

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3558299号
(P3558299)

(45) 発行日 平成16年8月25日(2004.8.25)

(24) 登録日 平成16年5月28日(2004.5.28)

(51) Int.Cl.⁷C 1 1 B 9/00
A 2 3 L 1/226
A 6 1 K 7/46

F I

C 1 1 B 9/00 V
A 2 3 L 1/226 F
A 6 1 K 7/46 3 9 5

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-45225
 (22) 出願日 平成6年2月17日(1994.2.17)
 (65) 公開番号 特開平7-228886
 (43) 公開日 平成7年8月29日(1995.8.29)
 審査請求日 平成11年9月28日(1999.9.28)
 審判番号 不服2001-21642(P2001-21642/J1)
 審判請求日 平成13年12月4日(2001.12.4)

(73) 特許権者 000000952
 カネボウ株式会社
 東京都墨田区墨田五丁目17番4号
 (73) 特許権者 000214537
 長谷川香料株式会社
 東京都中央区日本橋本町4丁目4番14号
 (72) 発明者 駒木 亮一
 神奈川県小田原市寿町5丁目3番28号
 鐘紡株式会社 化粧品研究所内
 (72) 発明者 本多 勉
 神奈川県川崎市中原区刈宿335 長谷川
 香料株式会社 技術研究所内
 (72) 発明者 増田 稔
 神奈川県川崎市中原区刈宿335 長谷川
 香料株式会社 技術研究所内
 最終頁に続く

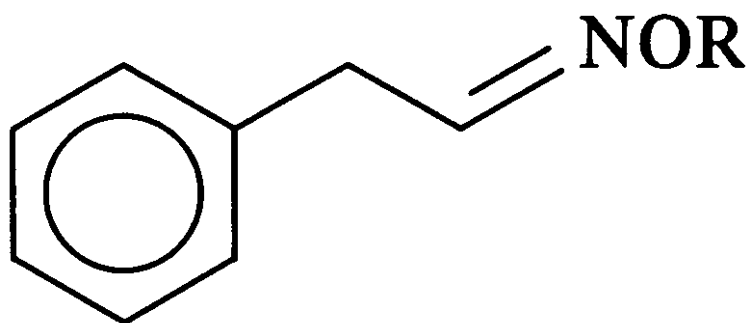
(54) 【発明の名称】 香料組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)

【化1】



10

(式中、RはC₁ ~ C₆のアルキル基を示す)

20

で表されるフェニルアセトアルデヒドO - アルキルオキシムを有効成分として含有することを特徴とする香料組成物。

【請求項2】

フェニルアセトアルデヒドO - アルキルオキシムの含有量が0.001～30重量%である請求項1記載の香料組成物。

【請求項3】

請求項1記載のフェニルアセトアルデヒドO - アルキルオキシム（但し、フェニルアセトアルデヒド - O - メチルオキシムを除く）を有効成分として含有することを特徴とする香料組成物。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、新鮮でクリーン及びフローラルでマイルドな香気を付与することができ、かつ持続性を有する香料組成物に関する。特に、香粧品用香料及び飲食品用香料として有用な香料組成物に関する。

【0002】

【従来技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、香粧品用香料及び飲食品用香料において、消費者の嗜好性の多様化とともに、従来にはない新しいタイプの香気・香味を有する香料に対するニーズが高まり、マイルドで新鮮な香質を有し、持続性に優れたユニークな香料素材の開発が望まれている。このような背景にあって、香料素材を適宜に、またその配合量を変えて組合せ、できるだけ天然らしさを有するように調合する研究等が行われているが、マイルド感、フレッシュおよびそれらの持続性の点で優れた香料組成物の開発は未だ充分ではない。

20

【0003】

一方、近年、*Michelia champaca*（モクレン科）、*Ginger Lily*（しょうが科）及び*Citrus unshiu* *Marcortich*（温州みかん属）の花の香気成分としてフェニルアセトアルデヒドO - アルキルオキシムが微量存在することが知られている（*アグリカルチュアル バイオロジカル ケミストリー*（*Agric. Biol. Chem.* 第43巻，第1号，第195頁，1979年））。

30

【0004】

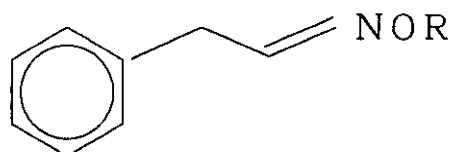
【課題を解決しようとするための手段】

かかる実情において、本発明者らは、天然の花の香りに含有されている芳香族のアルデヒド誘導体、特にオキシム体に着目し、それらを合成して各化合物の香気特性について研究を行った。

【0005】

その結果、一般式（1）

【化2】



(1)

40

（式中、RはC₁～C₆のアルキル基を示す）

で表されるフェニルアセトアルデヒドO - アルキルオキシムを有効成分として含有することを特徴とする香料組成物が、新鮮でグリーンかつフローラルな香気でマイルドな天然ら

50

しい香りを付与し、かつ持続性に優れることを見出し、本発明を完成した。

【0006】

すなわち、本発明の目的は、上記一般式(1)の化合物を含有する新鮮でグリーンかつフローラルな香気でマイルドな天然らしい香りを付与し、かつ持続性に優れる香料組成物を提供することにある。

【0007】

本発明において上記一般式(1)のオキシムには、シン又はオキシムの立体異性体があるが、そのいずれでも又それらの混合物でも使用することができる。

【0008】

これらのオキシムは、公知の方法によって容易に合成することができる。例えば、フェニルアセトアルデヒドとO-アルキルヒドロキシルアミン鉱酸塩の水系溶液を冷却下攪拌しながらアルカリ水溶液を滴下して反応させることによってフェニルアセトアルデヒドO-アルキルオキシムを合成することができる。

【0009】

本発明の香料組成物に対する上記一般式(1)の化合物の配合量は、該組成物によって表現しようとする香気特性に応じて任意に選択することができるが、通常上記一般式(1)の化合物の一種又は二種以上を0.001~30重量%、好ましくは0.05~15%程度の範囲内の配合量を挙げることができる。

【0010】

本発明のオキシムは天然精油、天然香料、及び合成由来の多数の公知の香料物質成分とも良く調和し、これを含有させることにより、新規な香料組成物を調整することができる。例えばオレンジ、レモン、ライム、グレープフルーツなどの柑橘精油、ラベンダー油、コリアンダー油、ジャスミン油、ゼラニウム油、ベルガモット油などの天然精油に対しても良く調和して、マイルドで新鮮さがあつたその精油の特徴を強調することができる。

【0011】

かくして、本発明によれば、前記式(1)の化合物を特定量配合することによりマイルドで新鮮なグリーンかつフローラルさを有した嗜好性の高い香気を付与する香料組成物を提供することができ、該組成物を利用して式(1)の化合物を香気成分として含有することの特徴とする香粧品類、飲食品類、保健・衛生・医薬品等を提供することができる。例えば、香水、石鹸、ボディシャンプー、シャンプー・リンス類、洗剤、ヘアークリーム類、ポマード類、その他の毛髪用化粧料基剤；オシロイ、口紅、その他の化粧料基剤や化粧料洗剤基剤等に、そのユニークな香気を付与できる適当量を添加した化粧品類を提供できる。また、例えば、果汁飲料類、果実酒類、乳飲料類、炭酸飲料類のごとき飲料類；アイスクリーム類、シャーベット類、アイスキャンデーのごとき冷菓類；和洋菓子類、ジャム類、チューインガム類、パン類、コーヒー、ココア、紅茶、お茶のごとき嗜好品類；和風スープ類、洋風スープ類のごときスープ類；風味調味料、各種のインスタント飲料乃至食品類、各種スナック食品類などにそのユニークな香気香味を付与できる適当量を添加した飲食品類を提供できる。さらにまた、洗濯用洗剤類、消毒用洗剤類、室内芳香剤その他各種の保健・衛生材料類；医薬品の服用を容易にするための矯味、賦香剤などの保健・衛生・医薬品類を提供できる。

【0012】

以下に、アルキルオキシムの合成例及び本発明について、実施例を挙げて更に詳細に説明する。

【0013】

【実施例】

参考例1 フェニルアセトアルデヒドO-メチルオキシムの合成方法

フェニルアセトアルデヒド9.7gとO-メチルヒドロキシアミン塩酸塩7.5gと水15gをフラスコに仕込み、氷水で冷却しながら15%炭酸ナトリウム水溶液63.5gを内温9~12℃にて80分で滴下し攪拌する。その後室温にて3時間攪拌反応する。反応液に水を加え、エーテル抽出し、ブライン洗淨、脱水後エーテルを留去してフェニルア

10

20

30

40

50

セトアルデヒド O - メチルオキシムの粗製 12 g を得た。これを減圧蒸留して精製し、フェニルアセトアルデヒド O - メチルオキシムのシン及びアンチの混合物 11.1 g (沸点 74 °C / 3 mmHg、GLC 純度 97.8%、収率 92.5%) を得た。上記の合成方法に準じて O - メチルヒドロキシ塩酸塩の代わりに各種の O - アルキルヒドロキシアミン塩酸塩を用いて対応する式 (1) 化合物を得た。それらの香気を表 1 に示す。

【0014】

【表 1】

式 (1) の R 部	香 気
メチル	フレッシュ感のある花様、草様
エチル	やわらかな花様、果実様、草様
イソプロピル	やわらかな甘い花様、果実様、草様
n-ブチル	おだやかな花様、草様、スパイシー
t-ブチル	おだやかな甘い花様、草様、木様
イソペンチル	弱いやや重い花様、草様、木様
n-ヘキシル	重厚感のある花様、草様、木様

【0015】

実施例 1 リラタイプの調合香料組成物

フェニルエチルアセテート	10	重量部
シンナミックアルコール	40	"
ターピネオール	130	"
シクラメンアルデヒド	10	"
ヘリオトロピン	50	"
シンナミルアセテート	10	"
カーネーション	20	"
リナロール	30	"
インドール	2	"
スティラックスレジノイド	30	"
イランイラン	10	"
ヒドロキシシトロネラル	290	"
ベンジルアセテート	20	"
アニスアルデヒド	20	"
アブソリュートジャスミン	20	"
フェニルエチルアルコール	278	"

アニスアルコール 3 0 "

合計 1 0 0 0 "

【 0 0 1 6 】

上記組成物 9 7 g にフェニルアセトアルデヒド O - メチルオキシムを 3 g 混合して新規調合香料組成物を調製した。

この新規調合香料組成物と該化合物を加えていない上記のリラタイプの調合香料組成物について、専門パネラー 1 0 人により比較した。その結果、専門パネラー 1 0 人の全員が該化合物を加えた新規調合香料組成物は、新鮮なフレッシュグリーン感を伴うシトラス様の香気が強調され、天然のリラの特徴をとらえ持続性の点でも格段に優れているとした。

【 0 0 1 7 】

実施例 2

実施例 1 においてフェニルアセトアルデヒド O - メチルオキシムの代わりに、O - エチルオキシム、O - n - ブチルオキシム、O - n - ヘキシルオキシムをフェニルアセトアルデヒド O - メチルオキシムの合成法に準じて合成し、それぞれ 3 g をリラタイプの調合香料組成物 9 7 g に混合してそれぞれの新規調合香料組成物を調製した。

この新規調合組成物について専門パネラー 1 0 人により比較した。その結果、専門パネラー 1 0 人の全員が O - エチルオキシムはフレッシュさの中にやわらかなグリーン感のシトラス様、O - n - ブチルオキシムはマイルドなグリーン感を伴う花様、O - n - ヘキシルオキシムはフレッシュさはあるが青み感のある草様と、それぞれに香気が強調され、いずれも天然のリラの特徴を有しており、持続性の点でも優れているとした。

【 0 0 1 8 】

実施例 3 パイナップル様の調合香料組成物

エチルアセテート 3 0 0 重量部

エチルブチレート 2 5 0 "

イソアミルアセテート 1 0 0 "

イソアミルバレレート 5 5 "

イソ酪酸 7 0 "

イソ吉草酸 3 0 "

アリルカプロエート 3 5 "

エチルカプロエート 2 0 "

エチルカプリレート 1 5 "

エチルカプレート 2 0 "

イソミルアルコール 3 5 "

ジエチルマロネート 3 0 "

シトラール 1 5 "

リナロール 5 "

マルトール 2 0 "

1 0 0 0 "

【 0 0 1 9 】

上記組成物 9 6 g にフェニルアセトアルデヒド O - メチルオキシムの合成法に準じて合成したフェニルアセトアルデヒド O - イソプロピルオキシムを 4 g 混合して新規なパイナップル様の調合香料組成物を調製した。

この新規調合香料組成物と該化合物を加えていない上記のパイナップル様調合香料組成物について、専門パネラー 1 0 人により比較した。その結果、専門パネラー 1 0 人の全員が該化合物を加えた新規調合香料組成物は、フレッシュでやわらかな甘さのある花様の香気が強調された天然パイナップルの特徴をとらえ持続性の点でも格段に優れているとした。

【 0 0 2 0 】

実施例 4

実施例 3 においてフェニルアセトアルデヒド O - イソプロピルオキシムの代わりに O - メチルオキシム、O - エチルオキシム、O - n - ブチルオキシム及びフェニルアセトアルデ

10

20

30

40

50

ヒドO - メチルオキシムの合成法に準じて合成したO - t - ブチルオキシム、O - イソペンチルオキシムのそれぞれ5種の4 gをパイナップル様調合香料組成物96 gに混合して、それぞれの新規調合香料組成物を調製した。

この新規調合香料組成物について専門パネラー10人により比較した。その結果、専門パネラー10人の全員がO - メチルオキシムはフレッシュ感の強いグリーンシトラス様、O - エチルオキシムはフレッシュさとやわらかなグリーンさを持つ花様、O - n - ブチルオキシムはマイルドなグリーンでハーバルな花草様、O - t - ブチルオキシムはフレッシュさの中にマイルドな甘さを持つ花様、O - イソペンチルオキシムはフレッシュな青みを持つ草様とそれぞれの香気が強調された天然パイナップルの特徴をとらえ持続性の点でも優れているとした。

10

【0021】

【発明の効果】

本発明は、マイルドで新鮮なグリーンかつフローラルさをもった嗜好性と持続性の高い香料組成物を提供することが明らかである。

フロントページの続き

(72)発明者 立原 徹
神奈川県川崎市中原区刈宿335 長谷川香料株式会社 技術研究所内

合議体

審判長 板橋 一隆

審判官 西川 和子

審判官 佐藤 修

(56)参考文献 Dev.Food Sci., Vol.18(Flavors Fragrances), pp
.607~625(1988)
J.Essent.Oil Res., Vol.3, No3, pp.129-146, (19
91)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C11B 9/00~9/02

REGISTRY

CA