

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-505049

(P2007-505049A)

(43) 公表日 平成19年3月8日(2007.3.8)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 33/025 (2006.01)	C 0 7 C 33/025 C S P	4 C 0 8 3
C 1 1 B 9/00 (2006.01)	C 1 1 B 9/00 C	4 H 0 0 6
A 6 1 K 8/34 (2006.01)	A 6 1 K 8/34	4 H 0 5 9
A 6 1 Q 13/00 (2006.01)	A 6 1 Q 13/00 I O I	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2006-525601 (P2006-525601)	(71) 出願人	501105842
(86) (22) 出願日	平成16年9月10日 (2004.9.10)		ジボダン エス エー
(85) 翻訳文提出日	平成18年5月9日 (2006.5.9)		スイス国 1 2 1 4 ヴェルニエ、 シュ
(86) 国際出願番号	PCT/CH2004/000570		マン ド ラ パルフュムリー 5 番
(87) 国際公開番号	W02005/026092	(74) 代理人	100102842
(87) 国際公開日	平成17年3月24日 (2005.3.24)		弁理士 葛和 清司
(31) 優先権主張番号	0321313.9	(72) 発明者	ベルクーシュルツ, カチャ
(32) 優先日	平成15年9月12日 (2003.9.12)		スイス国 シーエイチー4 3 0 3、カイザ
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		ーアオグスト、アオフ デア シャンツ
			5 1
		(72) 発明者	バユグロヴィッツ, イエルジー, アー.
			スイス国 シーエイチー8 0 5 3 チュー
			リッヒ、ヴィーゼルイアッヒャー4 5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 4 - メチルデカ - 4 - エン - 3 - オールおよびフレグランス組成物

(57) 【要約】

本発明は、4 - メチルデカ - 4 - エン - 3 - オールおよびそのフレグランス成分としての使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

4 - メチルデカ - 4 - エン - 3 - オール。

【請求項 2】

4 - メチルデカ - 4 - エン - 3 - オールのフレグランス成分としての使用。

【請求項 3】

4 - メチルデカ - 4 - エン - 3 - オールを含むフレグランス組成物。

【請求項 4】

4 - メチルデカ - 4 - エン - 3 - オールを取り入れるステップを含む、フレグランス利用品の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、4 - メチルデカ - 4 - エン - 3 - オール (4-methyldec-4-en-3-ol)、その製造方法およびそれを含むフレグランス組成物に関する。

フレグランス産業において、香りのノート (odour notes) を高めるか、改善する、または新しい香りのノートを与える新規化合物に、コンスタントな需要がある。

古典的な自然の匂いへ回帰する一般的な傾向から、フローラル、フルーティー、グリーンの香りのノートを高める化合物に特に関心が払われている。驚くべきことに、本発明者らは、4 - メチルデカ - 4 - エン - 3 - オールがこの需要を満たすことを見出した。したがって、本発明は、その一面において、4 - メチルデカ - 4 - エン - 3 - オールのフレグランスとしての使用に関する。

20

【0002】

4 - メチルデカ - 4 - エン - 3 - オールは、単独で、または基剤 (base material) と合わせて用いることができる。ここで用いたように、「基剤」には、エッセンシャルオイル、アルコール、アルデヒドおよびケトン、エーテルおよびアセタール、エステルおよびラクトン、大環状分子 (macrocycles) および複素環などの広範な天然産物および近年利用可能な合成分子から選択される全ての既知の着臭剤分子、および/または、例えば、一般的に当該分野で用いられる担体および他の助剤などのフレグランス組成物において着臭剤と従来から併用して用いられる 1 種または 2 種以上の成分または賦形剤の混合物が含まれる。

30

【0003】

以下のリストは、本発明の化合物と組み合わせ得る既知の着臭剤分子の例を含む：

エーテル油および抽出物、例えば、ツリーモスアブソリュート、バジル油、海狸香、カスタールート油、マートル油、オークモスアブソリュート、ゼラニウム油、ジャスミンアブソリュート、パチュリー油、ローズ油、サンダルウッド油、ワームウッド油、ラベンダー油またはイランイラン油など；

アルコール、例えば、シトロネロール、Ebanol (登録商標)、オイゲノール、ファルネソール、ゲラニオール、Super Muguet (登録商標)、リナロオール、フェニルエチルアルコール、Sandalore (登録商標)、テルピネオールまたはTimberol (登録商標) など。

40

【0004】

アルデヒドおよびケトン、例えば、 α -アミル桂皮アルデヒド、Georgywood (登録商標)、ヒドロキシシトロネラル、Iso E Super (登録商標)、Isoraldeine (登録商標)、Hedione (登録商標)、マルトール、メチルセドリルケトン、メチルイオノンまたはバニリンなど；

エーテルおよびアセタール、例えば、Ambrox (登録商標)、ゲラニルメチルエーテル、ローズオキサイドまたはSpirambrene (登録商標) など。

エステルおよびラクトン、例えば、ベンジルアセテート、セドリルアセテート、 α -デカラクトン、Heivetolide (登録商標)、 γ -ウンデカラクトンまたはベチベニルアセテート (Vetivenyl acetate) など。

50

大環状分子、例えば、アンブレットリド、エチレンブラシエートまたはExaltolide（登録商標）など。

複素環、例えば、イソブチルキノリンなど。

【0005】

本発明の化合物は、広範囲のフレグランス利用品（fragrance applications）において、例えば、香水、家庭用品、ランドリー製品、ボディケア製品および化粧品などのファインおよび機能的な香料の任意の分野において用いられ得る。本化合物は、特定の利用品に応じて、また、他の着臭剤成分の性質および分量に応じて、広く異なる量で用いることができる。割合は、典型的には、利用品に対し、0.001～20重量％である。一態様において、4-メチルデカ-4-エン-3-オールは、0.001～0.05重量％の量で、柔軟仕上剤に用いることができる。他の態様において、4-メチルデカ-4-エン-3-オールは、ファイン香料に0.1～20重量％、より好ましくは、0.1～5重量％の量で用いられ得る。しかしながら、経験豊かな調香師はまた、より低い濃度もしくはより高い濃度で効果を達成するか、または新規な調合を創出し得るので、これらの数値は、一例としてだけ示されるものである。

10

【0006】

本発明の化合物は、単に直接的にフレグランス組成物をフレグランス利用品と混合することによって、フレグランス利用品に用いられることができ、また初期の段階で、例えば、ポリマー、カプセル、マイクロカプセルおよびナノカプセル、リポソーム、膜形成剤（film formers）、炭素またはゼオライトなどの吸収剤、環状オリゴ糖およびそれらの混合物などの捕捉材料に捕捉されることができ、また利用品の光や酵素などの外部刺激により、4-メチルデカ-4-エン-3-オールを放出し、次いで、該利用品と混合するように基質と化学的に結合していてもよい。

20

【0007】

したがって本発明はさらに、4-メチルデカ-4-エン-3-オールをフレグランス成分として組み込むことを含む、またそれを直接的に利用品に混ぜることにより、もしくは、4-メチルデカ-4-エン-3-オールを含み、次いで従来の技術および方法を用いてフレグランス利用品に混合され得るフレグランス組成物を混ぜることにより、フレグランス利用品を製造する方法を提供する。

【0008】

ここで用いるように、「フレグランス利用品」は、例えば香水およびオードトワレなどのファイン香料、皿洗い機用・表面洗浄機用洗剤などの家庭用品、柔軟材、漂白剤、洗剤などのランドリー製品、シャンプー、シャワー用ジェルなどのボディケア製品、並びに、着臭剤を含む、防臭剤、パニシングクリームなどの化粧品などの任意の製品を意味する。この製品のリストは、一例として示され、何ら限定するものとみなされるものではない。

30

【0009】

4-メチルデカ-4-エン-3-オールは、例えば、例1に記載した方法に従い、エチルマグネシウムブロマイドの存在下での、2-メチルオクト-2-エナール（2-methyl oct-2-enal）のアルキル化によって製造し得る。

【0010】

例1：4-メチルデカ-4-エン-3-オール

ジエチルエーテル（10ml）中、2-メチルオクト-2-エナール（2.7g、19mmol）の溶液を、ジエチルエーテル（7.0ml、21mmol）中、エチルマグネシウムブロマイドの3M溶液を、0～5℃で窒素下、同溶液（10ml）で希釈したものに、窒素下でゆっくりと添加した。反応混合物を24時間室温で攪拌し、氷冷した2N HCl溶液に注ぎ、MTBE（100ml）で抽出した。有機層を併せて塩水で洗浄し（2×100ml）、乾燥し（MgSO₄）、減圧下で濃縮した。粗生成物（1.8g、収率55%）を、フラッシュクロマトグラフィーにより精製し（シリカゲル；n-ヘキサン/MTBE 4：1）、嗅覚的に純粋なサンプルを得た（B.p.99 /10 mbar）。

40

【表 1】

^1H -NMR (400 MHz, in CDCl_3): δ 0.82 (t, $J = 7.5$, 3H), 0.89 (t, $J = 7.0$, 3H), 1.22-1.42 (m, 6H), 1.53 (m, 2H), 1.56 (s, 3H), 2.01 (q, $J = 7.2$, 2H), 2.73 (s, 1H), 3.85 (t, $J = 6.8$, 1H), 5.34 (t, $J = 7.2$, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, in CDCl_3): δ 9.9 (q), 10.7 (q), 13.8 (q), 22.4 (t), 27.3 (t), 27.4 (t), 29.1 (t), 31.4 (t), 79.2 (d), 126.6 (d), 136.7 (s). IR (neat): λ_{max} 3356, 2959, 2929, 2873, 2858, 1458, 1335, 1099, 1002, 963 cm^{-1} .

香りの記載：フローラル、ロージー、ファッティー、フレッシュ、メタリック、グリーン 10
ン。

【0011】

例 2：石鹸用フレグランス組成物

【表 2】

成分

重量部

アグルメクス (Agrumex)	15	
4- <i>t</i> -ブチルシクロヘキシルアセテート	50	
カルビトール	302	
<i>p</i> -クレゾール	12	
DPG中ダマセノン1%	15	10
DPG中ダマスコンデルタ 1%	20	
エチルマルトール	2	
フルクトン	10	
ヘリオトロピン	10	
ヒドロキシシトロネラル	20	
4-(<i>p</i> -ヒドロキシフェニル)-2-ブタノン	5	
イオノンベータ	300	20
Iso E Super	50	
リリアール	20	
リナロオール	40	
メチルイオノン	500	
ネオフォリオン (Neofolion)	10	
TEC中ノナジエナール 10%	2	
サンデラ (Sandela)	50	
テルペノイルアセテート	20	30
<i>p</i> -トルルアルデヒド	2	
バニリン	5	
ベンジルアセテート	20	
4-メチルデカ-4-エン-3-オール	20	
	1500	

4 - メチルデカ - 4 - エン - 3 - オールによって、この組成物は、グリーンな自然な感じを与え、より丸みのある、より豊かな、よりクリーミー、そしてフルーティーな匂いになる。 40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/CH2004/000570

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C33/03 C11B9/00

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)

IPC 7 C07C C11B

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 086 945 A (L. GIVAUDAN & CIE SOCIETE ANONYME) 31 August 1983 (1983-08-31) claims 1-19	1-4
A	EP 0 045 453 A (L. GIVAUDAN & CIE SOCIETE ANONYME) 10 February 1982 (1982-02-10) claims 1-21	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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 document 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
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 February 2005

Date of mailing of the international search report

11/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/CH2004/000570

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0086945	A	31-08-1983	DE 3360016 D1	17-01-1985
			EP 0086945 A1	31-08-1983
			JP 1772833 C	14-07-1993
			JP 4065814 B	21-10-1992
			JP 58128332 A	30-07-1983
			US 4572795 A	25-02-1986
EP 0045453	A	10-02-1982	BR 8104839 A	13-04-1982
			CA 1177094 A1	30-10-1984
			DE 3162292 D1	22-03-1984
			EP 0045453 A1	10-02-1982
			ES 8203811 A1	16-07-1982
			US 4482762 A	13-11-1984
			US 4585662 A	29-04-1986
			JP 1680166 C	13-07-1992
			JP 3046455 B	16-07-1991
			JP 57058636 A	08-04-1982

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ボダン, ジョシアンヌ

フランス共和国 エフ - 7 4 1 0 0 アンヌマッス、リュウ エール・ノダン 6

Fターム(参考) 4C083 AC091 BB41 CC01 EE03

4H006 AA01 AA03 AB14 FC74 FE11

4H059 BA12 BB03 DA09 EA36