添加し、香気を付与するに有用である。また、式（１－１）、（１－２）、（１－４）のいずれかで表される本発明のイソ酪酸エステルは、ダマスコン様のフルーティ調、フローラル調、又はウッディ調の香気を有することから、従来香料と組み合わせるなどして、香気を付与するのに有用である。

[0022] 式（１）で表される本発明のイソ酪酸エステルを含有する香料組成物を、香気付与のため、及び配合対象物の香気の改良を行うために添加できるものとしては香粧品類、健康衛生材料、雑貨、飲料、食品、医薬部外品、医薬品等の各種製品を挙げることができ、例えば、香水、コロソネ類等のフレグランス製品；シャンプー、リンス類、ヘアートニック、ヘアークリーム類、ムース、ジェル、ポマード、スプレーその他毛髪用化粧料；化粧水、美容液、クリーム、乳液、パック、ファンデーション、おしろい、口紅、各種メイクアップ類等の肌用化粧料；皿洗い洗剤、洗濯用洗剤、ソフトナー類、消毒用洗剤類、消臭洗剤類、室内芳香剤、ファニチャーケア、ガラスクリーナー、家具クリーナー、床クリーナー、消毒剤、殺虫剤、漂白剤、殺菌剤、忌避剤、その他の各種健康衛生用洗剤類；歯磨、マウスウォッシュ、入浴剤、制汗製品、パーマ液等の医薬部外品；トイレットペーパー、ティッシュペーパー等の雑貨；医薬品等；食品等の香気成分として使用することができる。

[0023] 上記製品中の香料組成物の配合量は特に限定されず、賦香すべき製品の種類、性質及び官能的効果などに応じて、香料組成物の配合量は広い範囲に渡って選択することができる。例えば、０．００００１質量％以上、好ましくは０．０００１質量％以上、更に好ましくは０．００１質量％以上であり、例えば香水等のフレグランスの場合には１００質量％であってもよく、好ましくは８０質量％以下、更に好ましくは６０質量％以下、より更に好ましくは４０質量％以下である。

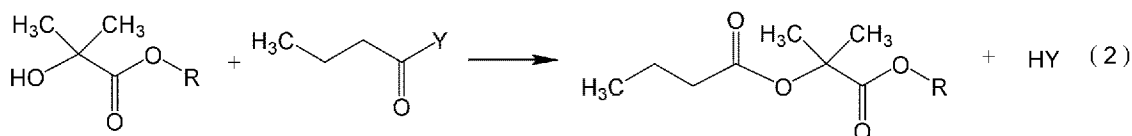
[0024] [本発明のイソ酪酸エステルの製造方法]

式（１）で表される本発明のイソ酪酸エステルの製造方法に特に制限はなく、従来公知の方法から適宜選択して用いればよい。

例えば、 α -ヒドロキシイソ酪酸エステルを触媒の存在下、又は不在下にアシル化剤と反応させることによって α 位の水酸基をアシル化する方法が挙げられる。使用するアシル化剤としては酪酸のようなカルボン酸や、無水酪酸のようなカルボン酸無水物や、ブチリルクロライド、ブチリルブロマイドのようなカルボン酸ハロゲン化物や、エチルケテンのようなケテン化合物などが挙げられる。また、これらの中から選ばれる２つ以上のアシル化剤を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0025] カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸ハロゲン化物を用いた場合の反応式を下記式（２）に示した。

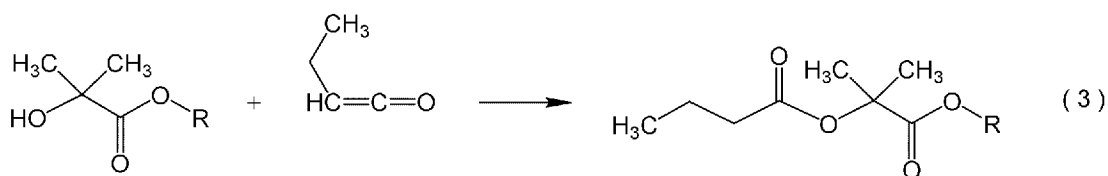
[0026] [化4]



式（２）中、Rは炭素数１～４の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。Yはアシル化剤の種類によって異なり、例えば水酸基、ノルマルブチリルオキシ基、塩素、臭素、ヨウ素などを表す。

[0027] ケテン化合物を用いた場合の反応式を下記式（３）に示した。

[0028] [化5]

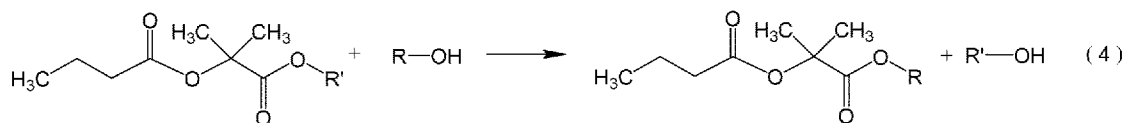


式（３）中、Rは炭素数１～４の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。

[0029] また、別種の α -ノルマルブチリルオキシイソ酪酸エステルとアルコールを触媒の存在下にエステル交換反応させることによって、目的の α -ノルマルブチリルオキシイソ酪酸エステルを製造することができる。この反応の反

応式を下記式（４）に示した。

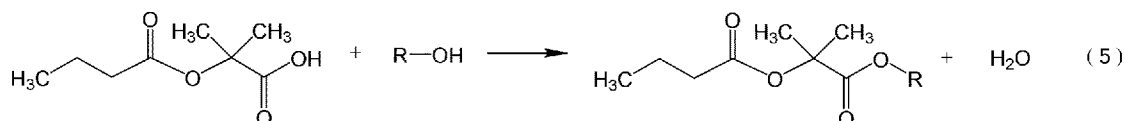
[0030] [化6]



式（４）中、Rは炭素数１～４の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R'はRと異なるアルキル基であれば特に制限はない。

[0031] 同様に α -ノルマルブチリルオキシイソ酪酸とアルコールを触媒の存在下にエステル化反応させることによって、目的の α -ノルマルブチリルオキシイソ酪酸エステルを製造することができる。この反応の反応式を下記式（５）に示した。

[0032] [化7]



式（５）中、Rは炭素数１～４の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。

[0033] これらの反応に用いられる触媒や反応方式、反応条件、及び反応装置などについても、従来公知な触媒、反応方法、反応条件、及び反応装置を用いることができ、特に制限はない。また、得られた式（１）の化合物を精製する方法についても、従来公知な精製方法を採用することができ、何ら制限はない。

実施例

[0034] 以下に、実施例を以って本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0035] 反応成績の評価は下記の式によって評価した。

$$\text{反応収率 (\%)} = \left[\frac{\text{(反応液中の生成エステルのモル数)}}{\text{(仕込液中の原料エステルのモル数)}} \right] \times 100\%$$

[0036] <ガスクロマトグラフィー分析（GC分析）>

装置：GC-2010（（株）島津製作所製、製品名）

検出器：FID

カラム：DB-1（J&W製キャピラリーカラム、製品名）（0.25 mm ϕ $\times$ 60 m $\times$ 0.25 μ m）

[0037] <NMRスペクトル分析>

エステルの同定は ^1H -NMR測定及び ^{13}C -NMR測定によって行った。測定条件を下記に示す。

装置：ECA500（日本電子（株）製、製品名）

[^1H -NMR]

核種： ^1H

測定周波数：500 MHz

測定試料：5% CDCl_3 溶液

[^{13}C -NMR]

核種： ^{13}C

測定周波数：125 MHz

測定試料：5% CDCl_3 溶液

[0038] <ガスクロマトグラフィー質量分析（GC-MS分析）>

化合物の同定は、GC-MS測定（化学イオン化法 [CI^+]、高分解能質量分析 [ミリマス]）により分子量を特定することによっても行った。測定条件を下記に示す。

GC装置：Agilent 7890A（アジレント社製、商品名）

GC測定条件

カラム：DB-1（J&W製キャピラリーカラム、製品名）（0.25 mm ϕ $\times$ 30 m $\times$ 0.25 μ m）

MS装置：JMS-T100GC V（日本電子（株）製、製品名）

MS測定条件 化学イオン化法

検出器条件：200 eV, 300 μ A

試薬ガス：イソブタン

化学イオン化法によりプロトン化された状態で検出されたフラグメントのExact.Mass値と、それによって帰属された化学組成式を記載した。

[0039] <クロマトグラフ法による生成物単離>

クロマトグラフ法による生成物単離には下記の材料を使用した。

充填剤：ワコーゲルC-200（和光純薬工業（株）製、商品名）

展開溶媒：酢酸エチルーヘキサン

[0040] <実施例1： α -ノルマルブチリルオキシイソ酪酸メチルの合成>

冷却管、攪拌装置を備えた200mLガラス製丸底フラスコに α -ヒドロキシイソ酪酸メチル（三菱ガス化学（株）製）20.0g、無水酪酸（和光純薬工業（株）製）29.4g、ピリジン（和光純薬工業（株）製）13.6g、4-ジメチルアミノピリジン（和光純薬工業（株）製）2.1gを充填し、室温～40℃で24時間攪拌を行い、反応させた。反応液のGC分析から無水酪酸との反応により α -ヒドロキシイソ酪酸メチルが完全に消費され、下記式（7）の反応により α -ノルマルブチリルオキシイソ酪酸メチルが反応収率93%で得られたことを確認した。その後、10%炭酸水素ナトリウム水溶液で3回、飽和塩化ナトリウム水溶液で2回の洗浄操作を行い、硫酸マグネシウムで乾燥した。その後にカラムクロマトグラフによって α -ノルマルブチリルオキシイソ酪酸メチル21.2g（GC分析による純度（以下、GC純度ともいう。）：>99.9%）を得た。生成物のNMRスペクトル分析及びGC-MS分析の結果を下に示した。

[0041] [α -ノルマルブチリルオキシイソ酪酸メチル]

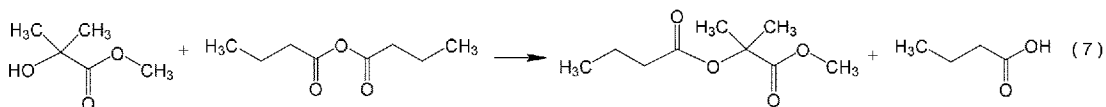
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.96 (3H, t, J = 7.5Hz), 1.55 (6H, s), 1.65 (2H, sext, J = 7.5Hz), 2.29 (2H, t, J = 7.5Hz), 3.72 (3H, s)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 13.46, 18.34, 24.59, 36.14, 52.27, 77.83, 172.65, 173.19

Exact.Mass 189.11383($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$, 親ピーク), 157.08676($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$)

[0042]

[化8]

[0043] <参考例1： α -ヒドロキシイソ酪酸エチルの合成>

蒸留管を備えた300mlガラス製フラスコに α -ヒドロキシイソ酪酸メチル（三菱ガス化学（株）製）56.7g、エタノール（和光純薬工業（株）製）33.2g、チタンテトラエトキシド（和光純薬工業（株）製）0.92gを充填した。常圧下で加熱還流しながらエステル交換反応を行い、生成するメタノールを系外に抜き出しながら96時間反応を行った。その結果、反応収率97%で α -ヒドロキシイソ酪酸エチルが得られた。反応系に加水して触媒を失活させた後に減圧蒸留を行い、71mmHg、77℃の留分として α -ヒドロキシイソ酪酸エチル46.9g（GC純度：99.6%）を得た。

[0044] <参考例2～5：各種 α -ヒドロキシイソ酪酸エステルの合成>

参考例1と同様の反応装置を用い、適量の α -ヒドロキシイソ酪酸メチル（三菱ガス化学（株）製）と各種アルコール（ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、イソブタノール）をチタンテトラアルコキシド及び／又はナトリウムアルコキシドのような適当な触媒の存在下、場合によってはヘキサン、トルエンのような溶媒共存下で、加熱しながら適当な反応条件下でエステル交換反応させた。反応によって生成するメタノールを反応条件下で蒸留又は反応溶媒との共沸によって系外へ抽出しながらエステル交換反応を完結し、参考例1と同様の分離操作を行い、以下の α -ヒドロキシイソ酪酸エステルをそれぞれ得た。得られたイソ酪酸エステルのGC純度を併記した。

α -ヒドロキシイソ酪酸ノルマルプロピル（GC純度：99.8%）

α -ヒドロキシイソ酪酸イソプロピル（GC純度：99.6%）

α -ヒドロキシイソ酪酸ノルマルブチル（GC純度：99.9%）

α -ヒドロキシイソ酪酸イソブチル（GC純度：99.6%）

[0045] <実施例2： α -ノルマルブチリルオキシイソ酪酸エチルの合成>

実施例1と同様の反応装置を用い、参考例1で調製した α -ヒドロキシイソ酪酸エチル、無水酪酸（和光純薬工業（株）製）、ピリジン（和光純薬工業（株）製）、4-ジメチルアミノピリジン（和光純薬工業（株）製）を適量用いて反応を行った。実施例1と同様に操作して、 α -ノルマルブチリルオキシイソ酪酸エチル（GC純度：99.83%）を得た。生成物のNMRスペクトル分析及びGC-MS分析の結果を下に示した。

[0046] [α -ノルマルブチリルオキシイソ酪酸エチル]

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.96 (3H, t, J = 7.5Hz), 1.25 (3H, t, J = 7.0Hz), 1.54 (6H, s), 1.65 (2H, sext, J = 7.5Hz), 2.29 (2H, t, J = 7.5Hz), 4.18 (2H, q, J = 7.0Hz)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 13.51, 13.99, 18.37, 24.56, 36.17, 61.15, 77.90, 172.56, 172.67

Exact. Mass 203.13157($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$, 親ピーク), 157.08746($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$)

[0047] <実施例3～6： α -ノルマルブチリルオキシイソ酪酸エステルの合成>

実施例2と同様の反応装置を用い、参考例2～5で調製した α -ヒドロキシイソ酪酸エステル、無水酪酸（和光純薬工業（株）製）、ピリジン（和光純薬工業（株）製）、4-ジメチルアミノピリジン（和光純薬工業（株）製）を適量用いて反応を行った。実施例1と同様に操作して、カラムクロマトグラフにより下記の α -ノルマルブチリルオキシイソ酪酸エステル類をそれぞれ得た。得られたエステルのGC純度、NMRスペクトル分析及びGC-MS分析の結果を併記した。

[0048] [実施例3： α -ノルマルブチリルオキシイソ酪酸ノルマルプロピル]

GC純度：99.81%

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.94 (3H, t, J = 7.5Hz), 0.96 (3H, t, J = 7.5Hz), 1.55 (6H, s), 1.61-1.69 (4H, m), 2.29 (2H, t, J = 7.5Hz), 4.08 (2H, t, J = 6.5Hz)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 10.29, 13.53, 18.34, 21.82, 24.

62, 36.18, 66.76, 77.96, 172.56, 172.75

Exact.Mass 217.14467(C₁₁H₂₀O₄, 親ピーク), 157.08749(C₈H₁₂O₃)

[0049] [実施例4 : α -ノルマルブチリルオキシイソ酪酸イソプロピル]

GC純度 : 99.96%

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 0.97 (3H, t, J = 7.5Hz), 1.22 (6H, d, J = 6.5Hz), 1.53 (6H, s), 1.65 (2H, sext, J = 7.5Hz), 2.28 (2H, t, J = 7.5Hz), 5.03 (1H, sep, J = 6.5Hz)

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 13.59, 18.42, 21.55, 24.53, 36.22, 68.57, 77.98, 172.15, 172.48

Exact.Mass 217.14709(C₁₁H₂₀O₄, 親ピーク), 175.09776(C₈H₁₄O₄)

[0050] [実施例5 : α -ノルマルブチリルオキシイソ酪酸ノルマルブチル]

GC純度 : 99.91%

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 0.93 (3H, t, J = 7.5Hz), 0.96 (3H, t, J = 7.5Hz), 1.37 (2H, sext, J = 7.5Hz), 1.54 (6H, s), 1.58-1.69 (4H, m), 2.28 (2H, t, J = 7.5Hz), 4.12 (2H, t, J = 6.5Hz)

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 13.54, 13.65, 18.35, 19.04, 24.61, 30.45, 36.19, 65.05, 77.96, 172.56, 172.77

Exact.Mass 231.16103(C₁₂H₂₂O₄, 親ピーク), 157.08815(C₈H₁₂O₃)

[0051] [実施例6 : α -ノルマルブチリルオキシイソ酪酸イソブチル]

GC純度 : 99.62%

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 0.93 (6H, d, J = 6.5Hz), 0.96 (3H, t, J = 7.5Hz), 1.56 (6H, s), 1.65 (2H, sext, J = 7.5Hz), 1.94 (1H, m), 2.29 (2H, t, J = 7.5Hz), 3.90 (2H, d, J = 6.5Hz)

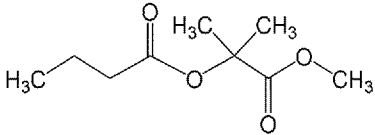
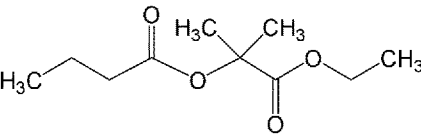
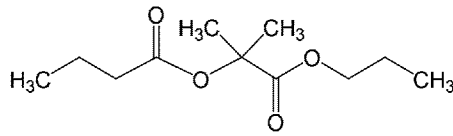
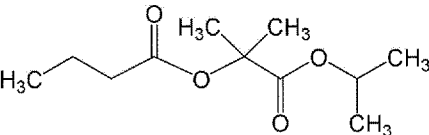
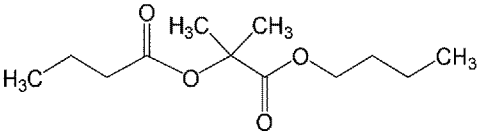
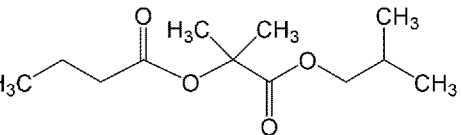
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 13.57, 18.33, 19.00, 24.66, 27.65, 36.20, 71.24, 78.01, 172.56, 172.72

Exact.Mass 231.16303($C_{12}H_{22}O_4$, 親ピーク), 157.08976($C_8H_{12}O_3$)

[0052] 上記の方法によって得た各種 α -ノルマルブチリルオキシイソ酪酸エステルにつき、調香師により香気評価を行った結果を表1に示した。

[0053] [表1]

表 1

実施例	構造式	香気評価
1		ローズ様フローラル (ダマスコン様) スパイシー フルーティ
2		ローズ様フローラル (ダマスコン様) スパイシー ココナッツ様フルーティ ミント様グリーン
3		ローズ様フローラル スパイシー ミント様グリーン ココナッツ様フルーティ
4		ローズ様フローラル (ダマスコン様) フルーティ ミント様グリーン
5		バナナ様フルーティ グリーン ココナッツ様フルーティ
6		バナナ様フルーティ ミント様グリーン ココナッツ様フルーティ

[0054] <香料材料の生分解性評価>

化合物の生分解性の評価方法の一つにOECDテストガイドライン301Cがあり、化合物と好気性微生物の共存する水溶液中における生化学的酸素要求量と実際の酸素消費速度から化合物の生分解性の良否を判断することができる。

この試験方法に準じた化合物の生分解する確率を、被験物質の化学構造か

ら容易、かつ、精度よく推算する方法として「B i o w i n 5」、「B i o w i n 6」という計算ソフトウェアが知られている。

該ソフトウェアはアメリカ合衆国環境保護庁 (United States Environmental Protection Agency, EPA) が化学物質の環境への影響を評価する目的で作成した「The Estimations Programs Interface for Windows version 4.1」という計算ソフトウェアのモジュールの1つとして公共に配布されており、Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS) の化合物分類やアメリカ合衆国環境保護庁の新規化学物質審査において利用されている。このソフトウェアを用いて、既存の香料材料と本発明の化合物の生分解性の違いを評価した。

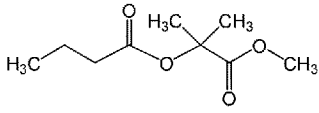
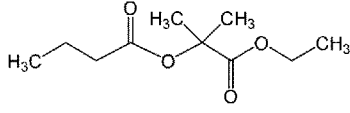
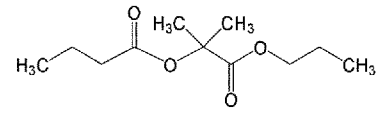
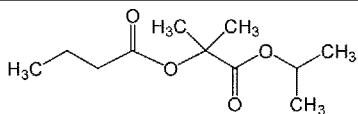
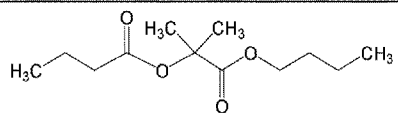
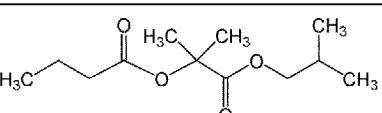
[0055] 本発明の化合物に類似する既存の香料材料の代表例として、フローラルの香調を持つ (E) - α - ダマスコン、(E) - β - ダマセノンを選択し、本発明の化合物と共に評価を行った。ソフトウェアへの入力に用いた SMILES 式と「B i o w i n 5 (線形予測モデル)」、「B i o w i n 6 (非線形予測モデル)」による良分解性の確率の出力結果を表2～表3に示した。結果の数字は大きい程、良分解性を示し、0.5以上で良分解性(表中、記号“A”)、0.5未満で難分解性(表中、記号“B”)と判定される。

表2～表3から類似する既存の香料材料である (E) - α - ダマスコン、(E) - β - ダマセノンに対して、本発明の化合物は良好な生分解性が期待できる結果が得られた。本発明の化合物は香料として環境に放出された後に容易に生分解することにより、より環境への負荷が少ない傾向を示した。

[0056]

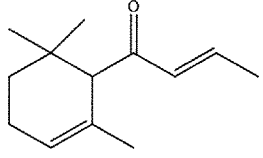
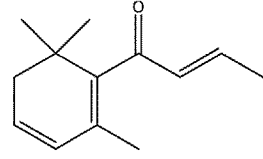
[表2]

表 2

実施例	構造式	SMILES	Biowin5		Biowin6	
			分解 確率	判定	分解 確率	判定
1		<chem>COC(C(C)(C)OC(=O)CCC)=O=O</chem>	1.008	A	0.965	A
2		<chem>CC(C(=O)OCC)(C)OC(=O)CCC=O</chem>	1.015	A	0.966	A
3		<chem>CC(C(=O)OCCC)(C)OC(=O)CCC=O</chem>	1.023	A	0.967	A
4		<chem>CC(C(=O)OC(C)C)(C)OC(=O)CCC=O</chem>	0.874	A	0.919	A
5		<chem>CC(C(=O)OCCCC)(C)OC(=O)CCC=O</chem>	1.031	A	0.968	A
6		<chem>CC(C(=O)OCC(C)C)(C)OC(=O)CCC=O</chem>	0.882	A	0.921	A

[0057] [表3]

表 3

比較例	構造式	SMILES	Biowin5		Biowin6	
			分解 確率	判定	分解 確率	判定
1	 ((E)-alpha-damascone)	<chem>CC1(C)C(C/C=C/C=O)C(C)=CC1</chem>	0.398	B	0.216	B
2	 ((E)-beta-damascenone)	<chem>CC1(C)C(C/C=C/C=O)=C(C)C=C1</chem>	0.378	B	0.213	B

[0058] <実施例 7 : L I L Y B O U Q U E T タイプの香料組成物>

表 4 に示す組成を持つ香料組成物 95.0 質量部に、実施例 4 で得られた

α -ノルマルブチリルオキシイソ酪酸イソプロピル 5.0 質量部を加えた香料組成物を調合した。

調香師による香気評価により、表 4 に記載した組成を持つ香料組成物に実施例 4 の α -ノルマルブチリルオキシイソ酪酸イソプロピルを添加することにより、ローズ様フローラルさとフルーティさが加わり、華やかな甘さと広がりのあるフローラル感が得られた。その結果、ローズ様フローラルな甘さとフルーティさが付与された、よりナチュラルな品のよいフレグラントなミューゲ調香気の香料組成物が得られた。

この香料組成物の香気はシャンプー、化粧水、スクင်クリーム、乳液、ソフトナー、石鹸などへの賦香に適すると思われる。

[0059] [表4]

表 4

配合成分	質量部
HYDROXY CITRONELLAL	10.0
JASMIN BASE A-15363/FC (Yamamoto Perfumery)	7.0
ISO E SUPER (IFF)	8.0
AMBRETTOLIDE (IFF)	0.8
BENZYL ACETATE	1.0
BENZYL PROPIONATE	0.6
CITRONELLA OIL	0.1
CITRONELLOL	8.0
CYCLAMEN ALDEHYDE	0.7
GALAXOLIDE 50BB (IFF)	4.5
GERANIOL	6.5
HEXYL CINNAMIC ALDEHYDE	1.5
INDOFLOR CRYSTAL (Symrise)	0.5
LILY ALDEHYDE	20.0
LINALOOL	2.5
HEDION (Firmenich)	10.0
NEROL	3.0
phenyl acetaldehyde dimethyl acetal	0.3
Phenylethyl alcohol	10.0
計	95.0

産業上の利用可能性

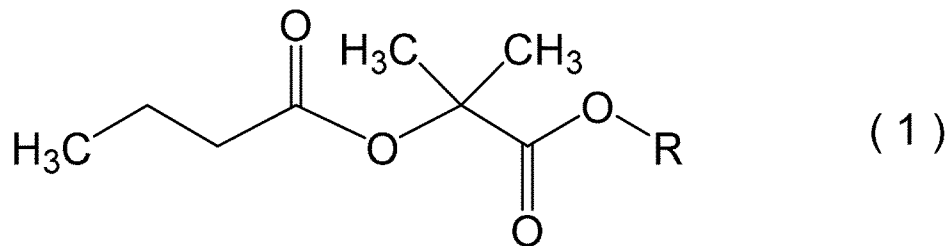
[0060] 本発明の α 位にノルマルブチリルオキシ基を有するイソ酪酸エステル化合物は、優れた香気を有し、それ自体を香料として使用することが期待されると共に、該化合物を調合香料素材として使用することにより、香気性に優れた香料組成物が得られ、各種製品に配合することにより、所望の賦香性を発揮するものである。

更に、実施例で得られた化合物は、いずれも優れた生分解性を有し、環境への負荷が低いものであり、使用に適するものであることが示された。

請求の範囲

[請求項1] 式(1)で表される化合物。

[化1]



(式(1)中、Rは炭素数1～4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。)

[請求項2] 式(1)中、Rがメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、及びイソブチル基よりなる群から選択される、請求項1に記載の化合物。

[請求項3] 式(1)中、Rがメチル基である、請求項1又は2に記載の化合物。

[請求項4] 式(1)中、Rがエチル基である、請求項1又は2に記載の化合物。

[請求項5] 式(1)中、Rがノルマルプロピル基である、請求項1又は2に記載の化合物。

[請求項6] 式(1)中、Rがイソプロピル基である、請求項1又は2に記載の化合物。

[請求項7] 式(1)中、Rがノルマルブチル基である、請求項1又は2に記載の化合物。

[請求項8] 式(1)中、Rがイソブチル基である、請求項1又は2に記載の化合物。

[請求項9] 請求項1～8のいずれかに記載の化合物を有効成分として含有する香料組成物。

[請求項10] 請求項1～8のいずれかに記載の化合物の香料としての使用。

[請求項11] 請求項3、4、及び6のいずれかに記載の化合物がダマスコン様の

フルーティ調、フローラル調、又はウッディ調の香りを付与する、請求項 10 に記載の使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006278

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 69/67(2006.01)i; C11B 9/00(2006.01)i; A61Q 13/00(2006.01)i; C11D 3/50(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; A61K 8/37(2006.01)i
 FI: C07C69/67 CSP; C11B9/00 S; C11D3/50; A61K8/37; A61Q13/00 101;
 C07B61/00 300

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)

C07C69/67; C11B9/00; A61Q13/00; C11D3/50; C07B61/00; A61K8/37

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RUECHARDT, C. et al., "Zur ambivalenten reaktivitaet von α -acyloxy-carbonsaeurechloriden", Chem. Ber., 1975, vol. 108, no. 10, pp. 3224-3242, abstract, acyl induction holiday 3, tables 1-6	1-11
A	JP 2011-524437 A (FIRMENICH SA) 01.09.2011 (2011-09-01) claims, paragraphs [0018]-[0019], examples 1-3	1-11
A	US 3368943 A (GILBERT H. A.) 13.02.1968 (1968-02-13) claims, examples II-III	1-11
P, A	WO 2020/004466 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 02.01.2020 (2020-01-02) entire text, all drawings	1-11
P, A	WO 2020/004464 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 02.01.2020 (2020-01-02) entire text, all drawings	1-11
P, A	WO 2020/004465 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 02.01.2020 (2020-01-02) entire text, all drawings	1-11



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

"I" 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
 15 April 2020 (15.04.2020)

Date of mailing of the international search report
 12 May 2020 (12.05.2020)

Name and mailing address of the ISA/
 Japan Patent Office
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application no.

PCT/JP2020/006278

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2011-524437 A	01 Sep. 2011	US 2011/0097291 A1 claims, paragraphs [0018]-[0019], examples 1-3 EP 2288589 A1 CN 102046587 A	
US 3368943 A	13 Feb. 1968	(Family: none)	
WO 2020/004466 A1	02 Jan. 2020	(Family: none)	
WO 2020/004464 A1	02 Jan. 2020	(Family: none)	
WO 2020/004465 A1	02 Jan. 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 69/67(2006.01)i; C11B 9/00(2006.01)i; A61Q 13/00(2006.01)i; C11D 3/50(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; A61K 8/37(2006.01)i FI: C07C69/67 CSP; C11B9/00 S; C11D3/50; A61K8/37; A61Q13/00 101; C07B61/00 300		
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（IPC）） C07C69/67; C11B9/00; A61Q13/00; C11D3/50; C07B61/00; A61K8/37		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	RUECHARDT, C. et al., Zur ambivalenten reaktivitaet von α -acyloxycarbonsaeurechloriden, Chem. Ber., 1975, Vol.108, No.10, pp.3224-3242 要約, アシル誘導体 3, 表 1 ~ 6	1-11
A	JP 2011-524437 A (ファイルメニツヒ ソシエテ アノニム) 01.09.2011 (2011-09-01) 特許請求の範囲、段落[0018]-[0019]、例 1-3	1-11
A	US 3368943 A (GILBERT, H. A.) 13.02.1968 (1968-02-13) 特許請求の範囲、実施例II-III	1-11
P, A	WO 2020/004466 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 02.01.2020 (2020-01-02) 全文、全図	1-11
P, A	WO 2020/004464 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 02.01.2020 (2020-01-02) 全文、全図	1-11
P, A	WO 2020/004465 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 02.01.2020 (2020-01-02) 全文、全図	1-11
☐ 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抵触するものではなく、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 15.04.2020		国際調査報告の発送日 12.05.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		権限のある職員（特許庁審査官） 高森 ひとみ 4H 1778 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/006278

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2011-524437	A	01.09.2011	US 2011/0097291 A1 特許請求の範囲、段落 [0018]-[0019]、例 1-3 EP 2288589 A1 CN 102046587 A	
US	3368943	A	13.02.1968	(ファミリーなし)	
WO	2020/004466	A1	02.01.2020	(ファミリーなし)	
WO	2020/004464	A1	02.01.2020	(ファミリーなし)	
WO	2020/004465	A1	02.01.2020	(ファミリーなし)	