

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年11月30日 (30.11.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/126633 A1

- (51) 国際特許分類:
C07H 3/02 (2006.01) C07H 3/04 (2006.01)
C07H 1/00 (2006.01) C07H 17/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/310448
- (22) 国際出願日: 2006年5月25日 (25.05.2006)
- (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2005-153901 2005年5月26日 (26.05.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人帯広畜産大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION OBIHIRO UNIVERSITY OF AGRICULTURE AND VETERINARY MEDICINE) [JP/JP]; 〒0808555 北海道帯広市稲田町西2線1番地 Hokkaido (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 寛 (SUZUKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒0800023 北海道帯広市西13条南39丁目6-14 リッツアハイム稲田2-C Hokkaido (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: DEACYLATION

(54) 発明の名称: 脱アシル化反応

(57) Abstract: A process for the production of an organic compound having one or more free hydroxyl and/or thiol groups by subjecting an organic compound whose hydroxyl and/or thiol groups are at least partially acylated (hereinafter referred to as "an acylated organic compound") to deacylation, wherein the deacylation is conducted by bringing the acylated organic compound into contact with a basic ion-exchange resin. The invention provides a process of deacylation which is applicable even to pH-sensitive compounds, compounds little extractible with an organic solvent because of their high water solubility, and compounds little separable from inorganic salts and which permits easy and simple deacylation without neutralization.

(57) 要約: 少なくとも一部の水酸基および/またはチオール基がアシル化された有機化合物(以下、アシル化有機化合物という)の前記アシル基を脱離して、前記アシル化された水酸基および/またはチオール基が、無置換の水酸基および/またはチオール基である有機化合物を製造する方法であって、前記アシル基の脱離を、前記アシル化有機化合物を塩基性イオン交換樹脂と接触させることで行う、前記方法。pHに敏感な化合物、水溶性が高く有機溶媒で抽出することが困難な化合物、及び無機塩と分離が困難な化合物にも適用可能な、中和処理の必要がなく、簡単に脱アシル化できる方法を提供する。

WO 2006/126633 A1

明 細 書

脱アシル化反応

技術分野

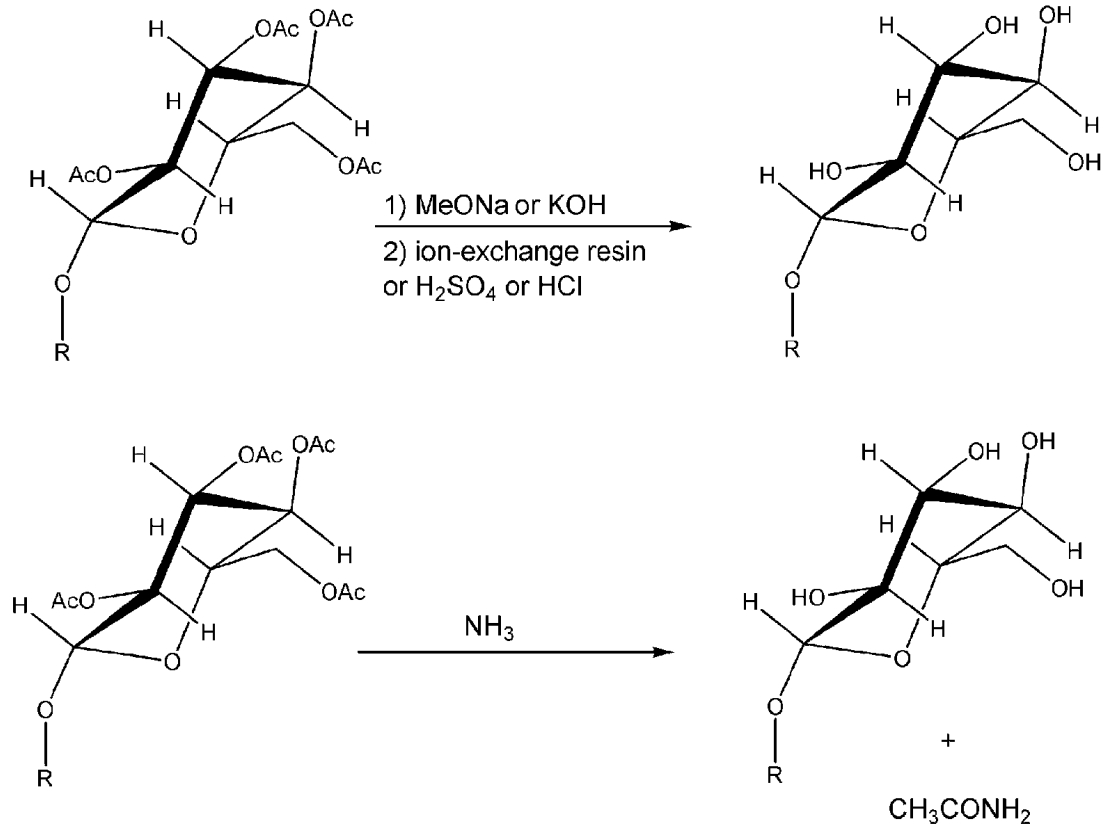
[0001] 本発明は、簡便な脱アシル化反応を用いて、水酸基および／またはチオール基がアシル化された有機化合物から、アシル基を脱離して有機化合物を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] アシル基は、アルコール及びチオール類の保護基として広く利用されている。脱アシル化は、塩基を使用して行われ、多くの場合、塩基の使用後、酸によって中和しなければならない(T. W. Greene and P. G. M. Wuts, PROTECTING GROUPS IN ORGANIC SYNTHESIS Second Edition, JOHN WILEY and SONS INC., (1990)、非特許文献1)。中和は多大な労力を必要とし、多量の無機塩が生成する。また、pHに敏感な化合物、水溶性が高く有機溶媒で抽出することが困難な化合物、及び無機塩と分離が困難な化合物にとっては、上記塩基を使用するの脱アシル化には、解決すべき問題が多い。

[0003] 例えば、糖関連化合物の合成において、水酸基の保護基としてアセチル基を用いた場合、その脱保護、即ち脱アセチル化は、従来はMeONaやKOH等の強塩基を用いるか、アンモニアガスを反応系中に流すことが、一般的に行われている。

[0004] [化1]



[0005] しかるに、上記従来の方法は、前者の場合、アルカリを無機酸又はカチオン性イオン交換樹脂で中和する時に、pHに非常に気をつけなければならず、更に生成する塩と生成物の分離が困難な場合がある。また、後者は生成するアセトアミドと生成物の分離に問題がある。いずれも反応時間は短い、後処理に時間がかかるという問題があった。

[0006] そこで、本発明の目的は、pHに敏感な化合物、水溶性が高く有機溶媒で抽出することが困難な化合物、及び無機塩と分離が困難な化合物にも適用可能な、中和処理の必要がなく、簡便に脱アシル化できる方法を提供することにある。

発明の開示

[0007] 本発明者は、塩基性イオン交換樹脂を用いることで、脱アシル化と同時に、中和及び樹脂をろ別するだけで生成物の分離を行うことが可能であることを見いだして、本発明を完成させた。

[0008] 本発明は以下の通りである。

[1]少なくとも一部の水酸基および／またはチオール基がアシル化された有機化合物

(以下、アシル化有機化合物という)の前記アシル基を脱離して、前記アシル化された水酸基および／またはチオール基が、無置換の水酸基および／またはチオール基である有機化合物を製造する方法であって、

前記アシル基の脱離を、前記アシル化有機化合物を塩基性イオン交換樹脂と接触させることで行う、前記方法。

[2]前記アシル化有機化合物が、少なくとも一部の水酸基および／またはチオール基がアシル化された糖関連化合物、または、少なくとも一部の水酸基および／またはチオール基がアシル化された、置換若しくは無置換の直鎖または分岐アルキル、置換若しくは無置換のアルケン、置換若しくは無置換のアルキン、置換若しくは無置換のフェニル、置換若しくは無置換の複素芳香族、または置換若しくは無置換の複素脂肪族である[1]に記載の方法。

[3] 前記アシル化有機化合物が、少なくとも一部の水酸基および／またはチオール基がアシル化された糖関連化合物である請求項1に記載の方法。

[4]前記アシル基が、アセチル基、ベンゾイル基、ピバロイル基、クロロアセチル基、ジクロロアセチル基、トリクロロアセチル基、チオアセチル基、およびチオベンゾイル基から成る群から選ばれる少なくとも1種である[1]～[3]のいずれかに記載の方法。

[5]前記アシル基が、アセチル基、クロロアセチル基、ジクロロアセチル基、トリクロロアセチル基、およびチオアセチル基から成る群から選ばれる少なくとも1種である[1]～[3]のいずれかに記載の方法。

[6]前記塩基性イオン交換樹脂が、強塩基性型または弱塩基性型である[1]～[5]のいずれかに記載の方法。

[7]前記塩基性イオン交換樹脂が、強塩基性型または弱塩基性型である[1]～[5]のいずれかに記載の方法。

[8]アシル化有機化合物と塩基性イオン交換樹脂との接触を溶媒の存在下で行う[1]～[7]いずれかに記載の方法。

[9]前記溶媒がアルコール若しくは水またはそれらの混合物である[8]に記載の方法。

[10]前記アルコールがメタノールである[9]に記載の方法。

[0009] 本発明の方法では、例えば、メタノール中、基質と基質の1.5倍重量のイオン交換

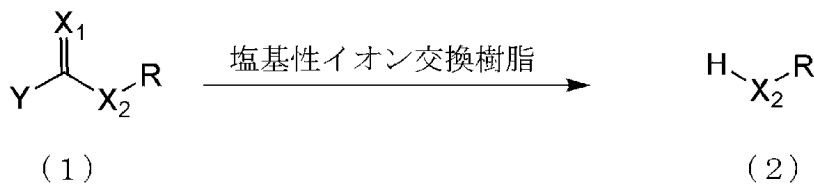
樹脂を室温下に30分攪拌し、メタノールに不溶の樹脂をろ別して、母液を濃縮するだけでほぼ定量的に目的物が得られる。また、後処理でpHを気にする必要がなく、例えば、ピリジン性の窒素を持った化合物の合成の場合、特に非常に有効である。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明は、少なくとも一部の水酸基および／またはチオール基がアシル化された有機化合物(アシル化有機化合物という)の前記アシル基を脱離して、前記アシル化された水酸基が、無置換の水酸基および／またはチオール基である有機化合物を製造する方法である。本発明は、前記アシル基の脱離を、前記アシル化有機化合物を塩基性イオン交換樹脂と接触させることで行うことを特徴とする。

[0011] 本発明の方法で用いるアシル基の脱離、原料となるアシル化有機化合物および生成物である有機化合物について、以下の反応式に示す。

[0012] [化2]



[0013] 本発明の方法における原料化合物であるアシル化有機化合物(1)は、少なくとも一部の水酸基および／またはチオール基がアシル化された有機化合物である。式(1)において、Rは、例えば、糖、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{15}$ の直鎖アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{15}$ の分枝アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{15}$ のハロアルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{15}$ のアルケン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{15}$ のアルキン、フェニル、複素芳香族および複素脂肪族を挙げることができる。但し、アシル基を有する有機化合物であれば、本発明の製造方法に用いることができる。前記アルキル、ハロアルキル、アルケン、アルキン、フェニル、複素芳香族、複素脂肪族は、無置換であっても、置換基を有しても良い。置換基としては、例えば、アルコキシ基、チオアルコキシ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、ハロゲン基、シリル基等を挙げることができる。但し、これらに限定されない。尚、本明細書において、複素脂肪族は、環式の複素脂肪族並びに直鎖および分岐の複素脂肪族を含む。

[0014] Rが糖であるアシル化有機化合物が、糖関連化合物である。糖としては、例えば、グ

ルコース、ガラクトース、マンノース、イドース、タロース、アルトロース等の単糖、それらの還元糖、シアル酸等のアミノ糖、前記の組み合わせによる糖鎖、それら糖類の $C_1 \sim C_{15}$ の直鎖アルキル、 $C_1 \sim C_{15}$ の分枝アルキル、 $C_1 \sim C_{15}$ のハロアルキル、 $C_1 \sim C_{15}$ のアルケン、 $C_1 \sim C_{15}$ のアルキン、フェニル、アリール、複素芳香族、複素脂肪族、アミノ酸、ペプチド、ポリペプチド誘導体を挙げるができる。

- [0015] 式(1)において、 X_1 及び X_2 は、独立に、酸素または硫黄原子である。
- [0016] 式(1)において、Yは、 $C_1 \sim C_{15}$ の直鎖アルキル、 $C_1 \sim C_{15}$ の分枝アルキル、 $C_1 \sim C_{15}$ のハロアルキル、 $C_1 \sim C_{15}$ のアルケン、 $C_1 \sim C_{15}$ のアルキン、フェニル、および複素芳香族を挙げるができる。前記アルキル、ハロアルキル、アルケン、アルキン、フェニル、複素芳香族、複素脂肪族は、無置換であっても、置換基を有しても良い。アルキル等の例は、Rと同様である。
- [0017] 前記アシル基は、より具体的には、アセチル基、ベンゾイル基、ピバロイル基、クロロアセチル基、ジクロロアセチル基、トリクロロアセチル基、チオアセチル基、チオベンゾイル基等を挙げるができる。
- [0018] 式(2)において、Rおよび X_2 は、式(1)におけると同様である。
- [0019] 塩基性イオン交換樹脂は、ポリスチレン等の高分子化合物にアンモニウム塩等の陰イオン交換基が担持されており、アルカリ水溶液中で対イオンを水酸化物イオンにすると、塩基性を示す樹脂である。OH型の陰イオン交換樹脂は水に溶けない固体粒状のアルカリであると言える。代表的なイオン交換樹脂はスチレン系のイオン交換樹脂であるが、本発明で用いるイオン交換樹脂は、スチレン系のイオン交換樹脂に限定されない。
- [0020] イオン交換樹脂は、一般にそれが酸性基を持つか塩基性基を持つかによって陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂とに分けられ、さらに、陰イオン交換樹脂は、強塩基性型と弱塩基性型に分けられる。また、強塩基性イオン交換樹脂は、さらにI型(II型よりも塩基度がやや高い)とII型に分けられ、I型を最強塩基性陰イオン交換樹脂とすることがある。本発明では、いずれの塩基性イオン交換樹脂も用いることができ、ここでの塩基性イオン交換樹脂には、強塩基性型と弱塩基性型のいずれも包含する。但し、室温程度の穏やかな反応条件で、脱アシル化反応を円滑に進行させるという

観点から、水酸化物イオンをより容易に遊離する強塩基性型のイオン交換樹脂であることが好ましい。強塩基性陰イオン交換樹脂(I型)の交換基は、例えば、 $R-N(CH_3)^+$ (固定イオン) + OH^- (対立イオン)である。

- [0021] イオン交換樹脂の対イオンが水酸化物イオン以外のアニオンであっても、金属水酸化物によって、対イオン交換して、本発明の方法に適用することができる。
- [0022] 本発明の方法に用いる塩基性イオン交換樹脂は、樹脂及びそれらの反応残渣が、反応溶媒に不溶な物であれば良く、その形状は、球状細粒、膜状、繊維などであることができる。扱いが容易であるという観点からは球状細粒であることが好ましい。
- [0023] 塩基性イオン交換樹脂の例としては、例えば、Amberlite IRA-67、Amberlite IRA-410、Amberlite IRA-900、Amberlite IRA-743、Amberlyst A-21、Amberlyst A-26(OH)、DOWEX 1X2-100、DOWEX 1X2-200、DOWEX 1X2-400、DOWEX 1X4-50、DOWEX 1X4-100、DOWEX 1X8-100、DOWEX 1X8-200、DOWEX 1X8-400、DOWEX 21K Cl、DOWEX 2X8-100、DOWEX 2X8-200、DOWEX 22-Cl、DOWEX MARATHON A、DOWEX MARATHON A2、DOWEX 550A OH、DOWEX 66、DOWEX MARATHON WBA、DOWEX WGR-2、Dulite A-7等を挙げるができる。
- [0024] 本発明の脱アシル化反応は、溶媒の存在下で行うことが適当である。溶媒としては、例えば、水、アルコール(例えば、メタノール、エタノール等)等の極性溶媒が望ましい。但し、樹脂及びそれらの反応残渣が不溶な場合において、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドを溶媒として使用することも可能である。また、生成物が極性溶媒に難溶かつ、樹脂及びそれらの反応残渣が反応溶媒に不溶な場合においては、トルエン、ベンゼン、ヘキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等を溶媒として使用することもできる。
- [0025] イオン交換樹脂の使用量は、イオン交換樹脂の種類、有機化合物の種類、アシル基の種類、アシル化の程度(有機化合物1分子当たりのアシル基の数)等を考慮して適宜決定することができる。イオン交換樹脂の使用量は、例えば、基質(アシル化有機化合物)の2~6質量倍とすることが適当である。但し、この範囲に限定されるものではない。
- [0026] アシル化有機化合物が、糖関連化合物である場合、例えば、単糖類の脱アシル化

においては、一分子に3～5個のアシル基がある。この場合、基質(アシル化糖関連化合物)の2～3質量倍のイオン交換樹脂を使用するのが望ましい。二糖以上においては、単糖類に用いるべき樹脂の重量に、更に糖の数を剰じた質量を用いることができる。

[0027] 脱アシル化反応の温度および時間は、アシル化有機化合物およびイオン交換樹脂の種類に応じて適宜選択することができる。脱アシル化は、通常は、室温、例えば、10～30℃の範囲の温度で行うことができる。脱アシル化反応の時間は、例えば、10分～6時間の範囲とし、好ましくは30分～3時間の範囲とすることができる。

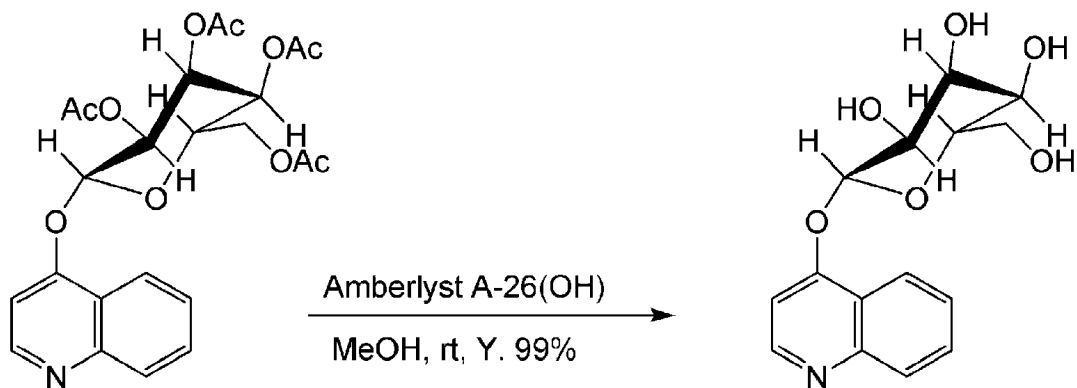
実施例

[0028] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

[0029] 実施例1

4-(β-O-D-グルコシルオキシ)-キノリン

[0030] [化3]

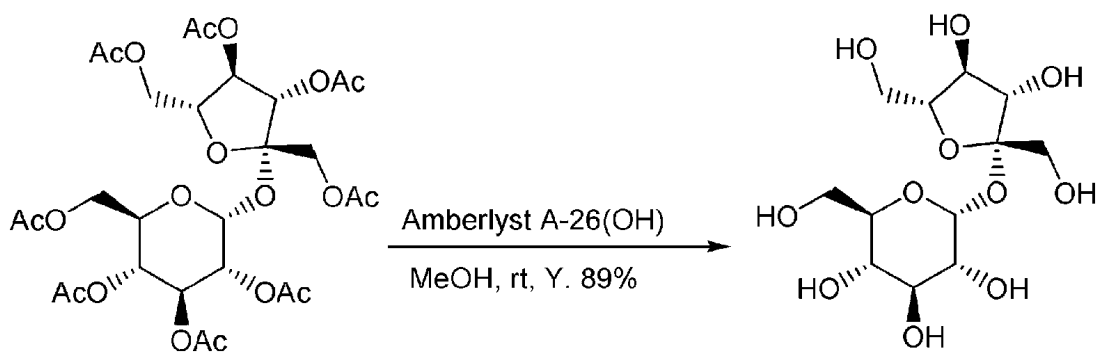


[0031] 4-(β-O-テトラアセチル-D-グルコシルオキシ)-キノリン(2.89 g, 19.92 mmol)及びアンバーライトA-26(OH)(5.78 g)のメタノール懸濁液(50 ml)を室温下、1時間攪拌した。メタノール不溶物をろ過し、多量のメタノールで洗浄した後、ろ液と合わせ、減圧下にメタノールを留去した。残渣を乾燥し、表題化合物(1.85 g, 99%)を得た。

[0032] 実施例2

サッカロース

[0033] [化4]

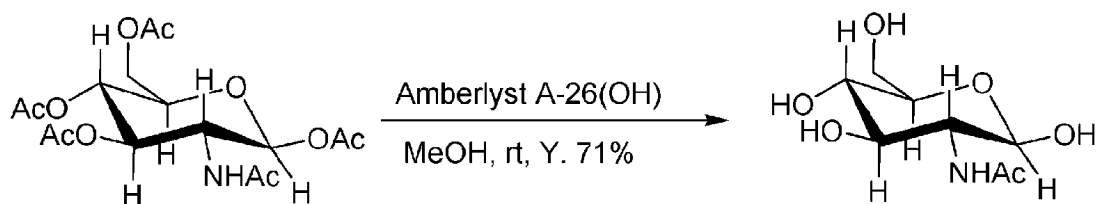


[0034] オクタアセチルサッカロース(1.00 g, 1.47 mmol)、アンバーライトA-26(OH)(6.00 g)及び反応時間を2時間とした以外は、実施例1に従った。サッカロース(0.45 g, 89%)を得た。

[0035] 実施例3

2-アセトアミド-2-デオキシ-D-グルコース

[0036] [化5]

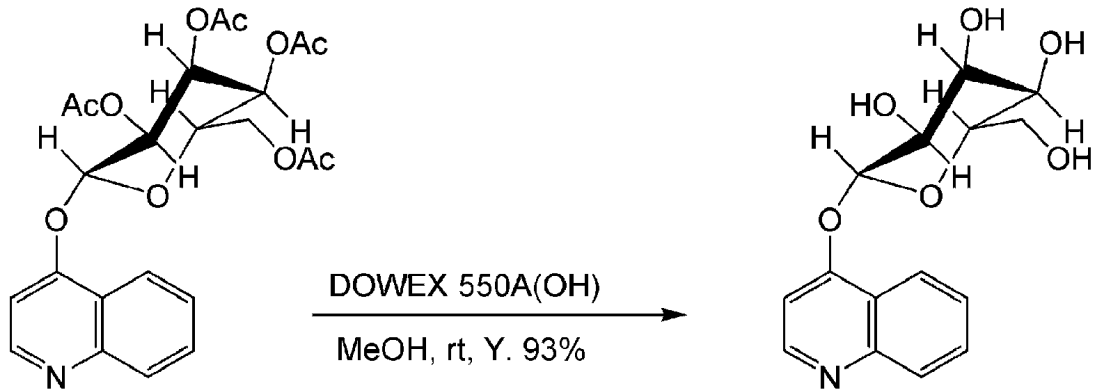


[0037] 2-アセトアミド-1, 3, 4, 6-テトラアセチル-2-デオキシ-β-D-グルコース(500 mg, 1.28 mmol) 及びアンバーライトA-26(OH)(1.50 g)とした以外は、実施例2に従った。残渣を酢酸エチルで洗浄することにより、2-アセトアミド-2-デオキシ-D-グルコース(206 mg, 71%)を得た。

[0038] 実施例4

4-(β-O-D-グルコシルオキシ)-キノリン

[0039] [化6]



4-(β -O-テトラアセチル-D-グルコシルオキシ)-キノリン(500 mg, 1.05 mmol)、ダウエックス550A(OH)(1.50 g)のメタノール懸濁液(25 ml)及び反応時間を4時間とした以外は、実施例1に従った。表題化合物(302 mg, 93%)を得た。

[0040] 比較例1

実施例1の原料と同じ、4-(β -O-テトラアセチル-D-グルコシルオキシ)-キノリン(1.0 g, 2.10 mmol)のメタノール溶液(50 ml)に対し、ナトリウムメキシド(1.70 g, 31.5 mmol)を室温下に加え、1時間室温で攪拌した。反応混合物に対し、1M硫酸のメタノール溶液(15 ml)を加え、減圧下に溶媒を留去した。得られた残渣をエタノールによって抽出し、抽出液を減圧下に溶媒を留去することにより、4-(β -D-グルコシルオキシ)-キノリン(0.52 g, 81%)を得た。

[0041] 上記比較例1では、ナトリウムメキシドを用いて脱アセチル化を行ったが、中和に硫酸を用いており、抽出を必要とし、生成物の単離に時間がかかる。さらに、中和反応時にpHが酸性に大きく傾いた場合、キノリンとの塩形成及び加溶媒分解による糖の脱離が起こることがあり、再現性に問題があった。

産業上の利用可能性

[0042] 本発明は、有機合成分野に利用可能である。

請求の範囲

- [1] 少なくとも一部の水酸基および／またはチオール基がアシル化された有機化合物(以下、アシル化有機化合物という)の前記アシル基を脱離して、前記アシル化された水酸基および／またはチオール基が、無置換の水酸基および／またはチオール基である有機化合物を製造する方法であって、
前記アシル基の脱離を、前記アシル化有機化合物を塩基性イオン交換樹脂と接触させることで行う、前記方法。
- [2] 前記アシル化有機化合物が、少なくとも一部の水酸基および／またはチオール基がアシル化された糖関連化合物、または、少なくとも一部の水酸基および／またはチオール基がアシル化された、置換若しくは無置換の直鎖または分岐アルキル、置換若しくは無置換のアルケン、置換若しくは無置換のアルキン、置換若しくは無置換のフェニル、置換若しくは無置換の複素芳香族、または置換若しくは無置換の複素脂肪族である請求項1に記載の方法。
- [3] 前記アシル化有機化合物が、少なくとも一部の水酸基および／またはチオール基がアシル化された糖関連化合物である請求項1に記載の方法。
- [4] 前記アシル基が、アセチル基、ベンゾイル基、ピバロイル基、クロロアセチル基、ジクロロアセチル基、トリクロロアセチル基、チオアセチル基、およびチオベンゾイル基から成る群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。
- [5] 前記アシル基が、アセチル基、クロロアセチル基、ジクロロアセチル基、トリクロロアセチル基、およびチオアセチル基から成る群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。
- [6] 前記塩基性イオン交換樹脂が、強塩基性型または弱塩基性型である請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。
- [7] 前記塩基性イオン交換樹脂が、強塩基性型である請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。
- [8] アシル化有機化合物と塩基性イオン交換樹脂との接触を溶媒の存在下で行う請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

- [9] 前記溶媒がアルコール若しくは水またはそれらの混合物である請求項8に記載の方法。
- [10] 前記アルコールがメタノールである請求項9に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/310448

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07H3/02(2006.01)i, C07H1/00(2006.01)i, C07H3/04(2006.01)i, C07H17/02(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07H3/02, C07H1/00, C07H3/04, C07H17/02, B01J31/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-292295 A (BEHRINGWERKE AG), 03 December, 1990 (03.12.90), Claims; page 5, lower left column; example 5 & EP 394907 A1	1-10
X	JP 60-163832 A (NISSHIN OIL MILLS LTD.), 26 August, 1985 (26.08.85), Full text & JP 92032805 B2	1, 2, 6-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 August, 2006 (09.08.06)		Date of mailing of the international search report 15 August, 2006 (15.08.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07H3/02(2006.01)i, C07H1/00(2006.01)i, C07H3/04(2006.01)i, C07H17/02(2006.01)i										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07H3/02, C07H1/00, C07H3/04, C07H17/02, B01J31/08										
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 <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2006年									
日本国実用新案登録公報	1996-2006年									
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号								
X	JP 2-292295 A (BEHRINGWERKE AG) 1990.12.03 & EP 394907 A1 特許請求の範囲、5頁左下欄 実施例5	1-10								
X	JP 60-163832 A (NISSHIN OIL MILLS LTD) 1985.08.26 & JP 92032805 B2 全文	1, 2, 6-10								
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 09.08.2006	国際調査報告の発送日 15.08.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 刈野 留香 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	4 P 9048								