

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4589967号
(P4589967)

(45) 発行日 平成22年12月1日(2010.12.1)

(24) 登録日 平成22年9月17日(2010.9.17)

(51) Int.Cl.

F 1

C 11 B 9/00 (2006.01)
C 11 D 3/50 (2006.01)
C 07 C 35/27 (2006.01)
C 07 C 29/00 (2006.01)
C 07 B 61/00 (2006.01)

C 11 B 9/00
C 11 B 9/00
C 11 B 9/00
C 11 B 9/00
C 11 B 9/00

D
G
E
U
X

請求項の数 7 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-524001 (P2007-524001)
(86) (22) 出願日 平成18年6月29日 (2006.6.29)
(86) 国際出願番号 PCT/JP2006/313015
(87) 国際公開番号 WO2007/001053
(87) 国際公開日 平成19年1月4日 (2007.1.4)
審査請求日 平成19年8月16日 (2007.8.16)
(31) 優先権主張番号 特願2005-189328 (P2005-189328)
(32) 優先日 平成17年6月29日 (2005.6.29)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)
(31) 優先権主張番号 特願2006-96628 (P2006-96628)
(32) 優先日 平成18年3月31日 (2006.3.31)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
O号
(74) 代理人 110000084
特許業務法人アルガ特許事務所
(74) 代理人 100068700
弁理士 有賀 三幸
(74) 代理人 100077562
弁理士 高野 登志雄
(74) 代理人 100098736
弁理士 中嶋 俊夫
(74) 代理人 100117156
弁理士 村田 正樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】香料組成物

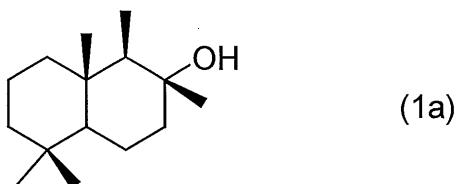
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1a)で表される8-ドリマノール [(a)成分] を0.0005~10質量%と、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、1,2,3,4,4a,5,6,7-オクタヒドロ-2,5,5-トリメチル-2-ナフタレノール、1,2,3,4,4a,7,8,8a-オクタヒドロ-2,4a,5,8a-テトラメチル-1-ナフチルフォルメート、3a-エチルドデカヒドロ-6,6,9a-トリメチルナフト[2,1-b]フラン及びラセミ体又は光学活性のドデカヒドロ-3a,6,6,9a-テトラメチルナフト[2,1-b]フランから選択される1種以上の多環式ウッディ-アンバー香料 [(b)成分] 90~99.9995質量%とを含有する香料組成物。

【化 1】

10



【請求項 2】

(a) 成分を0.001質量%以上含有する請求項1に記載の香料組成物。

【請求項 3】

請求項1又は2に記載の香料組成物を含有する香粧品。

20

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載の香料組成物を含有する家庭用製品。

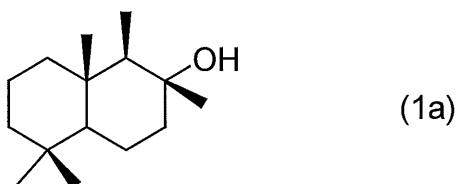
【請求項 5】

請求項 1 又は 2 に記載の香料組成物を含有する環境衛生製品。

【請求項 6】

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、1,2,3,4,4a,5,6,7-オクタヒドロ-2,5,5-トリメチル-2-ナフタレノール、1,2,3,4,4a,7,8,8a-オクタヒドロ-2,4a,5,8a-テトラメチル-1-ナフチルフォルメート、3a-エチルドデカヒドロ-6,6,9a-トリメチルナフト[2,1-b]フラン及びラセミ体又は光学活性のドデカヒドロ-3a,6,6,9a-テトラメチルナフト[2,1-b]フランから選択される1種以上の多環式ウッディ-アンバー香料[(b)成分]を含有する香料組成物に、式(1a)で表される8-ドリマノール[(a)成分]を添加することによる、香料組成物の香氣を改善する方法。

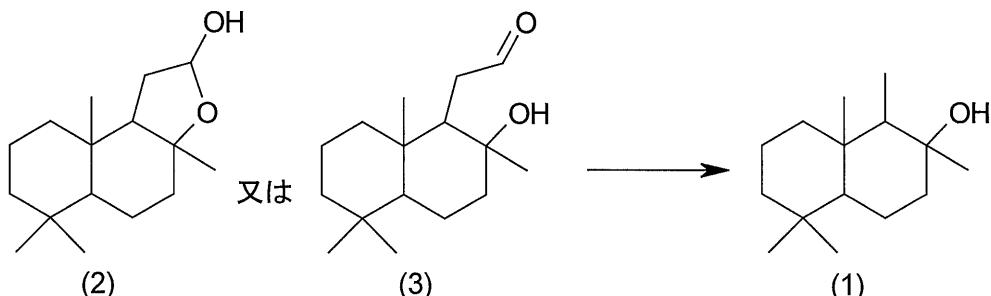
【化 2】



【請求項 7】

ヘミアセタール(2)又はアルデヒド(3)を脱カルボニル反応に付することによるデカリンアルコール(1)の製造法。

【化 3】



【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0 0 0 1]

本発明は、特定構造のデカリンアルコールを含有する香料組成物に関する。

【背景技術】

[0 0 0 2]

近年、国内外を問わず生活様式の変化とともに、香りのもたらす豊かさ、心地よさ、情緒への働きかけや効果が、生活の質の向上をもたらすものとして注目されている。同時に安全性が高く、しかも環境への負荷を考慮して少量の配合で高い効果を発揮する香料の開発が望まれている。

[0 0 0 3]

多環構造を有するウッディでアンバー様の香りの合成香料は、天然の木やアンバーグリスを想起させる香りを付与するうえに、少量で肌や毛髪や衣料などの様々な対象物に効果的に残存し、嗜好性と機能性の両面から商品価値を高めることが知られている。

〔 0 0 0 4 〕

代表例として、アセチルセドレン、イソロンギフォラノン、セドリルメチルエーテル等があるが、いずれも天然木材を原料とするため、過度の伐採が洪水等の様々な環境問題を生じてあり、木材を原料としない合成香料への要求が高まっている。

【0005】

多環構造を有する化合物については、古くからG. Ohloffらがデカリン骨格に注目し、多数個のメチル基で置換されたデカリンアルコールの合成検討から、4個のメチル基を有する9-ノルドリマノールが最もアンバーな香りを発現することを報告している。しかし、5個以上のメチル基で置換されたものやエチル基が導入されたものは、無臭であるか、あるいは興味が持たれていなかった（非特許文献1）。また、いずれの化合物も依然として工業的な製造方法が見出されておらず、香料として使用されていない。

【0006】

また、デカリン骨格と類似のオクタリン骨格と水酸基を持ち、香料として使用されている1,2,3,4,4a,5,6,7-オクタヒドロ-2,5,5-トリメチル-2-ナフタレノールは、匂いが強く少量の配合で効果を発揮させることができるが、動物的な印象が強く、汎用性に乏しいという欠点がある。10

【0007】

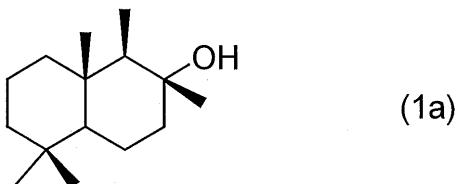
また、同様にオクタリン骨格とアセチル基を持ち、天然原料ミルセンから製造される7-アセチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロ-1,1,6,7-テトラメチルナフタレンは、汎用性はあるものの、粗くドライな匂いであることから、香水などの高級感と差別化が要求される香料には特徴を発揮させにくいという欠点がある。

【0008】

一方、式(1a)の立体構造を有する8-ドリマノールについては、G. Ohloffらによるデカリン骨格を有する香料化合物の研究で検討されておらず、非特許文献1では、立体構造の異なる(9H)-ドリマン-8-オールは無臭とされている以外には、ドリマン-8-オールに関する匂いの記述はなかった。20

【0009】

【化1】



30

【0010】

また、J. R. Hlubucekは、Greek tobaccoのNicotiana tabacum L.に式(1a)で表される化合物が含まれることを見出し、ドリム-7-エン-11-オールからの製造を試みているが、その匂いは明記されておらず、香料としての重要性は知られていない（非特許文献2）。

【0011】

C. R. Enzellは、(Z)-アビエノールのバイオ変換により8-ドリマノールを含む混合物を得ているが、香料としての記述はない（非特許文献3）。

【0012】

【非特許文献1】Croatica Chemica Acta, 58 (4) p.491 (1985年)

【非特許文献2】Acta Chemica Scandinavica B 28 No.3 p.289 (1974年)40

【非特許文献3】Acta Chemica Scandinavica 49 p.375 (1995年)

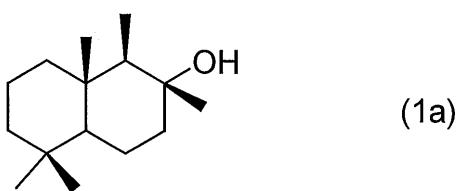
【発明の開示】

【0013】

本発明は、式(1a)で表される8-ドリマノール〔(a)成分〕を0.0005～10質量%と、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、1,2,3,4,4a,5,6,7-オクタヒドロ-2,5,5-トリメチル-2-ナフタレノール、1,2,3,4,4a,7,8,8a-オクタヒドロ-2,4a,5,8a-テトラメチル-1-ナフチルフォルメート、3a-エチルドデカヒドロ-6,6,9a-トリメチルナフト[2,1-b]フラン及びラセミ体又は光学活性のドデカヒドロ-3a,6,6,9a-テトラメチルナフト[2,1-b]フランから選択される1種以上の多環式ウッディ-アンバー香料〔(b)成分〕90～99.9995質量%とを含有する香料組成物を提供するものである。50

【 0 0 1 4 】

【化 2】



【 0 0 1 5 】

更に、本発明は、かかる香料組成物を含有する香粧品、家庭用製品、及び環境衛生製品を提供するものである。

【 0 0 1 6 】

更に、本発明は、(b)成分を含有する香料組成物に(a)成分を添加することによる、香料組成物の香気を改善する方法を提供するものである。

【 0 0 1 7 】

更に本発明は、ヘミアセタール(2)又はアルデヒド(3)を脱カルボニル反応に付することによるデカリンアルコール(1)の製造法を提供するものである。

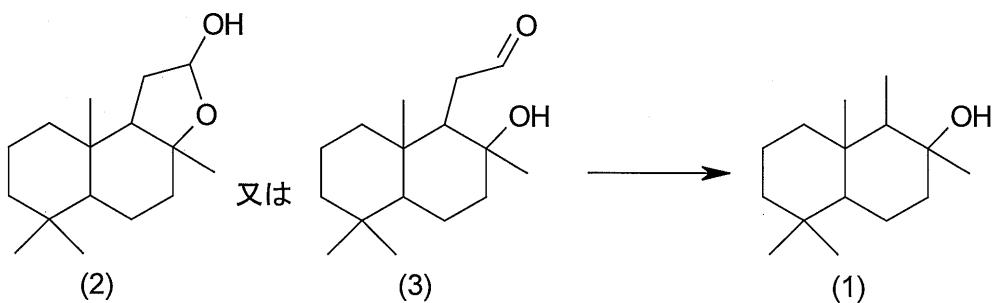
1

[0 0 1 8]

【化 3】

10

20



30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 9 】

本発明は、天然アンバーグリスの香りをもたらし、少量であたたかみと質感を高める効果を発現させることができる、汎用性の高い香料組成物に関する。

本発明者らは、今まで香料としての用途が見出されていなかった前記式(1a)で表される8-ドリマノールが、それ自身は弱いウッディ-アンバー様の香りを有するにも拘わらず、加温すると強いアンバー香を発する特徴を持つことを見出した。

【 0 0 2 0 】

更に本発明者らは、8-ドリマノールを特定の多環式ウッディ-アンバー香料と組み合わせることで、匂いを強め、天然アンバーグリスが有しているような柔らかさとあたたかみをもたらし、品質を改善する高い効果を発現させることができることを見出した。更に、8-ドリマノールと特定のウッディ-アンバー系の香料化合物とを含む香料組成物を香粧品や家庭用製品等に使用したとき、使用後の肌や毛髪に心地よいアンバーな残り香を付与する特徴を持つことを見出した。

【 0 0 2 1 】

本発明の香料組成物が含有する(a)成分の8-ドリマノールは、室温では弱いウッディ-アンバー様の香りを有するにとどまるが、加熱によって匂いの強さが急激に増し、心地よいアンバー様の匂いを発現する化合物である。(a)成分は、特定のウッディ-アンバーの香りを有する香料[(b)成分]と組み合わせることで、アンバー感を強め、ボリュームのある高い質感を付与し助長させる効果を発現し、天然アンバーグリスの持つ柔らかさとあたたかさを強調する香りとなる。

40

50

かみを有する香料組成物を得ることができる。言い換えれば、(a)成分を特定のウッディ-アンバーの香りを有する香料化合物〔(b)成分〕を含有する香料組成物に添加することにより、その香料組成物の香気を改善することもできる。

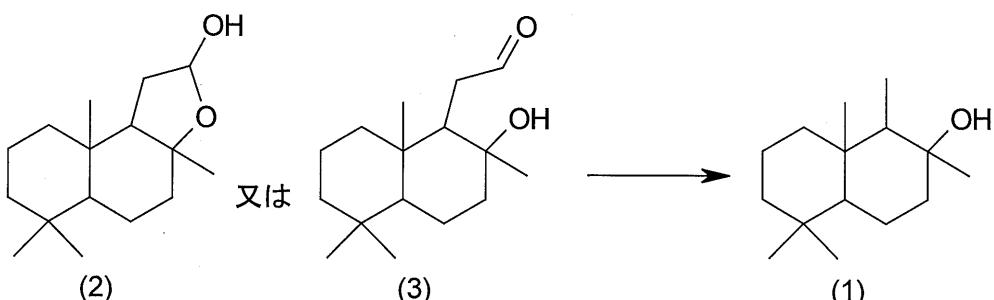
【0022】

8-ドリマノール(1a)の製造法としては、前述のドリム-7-エン-11-オールを原料とする方法（非特許文献2）が知られているが、入手の困難な化合物を出発原料とするうえに、6工程を要するものである。従って、好ましくは、下記の反応式で表される、ヘミアセタール(2)又はアルデヒド(3)の脱カルボニル反応によるデカリンアルコール(1)の製造法により製造することが好ましい。この方法によれば、デカリンアルコール(1)を短工程で効率的に製造することができる。

10

【0023】

【化4】



20

【0024】

〔ヘミアセタール(2)又はアルデヒド(3)からデカリンアルコール(1)への変換〕

本発明によるヘミアセタール(2)又はアルデヒド(3)の脱カルボニル反応によるデカリンアルコール(1)の製造は、遷移金属錯体を用いて反応させることにより行うことができる。ヘミアセタール(2)とアルデヒド(3)は、いずれか一方を使用しても、両者の混合物を使用してもよい。

【0025】

遷移金属錯体としては、ロジウム錯体、ルテニウム錯体、鉄錯体が好ましく、特にロジウム錯体が好ましい。そのなかでも、ハロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)、ハロカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)が好ましく、特に、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)；[RhCl(PPh₃)₃]、クロロカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)；[RhCl(CO)(PPh₃)₂]等が好ましい。

30

【0026】

遷移金属錯体の量は、ヘミアセタール(2)とアルデヒド(3)の合計量1モルに対して、1~20モル使用することが好ましく、特に1~2モル使用することが好ましい。

【0027】

また、ロジウム錯体に対し、二座型のホスフィン配位子を適当量添加することにより、ロジウム錯体の使用量を大幅に低減でき、触媒量での反応が可能となる。用いる二座型のホスフィン配位子としては、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン等が挙げられ、特に1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンが有用である。

40

【0028】

二座型のホスフィン配位子を添加する場合の添加量は、ロジウム錯体1モルに対して1~50モル、特に1~4モルが好ましい。その際のロジウム錯体量は、ヘミアセタール(2)とアルデヒド(3)の合計量1モルに対して0.00001~1モル、特に、経済性及び生産性の観点から0.001~0.05モルが適当である。

【0029】

50

ロジウム錯体及びニ座型のホスフィン配位子は、反応の進行に伴い、断続的に加えてよい。また、ロジウム錯体とニ座型のホスフィン配位子とは、別々に加えてもよいし、あらかじめロジウム錯体に配位させたものを用いてもよい。

【0030】

反応溶媒としては、ハロゲン系及び芳香族系溶媒が好ましく、例えば、ジクロロメタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の溶媒が好ましい。触媒量でのロジウム錯体による反応では、高温での反応が可能となるキシレンが特に有用である。溶媒量としては、ヘミアセタール(2)とアルデヒド(3)の合計量 1 g に対して 1 ~ 100mL、生産性の観点から 1 ~ 10mL程度が望ましい。

【0031】

ヘミアセタール(2)又はアルデヒド(3)に遷移金属錯体を作用させる際の雰囲気には、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスを使用することが好ましい。反応温度は、極度の高温でなければよく、通常、20 ~ 120 ℃ が好ましい。触媒量でのロジウム錯体による反応では、一酸化炭素を系外へ放出するという反応の形態から、反応は窒素流通下、溶媒還流中で行なうことが望ましく、そのため反応温度は溶媒の沸点付近とすることが望ましい。

【0032】

本反応の終点は、ガスクロマトグラフィー、薄層液体クロマトグラフィー等によってヘミアセタール(2)及びアルデヒド(3)が消失した時点とることができ、反応時間は、通常、1 ~ 24時間である。

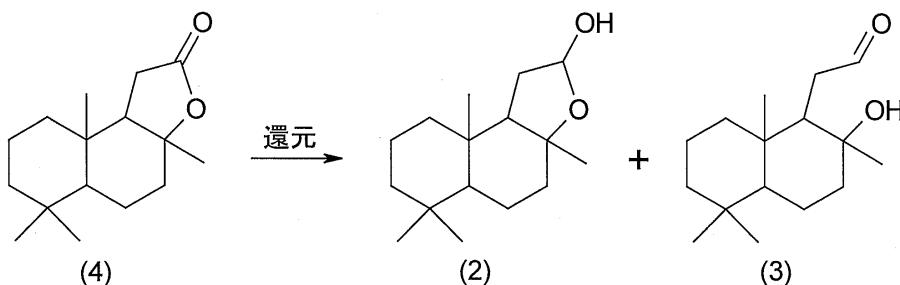
【0033】

(スクラレオリド類(4)からヘミアセタール(2)及びアルデヒド(3)への変換)

また、前記反応で用いるヘミアセタール(2)及びアルデヒド(3)は、スクラレオリド類(4)を還元することにより製造することができる。

【0034】

【化5】



【0035】

還元剤としては、金属水素化物が好ましく、特にアルミニウムハイドライドが好ましい。還元剤の量は、スクラレオリド類(4) 1 モルに対して、0.1 ~ 5 モルが好ましく、特に0.5 ~ 2 モルが好ましい。

【0036】

溶媒としては、凝固点が低い溶媒が好ましく、例えば、ジクロロメタン、ヘキサン、トルエン等が好ましい。特に、無水溶媒が好ましい。

【0037】

スクラレオリド類(4)に還元剤を作用させる際の雰囲気は、窒素ガス、アルゴンガスのような不活性ガス雰囲気下、禁水条件が好ましい。反応温度は、低温であることが好ましく、特に -78 ℃ ~ -40 ℃ が好ましい。

【0038】

本反応の終点は、ガスクロマトグラフィー、薄層液体クロマトグラフィー等によってスクラレオリド類(4)が消失した時点とができ、反応時間は、通常、30分 ~ 2 時間である。

【0039】

10

20

30

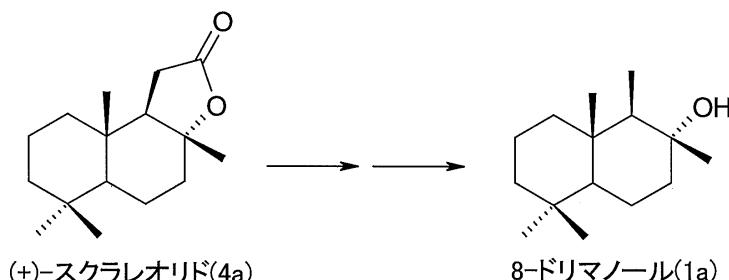
40

50

本発明の方法によれば、スクラレオリド類(4)として、天然クラリセージの抽出物である(-)-スクラレオールを酸化して得られる(+)-スクラレオリド(4a)を用いた場合、デカリンアルコール(1)として8-ドリマノール(1a)が得られる。この8-ドリマノール(1a)は香料としての用途が知られていなかったが、室温では弱いアンバー香であるものの、体温から50 の加温で強く顯著なアンバー香となるという特徴を有する。

【0040】

【化6】

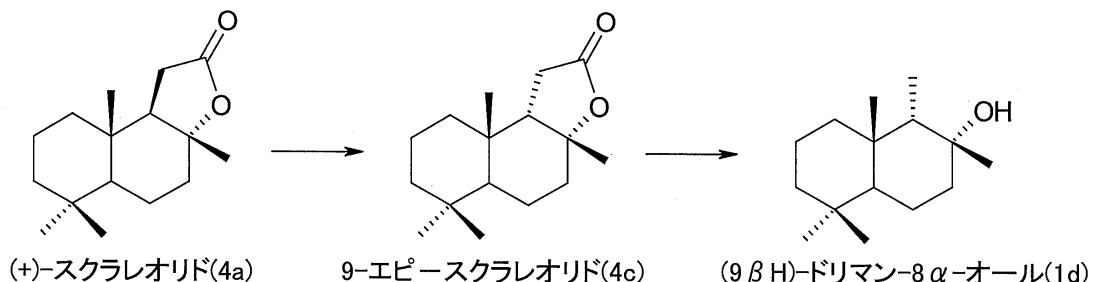


【0041】

(+)-スクラレオリド(4a)を、ギ酸中で濃硫酸の存在下に加熱することで、9-エピ-スクラレオリド(4c)が得られる（非特許文献1）。このエピ体を用いて本発明の反応を行うことにより、(9H)-ドリマン-8-オール(1d)を得ることができる。この化合物は8-ドリマノール(1a)と同様にエクアトリアルの位置に水酸基を持ち、立体構造が似ていることからアンバー香を持つ。

【0042】

【化7】

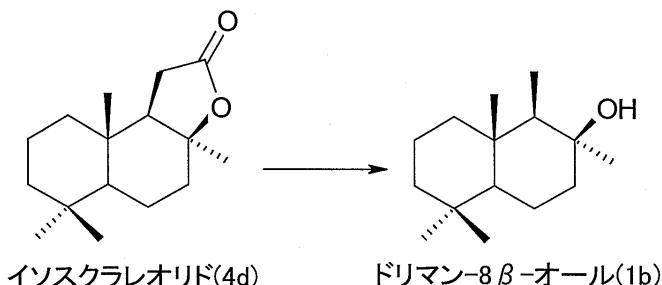


【0043】

また、スクラレオリド類(4)としてイソスクラレオリド(4d)を用いると、ドリマン-8-オール(1b)が得られる。

【0044】

【化8】



【0045】

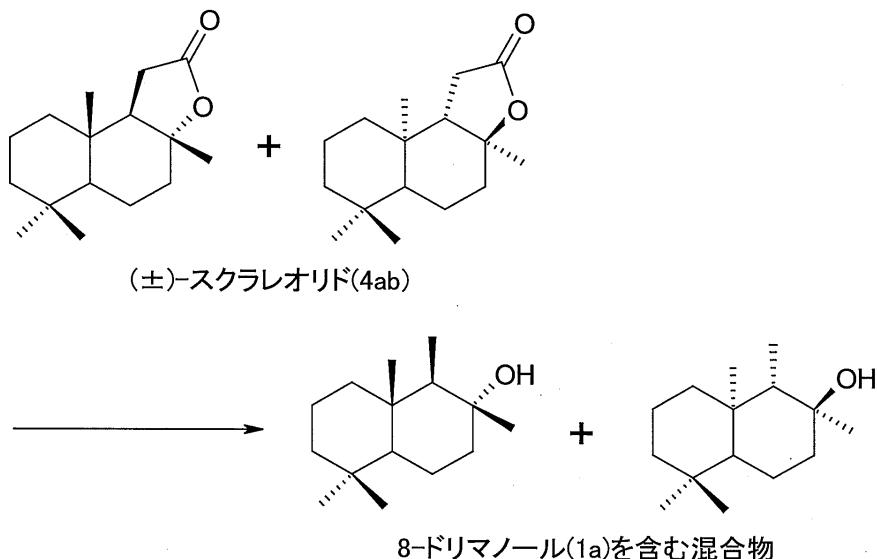
更には、スクラレオリド類(4)として混合物を用いてもよく、公知の方法（特表平8-506103）でホモファルネシリ酸等から得られた(±)-スクラレオリド(4ab)から、8-ドリマノ

50

ール(1a)を含む混合物をより安価に製造できる。

【0046】

【化9】



10

【0047】

20

(b)成分は(a)成分と類似のデカリン若しくはオクタリン骨格又はデカヒドロナフトフラン骨格を有する香料化合物であり、(a)成分の添加により、(b)成分の特徴を損なうことなくウッディ・アンバーの匂いの質感を高める効果を発揮することができる。

【0048】

本発明の香料組成物は、(a)成分0.0005～10質量%及び(b)成分90～99.9995質量%を含有する。好ましい含有量は、(a)成分0.001～10質量%及び(b)成分90～99.999質量%、より好ましい含有量は(a)成分0.005～10質量%及び(b)成分90～99.995質量%、更に好ましい含有量は(a)成分0.01～10質量%及び(b)成分90～99.99質量%である。

【0049】

30

更に、本発明の(a)成分及び(b)成分を含有する香料組成物は、以下の1種以上の香料物質と組み合わせて用いることができる。

【0050】

(1) リモネン、-ピネン、-ピネン、テルピネン、セドレン、ロンギフォレン、バレンセンなどの炭化水素類。

【0051】

(2) 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、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、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、3-メチル-5-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-ペントン-2-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)-ブタノール、3,3-ジメチル-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、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、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-オールなどのアルコール類。

40

【0052】

(3) オイゲノール、チモール、バニリンなどのフェノール類。

【0053】

50

(4) 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-ヘキシリーゼテート、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リーゼテート、p-t-ブチルシクロヘキシリーゼテート、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-ペンチルテトラヒドロピラン-4-イルアセテート、シトロネリルプロピオネット、トリシクロデセニルプロピオネット、アリルシクロヘキシリルプロピオネット、エチル2-シクロヘキシリルプロピオネット、ベンジルプロピオネット、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-ヘキシリルサリシレート、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、メチルジャスマート、メチルジヒドロジャスマート、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(花王社商品名)などのエステル類。
10

【0054】

(5) 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、ジメチルテトラ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-シクロヘキシリルプロパナー、p-t-ブチル- -メチルヒドロシンナミックアルデヒド、p-イソプロピル- -メチルヒドロシンナミックアルデヒド、p-エチル- , -ジメチルヒドロシンナミックアルデヒド、 -アミルシンナミックアルデヒド、 -ヘキシリルシンナミックアルデヒド、ピペロナール、 -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などのアルデヒド類。
20

【0055】

(6) 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、 -メチルヨノン、 -ヨノン、カルボン、メントン、ショウ脑、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 -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、ムスコン、シベトン、シクロペンタデカノン、シクロヘキサデセノンなどのケトン類。
30

【0056】

(7) 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などのアセタール類やケタール類。

【0057】

(8) アネトール、 -ナフチルメチルエーテル、 -ナフチルエチルエーテル、リモネンオキサイド、ローズオキサイド、1,8-シネオールなどのエーテル類；及び、ゲラニルニトリル、シトロネリルニトリルなどのニトリル類。
40

【0058】

また、更に、カルボン酸類のほか、 -ノナラクトン、 -ウンデカラクトン、 -デカラクトン、 -ジャスマラクトン、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などのラクトン類、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、ベチバー、パチョリ、ラブダナムなどの天然精油や天然抽出物も、(a)成分及び(b)成分と組み合わせて使用することができる。

【0059】

本発明の香料組成物は、様々な形態の芳香性製品に配合又は適用することができる。その利用分野としては、例えば、香粧品、家庭用製品、環境衛生製品等がある。

【0060】

なお、「香粧品」とは、人の身なりを清潔に又は美しくするための製品であり、具体的には石鹼、身体洗浄剤、頭髪洗浄剤、頭髪化粧料、化粧品（例えば、皮膚化粧料、仕上げ化粧料など）、香水、コロン、制汗剤、デオドラント剤、浴用剤等が挙げられる。

【0061】

「家庭用製品」とは、家庭生活に必要な住居や家庭製品等の様々な物品の機能又は清潔性を維持するための製品であり、具体的には衣料用洗剤、衣料用柔軟剤、衣料用糊剤、住居用洗剤、風呂用洗剤、食器用洗剤、漂白剤、カビ取り剤、床用ワックス等が挙げられる。

10

【0062】

「環境衛生製品」とは、環境を所定の状態又は雰囲気に調節するための製品であり、特に香料組成物を適用して環境に漂う香りを調節することが可能な製品として、具体的には、芳香剤、消臭剤、薰香、線香、ろうそく等が挙げられる。

【0063】

(a)成分は、室温では弱いウッディーアンバー様の香りであるが、体温以上の加熱によって匂いの強さが急激に増し、心地よいアンバー様の匂いを発現する。そのため、本発明の香料組成物は、特に肌や毛髪に直接塗布する製品形態、例えば香水やコロン、スキンケア製品や化粧料、美髪や整髪のためのヘアケア製品など、あるいは加熱が関与する製品形態、例えば、加熱状態で使用される入浴剤、使用後にヘアドライヤーで加熱されるシャンプーやコンディショナーなどのヘアケア製品、使用後に乾燥機やアイロンで加熱される衣料仕上げ剤や柔軟剤などの製品において、嗅覚的に高い効果を発揮することができる。

20

【0064】

また、(a)成分は匂いの持続性の挙動が(b)成分と似ているため、(b)成分と組み合わせても、匂いを変化させることなく天然アンバーグリスが有する香調に高い質感を持続させることができる。そのため、直接塗布によって肌や髪の毛にほのかに柔らかさのある匂いを持続させることができる。また、衣料用洗剤、衣料用柔軟剤等の家庭用製品においては、洗濯時や処理時に効果的に衣料に香りを残すことが可能である。また、芳香剤、消臭剤、線香、ろうそく等の環境衛生製品などに使用される香料にも調和しやすい。

30

【0065】

本発明の香料組成物を適用した製品の使用方法は様々であり、例えば、香水や化粧料のように所定部位に積極的に適用して匂いを発生させる方法、洗浄剤のようにすすいだ後の適用部位に匂いを残留させる方法、芳香剤のように空間に揮発することで匂いを漂わせる方法、線香やろうそくのように燃やすことで空間に匂いを漂わせる方法等がある。

【0066】

一使用例を挙げると、(b)成分に対して(a)成分を0.005質量%添加し、これを20質量%配合した香料組成物を、毛髪洗浄料に対して0.5質量%添加することで、あたたかみと高い質感の香りをもたらし、毛髪に柔らかで上品な香りを持続させることが可能である。

40

【実施例】

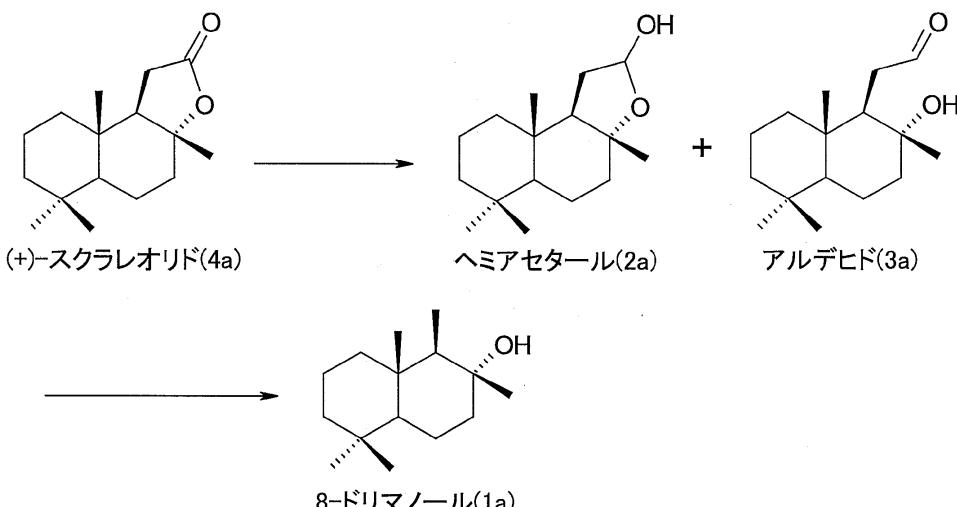
【0067】

製造例 1

[8-ドリマノール(1a)の製造]

【0068】

【化10】



10

【0069】

攪拌機及び温度計を取り付けた200mL容の4つ口フラスコ内に、窒素雰囲気下、(+)-スクラレオリド5g、無水ジクロロメタン60mLを加え、攪拌しながら-78℃まで冷却した。この溶液に水素化ジイソブチルアルミニウム、n-ヘキサン溶液22mLをシリンドでゆっくりと滴下し、冷却下で25分間攪拌した。その後、飽和塩化アンモニウム水溶液12.5mLをゆっくりと加え、攪拌しながら室温まで昇温した。その溶液をジエチルエーテルで希釈後、1.5時間攪拌し、無水硫酸マグネシウムを加えしばらく攪拌した後、セライトでろ過した。そして、ろ液を減圧除去し濃縮すると白色結晶〔ヘミアセタール(2a)とアルデヒド(3a)の混合物〕が4.75g(収率95%)得られた。

次に、得られた固体物2gを1L容4つ口フラスコ内で、ジクロロメタン320mLに溶かし数分間攪拌した。その溶液にクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)を7.5g加え、還流条件下にて13時間攪拌した。その後、溶液を室温に戻し、更に30分間攪拌後、ろ過を行い、ろ液を減圧除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン:メタノール=100:1, 容積比)により精製し、8-ドリマノール(1a)が1.2g(収率60%)得られた。

このようにして得られた化合物が8-ドリマノール(1a)であることは、次のスペクトラムにより確認した。

【0070】

¹HNMR(400MHz, CDCl₃, :ppm): 0.79(3H,s), 0.80(3H,s), 0.87(3H,s), 0.83-0.94(4H,m), 1.11(3H,s), 1.13-1.31(4H,m), 1.36-1.45(3H,m), 1.52-1.65(3H,m), 1.89(1H,m)

【0071】

¹³CNMR(100MHz, CDCl₃, :ppm): 7.83, 14.81, 19.09, 20.91, 22.04, 23.55, 33.63, 33.88, 38.18, 40.23, 42.28, 44.81, 55.93, 56.47, 73.35

IR[ν_{max}(KBr):cm⁻¹]: 3314, 2925, 1463, 1377, 1158, 1077, 937, 722

[δ]²⁵D-20.9°(c 0.57, CHCl₃)

〔匂い評価〕

ホットプレート上にアルミ箔を敷き、その上に上記方法で得られた(a)成分を0.1g載せ、温度を上げながら匂いを評価したところ、以下のとおりであった。

【0072】

室温:弱いウッディ香を有する。

40:アンバー感が強まる。

50:強いアンバー香。甘さがある。

60:非常に強いアンバー香。

【0073】

20

30

40

50

製造例 2

[触媒量0.034当量での8-ドリマノール(1a)の製造]

温度計、還流管及びスターラーバーを装備した300mLの4つ口フラスコにクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I) 1.92 g (2.08ミリモル)、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン1.89 g (4.58ミリモル)、及び脱水キシレン139mLを量り取り、窒素置換を行った。次に油温80まで昇温し、そのまま15分間加熱攪拌を行った。そこへ製造例1と同様にして得られたヘミアセタール(2a)とアルデヒド(3a)の混合物15.36 g (60.9ミリモル)を加え油温155に昇温し、還流下9時間加熱攪拌を行った。冷却後、濾過にて固体物を除去した後、濃縮、シリカゲルカラム精製(ヘキサン：酢酸エチル=5:1)を行った。3回行い、8-ドリマノール(1a)6.28 g (純度99%, 27.8ミリモル)を得た(収率46%)。

10

【0074】

製造例 3

[触媒量0.0025当量での8-ドリマノール(1a)の製造]

温度計、還流管及びスターラーバーを装備した100mLの4つ口フラスコにクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I) 0.139 g (0.15ミリモル)、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン0.068 g (0.165ミリモル)、及び脱水キシレン10mLを量り取り、窒素置換を行った。次に油温80まで昇温し、そのまま15分間加熱攪拌を行った。そこへ製造例1と同様にして得られたヘミアセタール(2a)とアルデヒド(3a)の混合物1.27 g (5ミリモル)を加え油温155に昇温し、窒素流通下かつ還流下加熱攪拌を行った。8時間目の時点で、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン0.068 g (0.165ミリモル)を追加したところ反応速度が向上し、計10時間目でほぼ原料が消失したことを確認した。そこへヘミアセタール(2a)とアルデヒド(3a)の混合物2.54 g (10ミリモル)及び脱水キシレン20mLを追加し油温155で、窒素流通下かつ還流下加熱攪拌を行った。途中反応速度が低下したために1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン0.068 g (0.165ミリモル)を再度追加したところ再び初期と同様の反応速度に回復した。このような操作を繰り返し、合計0.272 g (0.66ミリモル)の1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン及び合計60mLの脱水キシレンを使用し、合計15.24 g (60ミリモル)のヘミアセタール(2a)とアルデヒド(3a)の混合物を8-ドリマノール(1a)へと変換した(GC内標収率76%)。

20

【0075】

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1

30

表1に示した質量比で香料組成物A、B、C及びDを調製し、市販流動パラフィンに1質量%濃度となるように溶解した。同じ条件で調製した(a)成分を含まない香料組成物Eの流動パラフィン溶液をリファレンスとして、専門パネラー4名の合議により、匂いの比較評価を行った。その結果、以下に示すように、(a)成分の高い効果が認められた。

【0076】

<評価結果>

香料組成物A: アンバー感とともにあたたかさが付与された。

香料組成物B: アンバー感とあたたかさが強められ、ボリュームと清潔感をもたらす効果が認められた。

香料組成物C: アンバーなあたたかさとボリュームが、より一層強められた。

40

香料組成物D: あたたかさと柔らかさが強く、コスメティックでパウダリー感がやや強調された。

【0077】

【表1】

			ドデカヒドロ-3a,6,6,9a-テトラメチルナフト[2,1-b]フラン(注) (質量%)	(a)成分 (質量%)
実施例	1	香料組成物A	99.9995	0.0005
	2	香料組成物B	99.9990	0.0010
	3	香料組成物C	99.9950	0.0050
	4	香料組成物D	99.9900	0.0100
比較例	1	香料組成物E	100	0

(注)天然原料スクラレオールから誘導されたAmbroxan(花王社商品名)をエタノールにて再結晶精製し、純度を高めたものを用いた。

10

【0078】

実施例5～6及び比較例2

香料組成物F及びGを調製し、香料Hをリファレンスとして、実施例1と同じ方法にて、専門パネラー4名の合議により匂いの比較評価を行った。その結果、以下に示すように、(a)成分の高い効果が認められた。

【0079】

<評価結果>

香料組成物F：ラセミ体の持つウッディフルーティな香りが変調され、アンバーなあたたかさが強められる効果が認められた。

香料組成物G：アンバーなあたたかさとボリュームが、より一層強められた。

20

【0080】

【表2】

			ドデカヒドロ-3a,6,6,9a-テトラメチルナフト[2,1-b]フラン(注) (質量%)	(a)成分 (質量%)
実施例	5	香料組成物F	99.9990	0.0010
	6	香料組成物G	99.9900	0.0100
比較例	2	香料組成物H	100	0

(注)ラセミ体のCetalox(Firmenich社商品名)を用いた。

30

【0081】

実施例7

表3に示した組成を持つ香料組成物99.999質量部に、(a)成分を0.001質量部加えることにより、甘さと天然アンバーグリスの特徴を持つアンバータイプの香りを得ることができた。

【0082】

【表3】

配合成分	質量部
7-アセチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロ-1,1,6,7-テトラメチルナフトアレン	60
3a-エチルドデカヒドロ-6,6,9a-トリメチルナフト[2,1-b]フラン	10
1,2,3,4,4a,7,8,8a-オクタヒドロ-2,4a,5,8a-テトラメチル-1-ナフチルフォルメート	10
1,2,3,4,4a,5,6,7-オクタヒドロ-2,5,5-トリメチル-2-ナフタレノール	0.5
ドデカヒドロ-3a,6,6,9a-テトラメチルナフト[2,1-b]フラン	5
ジプロピレンジリコール	14.499
計	99.999

40

【0083】

50

実施例 8 香水用香料組成物

表 4 に示した組成を持つ香水用香料組成物99.5質量部に、実施例 2 の香料組成物 B (表 1) を0.5質量部加えることにより、フルーティな匂い立ちとムスク様の柔らかさとともに、あたたかい甘さのある、明るく華やかなアンバーな肌残りを特徴とする香水組成物を得ることができた。

【表 4】

配合成分	質量部	
メチルジヒドロジャスモネート	25	10
1,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-4,6,6,7,8,8-ヘキサメチルシクロペンタ- γ-2-ベンゾピラン	15	
p-t-ブチル-α-メチルヒドロシンナミックアルデヒド	8	
オレンジオイル	5	
エチルリナロール	4	
シス-3-ヘキセニルサリシレート	3	
エチレンブラシレート	3	
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 ボキシアルデヒド	3	
ピペロナール	2	
ヘキシリアセテート	2	
シトロネロール	1	20
フェニルエチルアルコール	1	
7-ヘキサデセン-16-オリド	1	
アリルヘプタノエート	1	
ジヒドロミルセノール	1	
p-t-ブチルシクロヘキシリアセテート	1	
2-t-ブチルシクロヘキシリエチルカーボネート	0.5	
3,6-ジメチル-3-シクロヘキセン-1-カルボアルデヒド	0.2	
γ-ウンデカラクトン	0.2	
スチラリルアセテート	0.2	
n-デカナール	0.1	30
ローズオキサイド	0.1	
ジプロピレングリコール	22.2	
計	99.5	

【0084】

比較例 3 香水用香料組成物

実施例 8 の表 4 に示した組成を持つ香水用香料組成物99.5質量部に、比較例 1 の香料組成物 E (表 1) を0.5質量部加えたが、アンバー香はあるものの不十分であり、あたたかみの不足した匂いであった。

【0085】

実施例 9 衣料用洗剤用香料組成物

表 5 に示した組成を持つ香料組成物94.5質量部に、表 6 に示すウッディ-アンバー香料組成物 I を5.5質量部加えることにより、甘さのある柔らかい香りをもたらす衣料用洗剤用香料組成物を得ることができた。

【0086】

【表5】

配合成分	質量部
オレンジオイル	20
メチルジヒドロジャスモネット	15
リナロール	10
シクロペニタデカノリド	10
p-t-ブチル- α -メチルヒドロシンナミックアルデヒド	10
α -n-ヘキシリシンナミックアルデヒド	8
シトロネロール	6
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	5
リナリルアセテート	4
γ -メチルヨノン	3
o-t-ブチルシクロヘキシリアセテート	3
メチル β -ナフチルケトン	0.5
計	94.5

10

【0087】

【表6】

配合成分(香料組成物I)	質量部
デカヒドロ-3a,6,6,9a-テトラメチルナフト[2,1-b]フラン(注)	0.499
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	5
(a)成分	0.001
計	5.5

20

(注)天然原料スクラレオールから誘導されたAmbroxan(花王社商品名)をエタノールにて再結晶精製し、純度を高めたものを用いた。

【0088】

比較例4 衣料用洗剤用香料組成物

実施例9の表5に示した組成を持つ香料組成物94.5質量部に、表7に示すウッディ-アンバー香料組成物Jを5.5質量部加えたが、ウッディ-アンバー香は十分に感じられるもののかたさが認められ、柔らかさとボリュームの不足した匂いであった。

30

【0089】

【表7】

配合成分(香料組成物J)	質量部
デカヒドロ-3a,6,6,9a-テトラメチルナフト[2,1-b]フラン(注)	0.5
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	5
計	5.5

(注)天然原料スクラレオールから誘導されたAmbroxan(花王社商品名)をエタノールにて再結晶精製し、純度を高めたものを用いた。

40

【0090】

実施例10 衣料用洗剤組成物

表8に記載の組成を持つ粉末洗剤組成物99.6質量部に、実施例9で得られた衣料用洗剤用香料組成物(表5+表6)0.4質量部をスプレーし、これを20g量り取り、3.5°DH硬水30Lに溶解した。この水溶液に市販の木綿タオルを2kg入れ、5分間攪拌し、1分間すすぐ後脱水した。この木綿タオルの匂いを評価したところ、柔らかさと清潔感のある香りが感じられ、(a)成分の効果が確認された。

【0091】

【表8】

配合成分	質量部
直鎖アルキル($C_{10} \sim C_{18}$)ベンゼンスルホン酸ナトリウム	30
アルキル($C_{12} \sim C_{16}$)硫酸ナトリウム	5
ポリオキシエチレン(POE平均付加モル数6~15)アルキル($C_{12} \sim C_{18}$)エーテル	10
石けん($C_{14} \sim C_{20}$)	5
結晶性アルミニウム酸塩	25
炭酸ナトリウム	15.6
硫酸ナトリウム	6
ポリエチレングリコール(分子量8,000~10,000)	2
酵素造粒物	1
計	99.6

10

【0092】

比較例5 衣料用洗剤組成物

実施例10において使用した実施例9で得られた衣料用洗剤用香料組成物(表5+表6)の代わりに、比較例4のウッディ-アンバー香料組成物(表5+表7)を使用し、実施例10と同じ方法で木綿タオルの匂いを評価したところ、かたさのあるウッディな匂いが強まり、バランスが悪く、天然アンバーグリスのあたたかさとボリュームは認められなかった。

20

【0093】

実施例11 衣料用洗剤用香料組成物

実施例9の表5に示した組成を持つ香料組成物94.5質量部に、表9に示すウッディ-アンバー香料組成物Kを5.5質量部加えると、フルーティ感と甘さのある、柔らかい香りをもたらす衣料用洗剤用香料組成物を得ることができた。

【0094】

【表9】

配合成分(香料組成物K)	質量部
ドデカヒドロ-3a,6,6,9a-テトラメチルナフト[2,1-b]フラン(注)	0.499
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	5
(a)成分	0.001
計	5.5

30

(注)ラセミ体のCetalox(Firmenich社商品名)を用いた。

【0095】

比較例6 衣料用洗剤用香料組成物

実施例9の表5に示した組成を持つ香料組成物94.5質量部に、表10のウッディ-アンバー香料組成物Lを5.5質量部加えると、フルーティ感が強調されバランスが悪く、あたたかさとボリュームは認められなかった。

40

【0096】

【表10】

配合成分(香料組成物L)	質量部
ドデカヒドロ-3a,6,6,9a-テトラメチルナフト[2,1-b]フラン(注)	0.5
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	5
計	5.5

(注)ラセミ体のCetalox(Firmenich社商品名)を用いた。

【0097】

実施例12 衣料用柔軟剤用香料組成物

50

表11に示した組成を持つ香料組成物99.5質量部に、実施例1の香料組成物A(表1)を0.5質量部加えることにより、匂いを整えまとめるとともに、甘さとボリュームのある香りの衣料用柔軟剤用香料組成物を得ることができた。

【0098】

【表11】

配合成分	質量部
オレンジオイル	10
トリシクロデセニルアセテート	8
γ-メチルヨノン	8
アセチルセドレン	7
ヘキシルサリシレート	6
ミューゲタイプ調合香料	5
ローズタイプ調合香料	5
2-メチル-4-(2,2,3-トリメチル-3-シクロpenten-1-イル)-2-ブテン-1-オール	5
フェニルヘキサノール	5
α-n-ヘキシルシンナミックアルデヒド	5
メチルジヒドロジャスマネート	4
フェニルエチルアルコール	4
シクロpentatデカノリド	4
エトキシメチルシクロドデシルエーテル	4
p-t-ブチル-α-メチルヒドロシンナミックアルデヒド	3
p-t-ブチルシクロヘキシルアセテート	3
2-t-ブチルシクロヘキシルエチルカーボネート	3
ジャスミンタイプ調合香料	3
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-カルボキシアルデヒド	2
メチルβ-ナフチルケトン	2
アニスアルデヒド	2
パチヨリオイル	1.5
計	99.5

10

20

30

【0099】

実施例13 衣料用柔軟剤組成物

表12に示した組成を持つ柔軟剤組成物99.5質量部に、実施例12で得られた香料組成物(表11+表1の実施例1)0.5質量部を配合し、これを3g量り取り、水30Lに溶解した。この水溶液に市販の木綿タオル2kgを入れ、25℃で1分間攪拌した。脱水後、室温にて乾燥させ、翌日の木綿タオルの匂いを評価したところ、乾燥布においてもムスク様、サンダル様、フローラル様の香りとともに豊かなボリュームのあるアンバーの香りが感じられ、甘い香りが持続するとの結果が得られた。

【0100】

【表12】

40

配合成分	質量部
ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド(花王社商品名:コーダミンD86P)	15
シリコーン化合物	0.01
塩化カルシウム	0.05
エタノール	2
水	82.44
計	99.5

【0101】

50

実施例14 シャンプー用香料組成物

表13に示した組成を持つ香料組成物99.5質量部に、実施例2の香料組成物B（表1）を0.5質量部加えることにより、フローラルでムスクな柔らかさとともに、甘さとボリュームのあるアンバーな香りを特徴とするシャンプー用香料組成物を得ることができた。

【0102】

【表13】

配合成分	質量部
リナロール	15
メチルジヒドロジャスモネート	13
シクロペニタデカノリド	12
p-t-ブチル- α -メチルヒドロシンナミックアルデヒド	10
シス-3-ヘキセニルサリシレート	10
ジメチルベンジルカルビニルアセテート	5
フェニルエチルアルコール	5.5
シトロネロール	5
1-[2-(1,1-ジメチルエチル)シクロヘキシル]オキシ]-2-ブタノール	5
α -n-ヘキシルシンナミックアルデヒド	4
ベンジルアセテート	4
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	3
オレンジオイル	3
リナリルアセテート	3
γ -メチルヨノン	2
計	99.5

【0103】

実施例15 液体身体洗浄剤用香料組成物

表14に示した組成を持つ香料組成物99.7質量部に、実施例3の香料組成物C（表1）を0.3質量部加えることにより、柔らかくあたたかさのある甘い香りの肌残りを特徴とする液体身体洗浄剤用香料組成物を得ることができた。

【0104】

10

20

30

【表 1 4】

配合成分	質量部
ミューゲタイプ調合香料	15
ローズタイプ調合香料	10
リナロール	8
メチルジヒドロジャスモネート	8
オレンジオイル	5
β -ヨノン	5
シクロヘキシリサリシレート	5
o-t-ブチルシクロヘキシリアセテート	5
シクロペントタデセノリド	5
1-[[2-(1,1-ジメチルエチル)シクロヘキシル]オキシ]-2-ブタノール	4
4-メチル-2-(2-メチルプロピル)テトラヒドロ-2H-4-ピラノール	4
ジメチルベンジルカルビニルn-ブチレート	4
ピペロナール	4
エトキシメチルシクロドデシルエーテル	3
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	3
パチョリオイル	3
2-メチル-4-(2,2,3-トリメチル-3-シクロ penten-1-イル)-2-ブテン-1-オール	3
イソロンギフォラノン	3
γ -ウンデカラクトン	2.5
3a-エチルドデカヒドロ-6,6,9a-トリメチルナフト[2,1-b]フラン(ラセミタイプ [†])	0.2
計	99.7

10

20

フロントページの続き

			F I
A 6 1 K	8/34	(2006.01)	C 1 1 D 3/50
A 6 1 Q	19/10	(2006.01)	C 0 7 C 35/27
A 6 1 Q	5/02	(2006.01)	C 0 7 C 29/00
D 0 6 M	13/144	(2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0
D 0 6 M	13/00	(2006.01)	A 6 1 K 8/34
A 6 1 L	9/01	(2006.01)	A 6 1 Q 19/10
			A 6 1 Q 5/02
			D 0 6 M 13/144
			D 0 6 M 13/00
			A 6 1 L 9/01 Q

(74)代理人 100111028

弁理士 山本 博人

(72)発明者 土岐 直俊

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72)発明者 石田 浩作

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72)発明者 福田 和之

東京都墨田区文花2丁目1番3号 花王株式会社研究所内

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 Flavors Fragr World Perspect , 1988年, p.483-494

Acta Chem Scand Ser B , 1981年, 35(4), p.307-310

J Org Chem , 1989年, 54(22), p.5257-5264

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11B 9/00
 A61K 8/34
 A61L 9/01
 A61Q 5/02
 A61Q 19/10
 C07B 61/00
 C07C 29/00
 C07C 35/27
 C11D 3/50
 D06M 13/00
 D06M 13/144
 CA/REGISTRY(STN)
 CASREACT(STN)
 Science Direct
 JSTPlus(JDreamII)
 JST7580(JDreamII)