

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4375814号
(P4375814)

(45) 発行日 平成21年12月2日(2009. 12. 2)

(24) 登録日 平成21年9月18日(2009. 9. 18)

(51) Int.Cl.		F 1	
C 1 1 B	9/00	(2006. 01)	C 1 1 B 9/00 Z
A 6 1 K	8/00	(2006. 01)	A 6 1 K 8/00

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平10-531709	(73) 特許権者	クエスト・インターナショナル・ビー・ブイ
(86) (22) 出願日	平成10年1月20日(1998. 1. 20)		イ
(65) 公表番号	特表2001-508823(P2001-508823A)		オランダ国、1 4 1 1・ジーピー・ナーデン、ヒュイゼルストラートウェグ 2 8
(43) 公表日	平成13年7月3日(2001. 7. 3)	(74) 代理人	弁理士 山崎 行造
(86) 国際出願番号	PCT/GB1998/000166		
(87) 国際公開番号	W01998/032820	(74) 代理人	弁理士 岡田 希子
(87) 国際公開日	平成10年7月30日(1998. 7. 30)		
審査請求日	平成17年1月20日(2005. 1. 20)	(74) 代理人	弁理士 前 直美
(31) 優先権主張番号	97300457.5		
(32) 優先日	平成9年1月24日(1997. 1. 24)	(74) 代理人	ヴァン・ダー・ウィールド、アントニウス・ヨハンス・アルベルタス
(33) 優先権主張国	欧州特許庁(EP)		
(31) 優先権主張番号	97304146.0	(72) 発明者	オランダ国、1 2 7 3・ジーエヌ・ホイゼン、ハインド 1 1
(32) 優先日	平成9年6月13日(1997. 6. 13)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁(EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 大環状ムスク混合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヘキサデカノライド、並びにシクロペンタデカノン及びペンタデカノライドの少なくともいずれか 1 つからなるムスク混合物。

【請求項 2】

ヘキサデカノライド及びシクロペンタデカノンを含む請求項 1 に記載のムスク混合物。

【請求項 3】

さらにペンタデカノライドを含む請求項 2 に記載のムスク混合物。

【請求項 4】

皮膚、毛髪、又は織物ファイバーを処理する方法であって、請求項 2 の大環状ムスクであるヘキサデカノライド及びシクロペンタデカノンの混合物を、前記皮膚、毛髪、又は織物ファイバーに適用することを特徴とする、方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、大環状ムスクの混合物、及び、織物繊維のような種々の物質へ適用するための香料物質としての使用に関する。

ムスクフレグランスは、周知であり、及び、広範囲の製品の、香料中の香料成分として大いに使用される。洗濯用洗剤、織物柔軟剤、すすぎコンディショナー、及び織物繊維に使用することを意図されたその他の製品に使用される香料は、第一に、多環式ムスクの種類のムスク香料を含む。この種類の周知の例は、エクストラライド(Extralide)、トナライド(Tonalide)、トラセオライド(Traseolide)、ガラクソライド(Galaxolide)など

のような種々の商品名で市販されている。

洗濯用洗剤、繊維柔軟剤などに使用するための香料に使用される香料成分の重要な特性は、その対ファイバー存続性(substantivity)、すなわち、洗浄水又はすすぎ水とともに流されてしまわず、また、洗濯乾燥機中で蒸発しないで繊維繊維に結合する能力である。良好な対ファイバー存続性を有する香料は、布を洗浄及び乾燥させた後数日又は数週間、洗濯物に感知できる香料を付与することができる。一方、かかる存続性を有しない香料は数時間後に感知できなくなる。

一般に香料成分及び特に洗剤に使用されるものの他の重要な特性は、その生物分解性である。香料成分の良好な生物分解性は、環境での望ましくない蓄積を防ぐ。

多環式ムスクは、洗濯物を処理する製品用の香料中に広範囲に使用されるが、他の香料成分と比較してそのファイバー存続性は変化に富み、良好とみなされるものもあれば、妥当又は妥当にまで至らないものもある。

大環状ムスクは、香料製造において長く周知である。香料成分のこの種類の周知の例は、シクロヘキサデカノン、ヘキサデカノライド、シクロペンタデカノン、ペンタデカノライド、及び種々の不飽和及び／又はメチル置換されたこれらの同族体を含む。これまでこれらの化合物の使用は、大部分、いわゆる「純度の高い香水」、すなわち、肌に直接使用する香料又は化粧製品中に使用される香料に制限されていた。ヘアケア製品のようなものでは、特定の存続性、すなわち、洗浄又はすすぎに対する抵抗性を有することが、独特の利点となるにもかかわらず、この領域の多くの適用では、かかる存続性が要求されることはない。又、大環状ムスクのファイバー存続性は、化合物により変化する：妥当とみなされるものもあるが、多くはせいぜい中庸以下であるとみなされる。他方で、大環状ムスクは生物分解しやすい。

大環状ムスクであるヘキサデカノライド、シクロペンタデカノン、及びペンタデカノライドの少なくとも2つの混合物は、セルロース性及びタンパク性物質に対する存続性を有し、この存続性は、より存続性のある多環式ムスクの存続性に匹敵し、たいいていの場合、このような物質に対するヘキサデカノライド、シクロペンタデカノン、及びペンタデカノライドの各別の成分の存続性と少なくとも同程度に良好であるか、これらよりも非常に良好である。したがって、このような、ヘキサデカノライド、シクロペンタデカノン、及びペンタデカノライドの少なくとも2つの混合物は、髪、毛、及び綿のようなタンパク性又はセルロース性ファイバーを処理するか、又は皮膚を洗浄又はすすぐことを意図された製品中に使用される香料のための香料成分として非常に適している。

それゆえ、本発明は、大環状ムスクであるヘキサデカノライド、シクロペンタデカノン、及びペンタデカノライドの少なくとも2つの混合物を含み、皮膚、髪、又は繊維繊維を処理する製品を提供し、この混合物は、促進された存続性を有する。かかる混合物を本明細書において「ムスク混合物」という。好ましいムスク混合物は、ヘキサデカノライド及びシクロペンタデカノン及び任意にペンタデカノライドの混合物である。特に好ましくは、ヘキサデカノライド及びシクロペンタデカノンの混合物である。皮膚を処理するための製品は、例えば、バス及びシャワー製品、洗顔料などである。髪を処理するための製品は、例えば、シャンプー、ヘアリンスコンディショナーなどである。洗濯物、布、繊維などのような繊維ファイバーを取り扱う製品は、洗濯物洗浄剤、繊維柔軟剤、すすぎコンディショナー、繊維スプレー、アイロン掛け助剤であり、及び、布、繊維などを処理することを意図された類似の製品は、本明細書において集約的に「ファイバー処理製品」という。好ましい本発明のファイバー処理製品は、綿、毛及びナイロンを処理することを意図し、より特定すると、綿を処理することを意図されている。

本発明のムスク混合物は、本発明の製品にそのまま組込むことができる。しかし、好ましくは、それらは、製品に、ムスク臭以外の多くの他の望ましい臭覚特性を付与する完全な香料の一部を形成する。このような香料では、ムスク臭が1成分である、調和の取れた総合的なにおいを得るために、ムスク混合物は、当技術分野に周知の多くの他の香料成分とブレンドされる。

したがって、本発明は、本発明のムスク混合物を含む香料も又提供する。これらの大環状

10

20

30

40

50

ムスク混合物は、容易に生物分解され、存続性では多環式ムスクと同様に周知であるので、これらは、このような香料において部分的又は完全に多環式ムスクに置換することができる。したがって、本発明の大環状ムスク混合物を含む香料であって、いずれの多環式ムスクをも含まない香料は、本発明の特定の態様である。本発明の他の態様は、ムスク混合物とともに、このような香料中で他に使用されるよりも少量の多環式ムスクを含む香料である。

さらに、本発明は、大環状ムスクであるヘキサデカノライド、シクロペンタデカノン、及びペンタデカノライドの2つ又は3つ全ての混合物を提供する。ペンタデカノライド及びシクロペンタデカノンの混合物は、シクロペンタデカノンをペンタデカノライドへ転位させるバイエルービリガー (Bayer-Villiger) 型反応の反応生成物として当技術分野に周知である。これについては、特開平4-001189号及び特開昭63-230685号を参照のこと。しかし、このような混合物は、所望のペンタデカノライドを分離しないまま香料に適しているとは記載されていない。ヘキサデカノライド及びシクロペンタデカノン又はペンタデカノライドのいずれか又は両方とのムスク混合物は、新規である。好ましくは、ヘキサデカノライド及びシクロペンタデカノン及び任意にペンタデカノライドの混合物である。特に好ましくは、ヘキサデカノライド及びシクロペンタデカノンの混合物である。

本発明のムスク混合物は、好ましくは、各々の成分を多くとも90重量%含む。したがって、2つの成分からなるとき、混合物は、好ましくは各々を10乃至90重量/重量%含む。より好ましくは、これらは、各々の成分を多くとも80重量/重量%含む。これは、成分が2つの混合物について、各々を20乃至80%であることを意味する。最も好ましくは、混合物は、各々の成分を多くとも70%含む。特に好ましくは、少なくともヘキサデカノライド及びシクロペンタデカノンを各々70乃至30重量%の間の量で含むムスク混合物である。

存続性は、以下に記載する標準的な方法にしたがって、本発明のムスク混合物、又は比較の他のムスク混合物を含む、綿織物用の織物柔軟剤又は毛髪用シャンプーとして芳香付けられた製品で物質のサンプルを処理した後、パネルにより臭覚的に評価された。したがって、評価は、実質的に相対的な臭覚の強度の測定である。香料成分の混合物の感知された臭気強度は、一般に、各成分の感知された強度の合計よりも低い。したがって、本発明の2つの成分のムスク混合物の1:1混合物の感知される臭覚の強度は、このような混合物では、臭気の抑制が一般的に見受けられるように、別々の成分の強度の合計よりも低いことが予想される。これに対して、本発明のムスク混合物で処理された物質の感知された臭気強度は、等量の別々の成分で処理された物質の感知強度と少なくとも同じであるが、たいていの場合、より大きい。

本発明のムスク混合物と香料中で有利に組合せることのできる他の香料成分は、例えば、特定の天然抽出物、エッセンシャルオイル、抽出物、レジノイド、樹脂、濃縮物などであり、また、飽和及び不飽和化合物、脂環式、炭素環式、及び複素環化合物を含む、炭化水素、アルコール、アルデヒド、ケトン、エーテル、酸、エステル、アセタール、ケタール、ニトリルなどの合成物質などである。

このような香料成分は、例えば、S.Arctander、Perfume and Flavor Chemicals (Montclair, N.J., 1969)、S.Arctander、Perfume and Flavor Materials of Natural Origin (Elizabeth, N.J., 1960) 及び“Flavor and Fragrance Materials-1997”、Allured Publishing Co.Wheaton, Ill.USA、又はこの年1回の刊行物の以前の版に記載されている。

本発明のムスク混合物と組合せて使用することのできる香料成分の例は、グラニオール、酢酸グラニル、リナロール、酢酸リナリル、テトラヒドロリナロール、シトロネロール、酢酸シトロネリル、ジヒドロミルセノール、酢酸ジヒドロミルセノール、テトラヒドロミルセノール、テルピネオール、酢酸テルピニル、ノポール、酢酸ノピル、2-フェニルエタノール、酢酸2-フェニルエチル、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、サリチル酸ベンジル、酢酸スチラリル、安息香酸ベンジル、サリチル酸アミル、ジメチルベンジルカルビノール、酢酸トリクロロメチルフェニルカルビニル、酢酸p-タートブチルシクロヘキ

10

20

30

40

50

シル、酢酸イソノニル、酢酸ベチベリル、ベチベロール、 α -ヘキシルシンナムアルデヒド、2-メチル-3-(p-タートブチルフェニル)プロパナール、2-メチル-3-(p-イソプロピルフェニル)プロパナール、3-(p-タートブチルフェニル)-プロパナール、2,4-ジメチルシクロヘキシ-3-エニル-カルボキシアルデヒド、酢酸トリクロロデセニル、プロピオン酸トリクロロデセニル、4-(4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル)-3-シクロヘキセンカルボキシアルデヒド、4-(4-メチル-3-ペンテニル)-3-シクロヘキセンカルボキシアルデヒド、4-アセトキシ-3-ペンチルテトラヒドロピラン、3-カルボキシメチル-2-ペンチルシクロペンタン、2-n-ヘプチルシクロペンタノン、3-メチル-2-ペンチル-2-シクロペンタノン、n-デカナール、n-ドデカナール、9-デセノール-1、フェノキシエチルイソブチレート、フェニルアセトアルデヒドジメチルアセタール、フェニルアセトアルデヒドジエチルアセタール、ゲラニルニトリル、シトロネリルニトリル、酢酸セドリル、3-イソカンフィルシクロヘキサノール、セドリルメチルエーテル、イソロンギフォラノン、オウベピンニトリル、オウベピン、ヘリオトロピン、クマリン、オイゲノール、バニリン、ジフェニルオキシド、ヒドロキシシトロネラル、イオノン類、メチルイオノン類、イソメチルイオノン類、イロン類、シス-3-ヘキセノール及びこれらのエステル類、インダンムスク類、テトラリンムスク類、イソクロマンムスク類である。

本発明のムスク混合物が香料又は香り付けられる製品に使用され得るときの量は、広範囲で変動し得、これは、製品の正確な性質、ムスク混合物が使用される香料の他の成分の性質及び量、及び所望の臭覚効果に依存する。したがって、広い範囲を特定することのみが可能であるが、これは、当技術分野の専門家に、本発明のムスク混合物を彼独自の目的のために使用することが十分可能な程度の情報を提供する。香料中0.01重量%以上の量の本発明のムスク混合物は、一般に、感知できる臭覚効果を有する。好ましくは、量は、少なくとも0.1重量%、より好ましくは少なくとも0.5%である。製品中に存在する本発明のムスク混合物の量は、一般に、少なくとも10重量ppm、好ましくは少なくとも50重量ppm、より好ましくは少なくとも100重量ppmである。

本発明は、さらに以下の実施例で説明される。

実施例 1

一つの多環式ムスク及び大環状ムスクと、本発明のムスク混合物とのファイバー存在性の比較

試験されるムスク及びムスク混合物の70%ミリスチン酸イソプロピル溶液を一つのアルクアド(Alquad)織物柔軟剤(GT117B)中に0.25重量/重量%で計量して加えた。試験は、6インチ(約15.24cm)×6インチ(約15.24cm)(重量:16g)の綿のパイルタオル片を、以下の方法にしたがって、雰囲気温度において、テルゴトメーター(tergotometer)で、すすぐことにより実施された:

3gの試験するムスクを含む織物柔軟剤を、1lの水に添加し、1分間攪拌して分散させた。織物片を加え、10分間、100rpmの一定の攪拌で洗浄した。洗浄サイクルが完了すると、織物片を手で絞り、20時間ライン乾燥させた。

布を14人からなるパネルにより臭覚的に評価した。10点のスケールを9(非常に良好)から0(非常に乏しい)までの範囲で使

結果を以下の表1に示す。

表 1

<u>ムスク</u>	<u>評価</u>	<u>標準偏差</u>
ムスク混合物 1*	6.9	1.5
ヘキサデカノライド	4.8	2.1
シクロペンタデカノン	5.9	2.9
トナライド**	7.2	1.5
ガラクソライド***	3.8	2.3

10

* 50%のヘキサデカノライド及び50%のシクロペンタデカノンからなるムスク混合物

** PFWにより市販されている多環式ムスクの商標

*** IFFにより市販されている多環式ムスクの商標

実施例 2

20

シクロペンタデカノライドのみ及びトナライドと比較するために、シクロペンタデカノライドと一つ又は両方の他の大環状ムスクを等量で含む混合物を使用して、実施例 1 の方法を繰り返した。結果を以下の表 2 に示す。

表 2

<u>ムスク</u>	<u>評価</u>	<u>標準偏差</u>
ペンタデカノライド／		
シクロペンタデカノン	5.2	2.8
ペンタデカノライド／		
ヘキサデカノライド	5.7	2.1
ペンタデカノライド／		
シクロペンタデカノン／		
ヘキサデカノライド	6.5	1.4
シクロペンタデカノライド	3.2	2.0
トナライド	6.7	1.4

30

40

実施例 3

毛織布の同様の片を使用して実施例 1 の方法を繰り返した。布を 9 人からなるパネルにより、ライン乾燥の前後にすなわち、湿ったときと、乾燥した後とに、臭覚的に評価した。臭気は、任意に評価 10 を与えるトナライドで処理された布のにおいと比較して評価された。結果を以下の表 3 A 及び B に示す。

表 3

<u>ムスク</u>	<u>評価</u>	<u>標準偏差</u>
------------	-----------	-------------

A (湿った)

ムスク混合物 1	10.0	3.9
ヘキサデカノライド	5.8	4.0
シクロペンタデカノン	9.4	4.5
トナライド	10	0

10

B (乾燥した)

ムスク混合物 1	9.8	3.8
ヘキサデカノライド	6.4	3.0
シクロペンタデカノン	6.1	4.2
トナライド	10	0

20

実施例 4

一つが多環式ムスク、二つの大環状ムスク、及びこれら2つの50/50混合物の毛髪存在性の比較

試験される香料成分を、香り付けされていないシャンプーベースに0.3重量/重量%で計量して加えた。この試験は、10gの毛髪の房を各々0.2のシャンプーを含む等量のシャンプー溶液で、30秒間洗浄することにより実施した。泡だらけの毛髪の房を1分間放置し、次に流出する水道水の中で15秒間すすいだ。続いて毛髪の房を臭気評価の前に無臭の空气中で18時間ライン乾燥させた。一つの毛髪の房は、対照として香り付けされていないシャンプーで同様に処理された。

30

毛髪の房は、13人からなるパネルにより臭覚的に評価された。10点のスケールを、1（非常に乏しい）から10（非常に良好）までで使用した。結果を以下の表4に示す。

表 4

<u>ムスク</u>	<u>評価</u>	<u>標準偏差</u>
------------	-----------	-------------

ヘキサデカノライド	5.2	1.4
シクロペンタデカノン／		
ヘキサデカノライド	5.0	1.0
シクロペンタデカノン	2.8	1.7
ガラクソライド	4.9	1.6

40

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 97304402.7

(32)優先日 平成9年6月23日(1997.6.23)

(33)優先権主張国 欧州特許庁(EP)

(31)優先権主張番号 97305835.7

(32)優先日 平成9年8月1日(1997.8.1)

(33)優先権主張国 欧州特許庁(EP)

(72)発明者 ペイン、イアン・マイケル

英国、ケント・ティーエヌ24・0アールワイ、アシュフォード、ウィルズボロー、ハンター・ロード 5、フォー・ウェルズ

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 特表平11-504994(JP, A)

特表平11-504976(JP, A)

CN 1059937 A(中国公開特許)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11B 9/00

A61K 8/00

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)

JSTPlus(JDreamII)

JST7580(JDreamII)

Science Direct