

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02020/004468

発行日 令和3年8月5日(2021.8.5)

(43) 国際公開日 令和2年1月2日(2020.1.2)

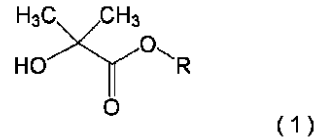
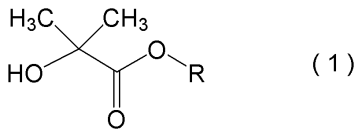
(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 1 1 B 9/00 (2006.01)	C 1 1 B 9/00 S	4 B 0 4 7
C 1 1 D 3/50 (2006.01)	C 1 1 D 3/50	4 C 0 7 6
C 0 7 C 69/675 (2006.01)	C 0 7 C 69/675 C S P	4 C 0 8 3
A 6 1 K 47/14 (2006.01)	A 6 1 K 47/14	4 H 0 0 3
A 6 1 Q 13/00 (2006.01)	A 6 1 Q 13/00 1 0 1	4 H 0 0 6
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く		

出願番号 特願2020-527581 (P2020-527581)	(71) 出願人 000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2019/025396	
(22) 国際出願日 令和1年6月26日(2019.6.26)	
(31) 優先権主張番号 特願2018-121112 (P2018-121112)	(74) 代理人 110002620 特許業務法人大谷特許事務所
(32) 優先日 平成30年6月26日(2018.6.26)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(72) 発明者 岡本 淳 新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内
	(72) 発明者 ▲榊▼田 恵理子 新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内
	(72) 発明者 横堀 海 新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α-ヒドロキシイソ酪酸エステル化合物、香料組成物、及び香料としての使用

(57) 【要約】

式(1)で表される化合物を含有する香料組成物。式(1)中、Rは炭素数2~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。

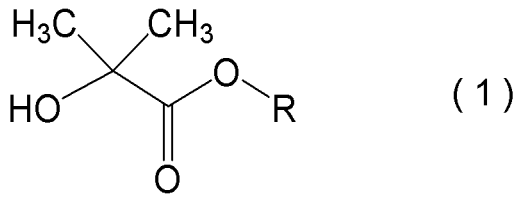


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1)で表される化合物を有効成分として含有する香料組成物。

【化 1】



10

(式(1)中、Rは炭素数2～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。)

【請求項 2】

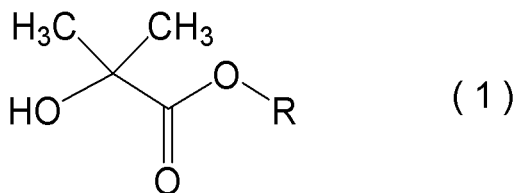
式(1)中、Rがエチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、セカンダリーブチル基、ターシャリーブチル基、3-メチルブタン-2-イル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、ネオペンチル基、2-メチルペンチル基、4-メチルペンタン-2-イル基、ノルマルヘキシル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基よりなる群から選択される、請求項1に記載の香料組成物。

【請求項 3】

式(1)で表される化合物の香料としての使用。

20

【化 2】



(式(1)中、Rは炭素数2～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。)

【請求項 4】

式(1)中、Rがエチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、セカンダリーブチル基、ターシャリーブチル基、3-メチルブタン-2-イル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、ネオペンチル基、2-メチルペンチル基、4-メチルペンタン-2-イル基、ノルマルヘキシル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基よりなる群から選択される、請求項3に記載の使用。

30

【請求項 5】

式(1)で表される化合物が、ミント様の香りを付与する、請求項3又は4に記載の使用。

【請求項 6】

式(1)で表される化合物が、グリーンノートの香りを付与する、請求項3又は4に記載の使用。

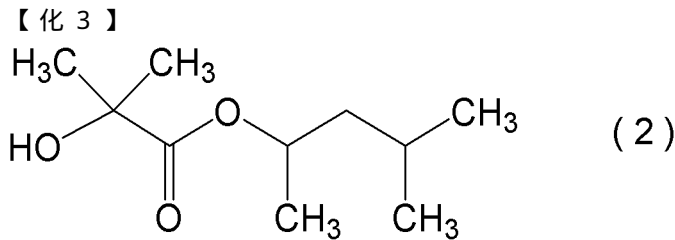
40

【請求項 7】

式(1)で表される化合物が、フルーティノートの香りを付与する、請求項3又は4に記載の使用。

【請求項 8】

下記式(2)で表される化合物。



【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 α -ヒドロキシイソ酪酸エステル化合物、香料組成物、及び香料としての使用に関する。

【背景技術】

【0002】

イソ酪酸エステルには香料として有用な化合物があることが知られている。例えば、非特許文献1には各種のイソ酪酸エステルが主としてフレーバーとして用いられており、具体的にはイソ酪酸メチルが甘いアプリコット様、イソ酪酸プロピルが重いパイナップル様、イソ酪酸ブチルが新鮮なリンゴ及びバナナ様、イソ酪酸イソアミルが甘いアプリコット及びパイナップル様といった、いずれもフルーツ香のフレーバー素材であることの記載がある。

また、特許文献1には β 位に酸素との結合を持つイソ酪酸エステルとして、 α -アルコキシイソ酪酸の直鎖又は分岐した炭素数4～12のアルキルエステルが香料として有用であることが開示されており、 α -エトキシイソ酪酸ノルマルヘキシルがラベンダー様の香気を持つと記載がある。

【0003】

一方、 α -ヒドロキシイソ酪酸エステルの多くは公知な物質である。

例えば特許文献2では、 α -ヒドロキシイソ酪酸のノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、イソブチル及びアミルエステルがニトロセルロースの溶解性に優れた溶媒であることが開示されている。

また、特許文献3では、 α -ヒドロキシイソ酪酸のエチル、イソプロピル、ブチルエステルが低毒性で安全性の高い溶媒として脱脂用洗浄剤、フラックス洗浄剤、レジスト剥離剤等に有用であることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】米国特許第3,368,943号明細書

【特許文献2】米国特許第1,775,636号明細書

【特許文献3】特開平7-228895号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】「合成香料 化学と商品知識 増補新版」、化学工業日報社、2016年、580～582ページ

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、香料及び調合香料素材として有用な α -ヒドロキシイソ酪酸エステル化合物を提供することである。更に本発明が解決しようとする別の課題は、 α -ヒドロキシイソ酪酸エステル化合物を有効成分として含有する香料組成物、及び該化合物の香料としての使用を提供することである。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

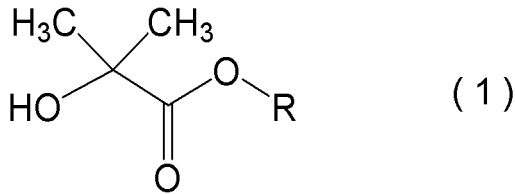
本発明者らは、種々の化合物を合成し、その香気について鋭意検討したところ、 α -ヒドロキシイソ酪酸の特定のエステル化合物が香料及び調合香料素材として有用であることを見出した。

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

【 0 0 0 8 】

< 1 > 式 (1) で表される化合物を有効成分として含有する香料組成物。

【 化 1 】



10

(式 (1) 中、R は炭素数 2 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。)

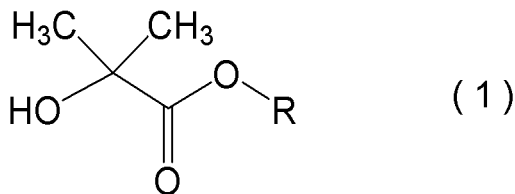
【 0 0 0 9 】

< 2 > 式 (1) 中、R がエチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、セカンダリーブチル基、ターシャリーブチル基、3 - メチルブタン - 2 - イル基、2 - メチルブチル基、3 - メチルブチル基、ネオペンチル基、2 - メチルペンチル基、4 - メチルペンタン - 2 - イル基、ノルマルヘキシル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基よりなる群から選択される、< 1 > に記載の香料組成物。

20

< 3 > 式 (1) で表される化合物の香料としての使用。

【 化 2 】



30

(式 (1) 中、R は炭素数 2 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。)

【 0 0 1 0 】

< 4 > 式 (1) 中、R がエチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、セカンダリーブチル基、ターシャリーブチル基、3 - メチルブタン - 2 - イル基、2 - メチルブチル基、3 - メチルブチル基、ネオペンチル基、2 - メチルペンチル基、4 - メチルペンタン - 2 - イル基、ノルマルヘキシル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基よりなる群から選択される、< 3 > に記載の使用。

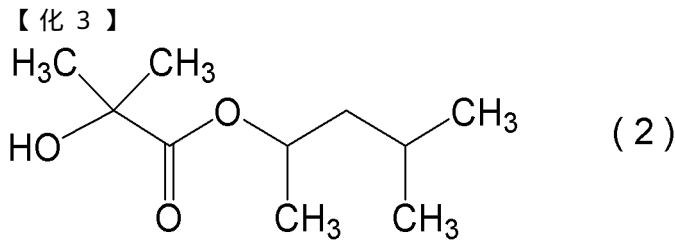
< 5 > 式 (1) で表される化合物が、ミント様の香りを付与する、< 3 > 又は < 4 > に記載の使用。

40

< 6 > 式 (1) で表される化合物が、グリーンノートの香りを付与する、< 3 > 又は < 4 > に記載の使用。

< 7 > 式 (1) で表される化合物が、フルーティノートの香りを付与する、< 3 > 又は < 4 > に記載の使用。

< 8 > 下記式 (2) で表される化合物。



【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、香料及び調合香料素材として有用な α -ヒドロキシイソ酪酸エステル化合物を提供することができる。更に本発明によれば、 α -ヒドロキシイソ酪酸エステル化合物を有効成分として含有する香料組成物、及び該化合物の香料としての使用を提供することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

[香料組成物及び使用]

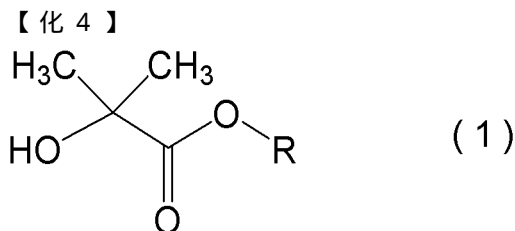
本発明の香料組成物は、下記式(1)で表される化合物を有効成分として含む。また、本発明の使用は、下記式(1)で表される化合物の香料としての使用である。従来、 α -ヒドロキシイソ酪酸エステル化合物については、報告があるが、 α -ヒドロキシイソ酪酸エステル固有の香りについて、先行文献に記載はなかった。

20

以下、本発明について、詳細に説明する。

<式(1)で表される化合物>

本発明の香料組成物及び本発明の使用に用いられる化合物は、下記式(1)で表される。



30

(式(1)中、Rは炭素数2~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。)

【0013】

式(1)中、Rとしては、具体的にはエチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基(2-メチルプロピル基)、セカンダリーブチル基(1-メチルプロピル基)、ターシャリーブチル基、ノルマルペンチル基、1-メチルブチル基(2-ペンチル基)、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、ネオペンチル基(2,2-ジメチルプロピル基)、2-メチルブタン-2-イル基、1-エチルプロピル基(3-ペンチル基)、3-メチルブタン-2-イル基、ノルマルヘキシル基、1-メチルペンチル基(2-ヘキシル基)、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2-メチルペンタン-2-イル基、2,2-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、3-メチルペンタン-2-イル基、2,3-ジメチルブチル基、4-メチルペンタン-2-イル基、3-ヘキシル基、2-エチルブチル基、2,3-ジメチルブタン-2-イル基、3,3-ジメチルブタン-2-イル基、4-メチルペンタン-3-イル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、ミント様の香気、フローラルな香気、グリーンノートの香気又はフルーティノートの香気を有する観点からは、Rとしては、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、セカンダリーブチル基、ターシャリーブチル基、3-メチルブタン-2-イル基、2-メチルブチル基、3-メ

40

50

チルブチル基、ネオペンチル基、2-メチルペンチル基、4-メチルペンタン-2-イル基、ノルマルヘキシル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基よりなる群から選択されるものが好ましい。また、ミント様の香気を有する観点からは、Rとしては、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、4-メチルペンタン-2-イル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基よりなる群から選択されるものも好ましい。

R基が不斉炭素を持つ場合には、式(1)で表される化合物は、それによって生じる光学異性体のいずれか1つ又は任意の割合での混合物を含む。

【0014】

上記式(1)で表される化合物は、香料及び調合香料素材として有用であり、ミント様の香気をもち、それに加えてエステル部位のアルキル基(R)の違いによってウッディ調、スパイシー調、フローラル調、グリーン調などの香気も同時に示す。また、上記式(1)で表される化合物の中には、グリーンノートの香気又はフルーティノートの香気を持つものもあり、この点でも香料及び調合香料素材として有用である。

10

特に好ましくは、Rがエチル基である。

特に好ましくは、Rがノルマルプロピル基である。

特に好ましくは、Rがイソプロピル基である。

特に好ましくは、Rがノルマルブチル基である。

特に好ましくは、Rがイソブチル基である。

特に好ましくは、Rがセカンダリーブチル基である。

20

特に好ましくは、Rがターシャリーブチル基である。

特に好ましくは、Rが3-メチルブタン-2-イル基である。

特に好ましくは、Rが2-メチルブチル基である。

特に好ましくは、Rが3-メチルブチル基である。

特に好ましくは、Rがネオペンチル基である。

特に好ましくは、Rが2-メチルペンチル基である。

特に好ましくは、Rが4-メチルペンタン-2-イル基である。

特に好ましくは、Rがノルマルヘキシル基である。

特に好ましくは、Rがシクロペンチル基である。

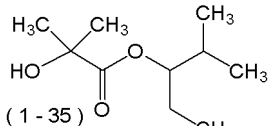
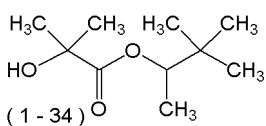
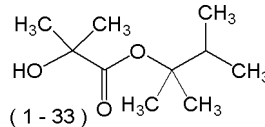
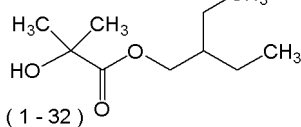
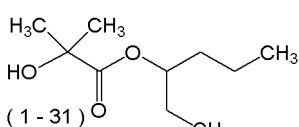
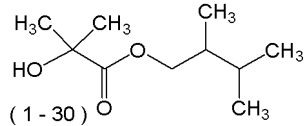
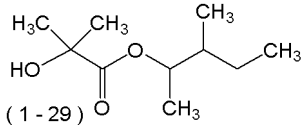
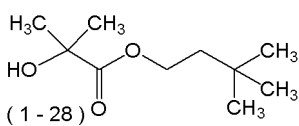
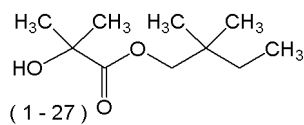
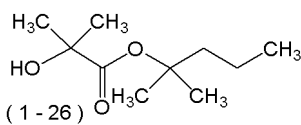
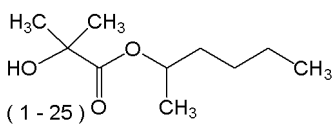
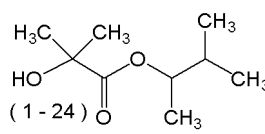
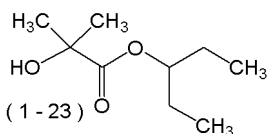
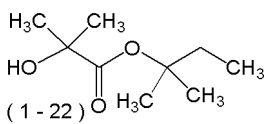
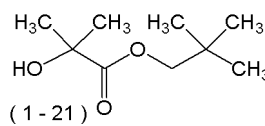
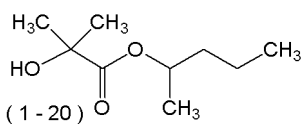
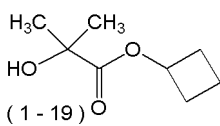
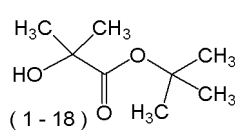
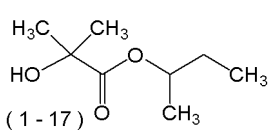
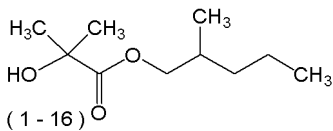
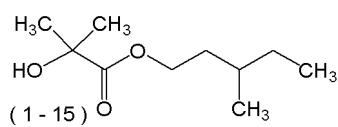
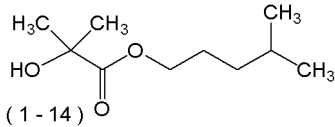
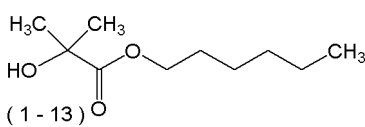
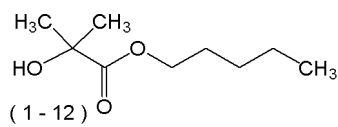
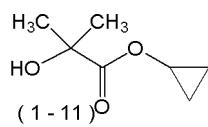
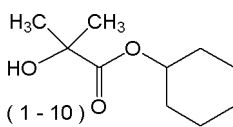
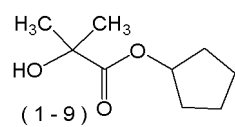
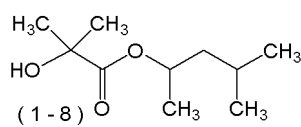
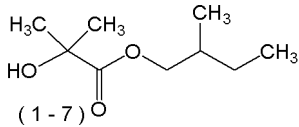
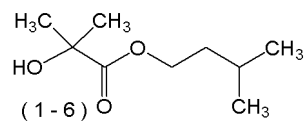
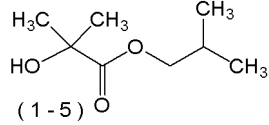
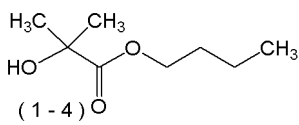
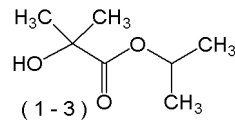
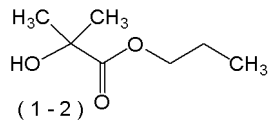
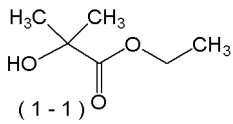
特に好ましくは、Rがシクロヘキシル基である。

30

本発明において、式(1)で表される化合物として、以下の式(1-1)~(1-35)のいずれかで表される化合物が例示される。好ましい化合物は、以下の式(1-1)~(1-10)、(1-13)、(1-16)~(1-18)、(1-21)、(1-24)のいずれかで表される化合物であり、また、好ましい化合物は、以下の式(1-1)~(1-10)のいずれかで表される化合物である。

【0015】

【化5】



【0016】

近年、化学物質の毒性や環境への影響が極めて重視される傾向にあり、それは香料や香料組成物についても例外ではない。人体への感作性や環境への蓄積性などを理由に従来用いられてきた香料の使用条件が厳しく制限されたり、使用禁止になるケースが増える傾向

10

20

30

40

50

にある。そのために環境負荷の少ない香料及び香料組成物が今まで以上に強く求められる状況にある。従って、調合香料素材としても、生分解性に優れ、生物蓄積性が小さいことが好ましい。

式(1)で表される化合物は、生分解性に優れ、かつ、生物蓄積性が小さい化合物を含み、この観点からは、Rは、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、セカンダリーブチル基、ターシャリーブチル基、3-メチルブタン-2-イル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、ネオペンチル基、2-メチルペンチル基、4-メチルペンタン-2-イル基、ノルマルヘキシル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基よりなる群から選択された基であることが好ましい。また、同様にこの観点から、Rは、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、4-メチルペンタン-2-イル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基よりなる群から選択された基であることも好ましい。

10

【0017】

式(1)で表される化合物は、それ自体が後述するように優れた香気を有することから、香料として有用である。また、香料は、一般に単品で使用されることは少なく、複数の香料を目的に合わせて配合した調合香料(香料組成物)として使用することが多い。式(1)で表される化合物は、調合香料(香料組成物)に配合される香料(「調合香料素材」ともいう。)として有用であり、本発明の香料組成物は、式(1)で表される化合物を有効成分として含有するものである。香料として、上記式(1)で表される化合物を1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

20

また、式(1)で表される化合物が、本発明の効果を損なわない範囲で、少量の不純物、副生成物、夾雑物などを含むことを排除するものではない。

【0018】

式(1)で表される化合物は、ミント様の香気を持つと共にウッディ調、スパイシー調、フローラル調、グリーン調などの香気を有し、かつ拡散性にも優れる。また、上記式(1)で表される化合物の中には、グリーンノートの香気又はフルーティノートの香気を持つものもあり、かつ拡散性にも優れる。式(1)で表される化合物を単独で香料として各種化粧品類、保健衛生材料をはじめとして医薬品、日用雑貨品、食品などに添加使用することにより香気を賦与してもよく、また、式(1)で表される化合物を他の調合香料素材等と混合して、後述する香料組成物(調合香料)を調製し、これを各種の製品に配合して香気を付与してもよい。これらの中でも、目的とする香気を得る観点から、式(1)で表される化合物を調合香料素材として香料組成物に配合して、式(1)で表される化合物を有効成分として含有する香料組成物を調製し、該香料組成物を製品に配合することで賦香することが好ましい。

30

また、式(1)で表される化合物は、香料として使用することが好ましく、ミントの香り、グリーンノートの香り又はフルーティノートの香りを付与するために使用されることがより好ましい。

【0019】

<香料組成物>

本発明の香料組成物(調合香料)は、式(1)で表される化合物を有効成分として含有する。なお、式(1)で表される化合物を少なくとも1種以上含有すれば特に限定されず、2種以上の式(1)で表される化合物を含有してもよい。

40

本発明の香料組成物は、式(1)で表される化合物を有効成分として含有していればよく、その他の成分については特に限定されないが、他の調合香料素材(以下、「従来香料」ともいう。)を更に含有することが好ましい。

なお、「香料組成物(調合香料)」とは、該香料組成物を各種化粧品類、医薬品、食品、飲料等に添加することで、香気を付与する組成物、又はそれ自体として香水等に使用される組成物であり、従来香料に加え、必要に応じて、溶媒等の添加剤を含有してもよい。

式(1)で表される化合物の配合量は、化合物の種類、目的とする香気の種類及び香気

50

の強さ等により異なるが、式(1)で表される化合物の量として香料組成物中に、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上であり、好ましくは90質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは50質量%以下である。

【0020】

従来香料は、従来公知な香料成分であれば特に制限はなく、広い範囲の香料が使用でき、例えば下記のようなものから単独で又は2種以上を任意の混合比率で選択し、使用することができる。

例えば、リモネン、 α -ピネン、 β -ピネン、テルピネン、セドレン、ロンギフォレン、パレンセン等の炭化水素類；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、 α -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、4-イソプロピルシクロヘキサノール、4-t-ブチルシクロヘキサノール、4-メチル-2-(2-メチルプロピル)テトラヒドロ-2H-ピラン-4-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)-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、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-オール等のアルコール類；オイゲノール、チモール、バニリン等のフェノール類；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-ヘキシルアセテート、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ルアセテート、p-t-ブチルシクロヘキシルアセテート、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ート、トリシクロデセニルプロピオネート、アリルシクロヘキシルプロピオネート、エチル2-シクロヘキシルプロピオネート、ベンジルプロピオネート、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、メチルジャスモネート、メチルジヒドロジャスモネート、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、フルテート等のエステル類；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-シクロヘキシルプロパナール、p-t-ブチル- α -メチルヒドロシンナミックアルデヒド、p-イソプロピル- α -メチルヒドロシンナミックアルデヒド、p-エチル- α -ジメチルヒドロシンナミックアルデヒド、 α -アミルシンナミックアルデヒド、 α -ヘキシルシンナミックアルデヒド、ピペロナール、 α -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等のアルデヒド類；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、 α -メチルヨノン、 β -ヨノン、カルボン、メントン、ショウ脳、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- α -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、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、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等のケトン類；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類のアセタール類及びケタール類；アネトール、 α -ナフチルメチルエーテル、 β -ナフチルエチルエーテル、リモネンオキシド、ローズオキシド、1, 8 - シネオール、ラセミ体又は光学活性のドデカヒドロ - 3 a, 6, 6, 9 a - テトラメチルナフト [2, 1 - b] フラン等のエーテル類；シトロネリルニトリル等のニトリル類； α -ノナラクトン、 β -ウンデカラクトン、 γ -デカラクトン、 δ -ジャスモラクトン、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等のラクトン類；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、サンダルウッド、ベチバー、パチヨリ、ラブダナム等の天然精油や天然抽出物；合成香料等の他の香料物質等である。

【 0 0 2 1 】

また、香料組成物は、調合香料素材以外の構成成分として、ポリオキシエチレンラウリル硫酸エーテル等の界面活性剤；ジプロピレングリコール、ジエチルフタレート、エチレングリコール、プロピレングリコール、メチルミリステート、トリエチルシトレート等の溶媒；酸化防止剤；着色剤等も含んでいてもよい。

【 0 0 2 2 】

式 (1) で表される化合物は、ミント様の香気を有すると共に、ウッディ調、スパイシー調、フローラル調、グリーン調などの香気を有することから、従来香料と組み合わせることによりミント調と共に自然なウッディ調、スパイシー調、フローラル調、グリーン調を賦与できるため、各種香粧品類、保健衛生材料をはじめとして医薬品、日用雑貨品、食品などへの添加し、香気を賦与するに有用である。

【 0 0 2 3 】

式 (1) で表される化合物を含有する香料組成物を、香気付与のため、及び配合対象物の香気の改良を行うために添加できるものとしては香粧品類、健康衛生材料、雑貨、飲料、食品、医薬部外品、医薬品等の各種製品を挙げることができ、例えば、香水、コロソネ類等のフレグランス製品；シャンプー、リンス類、ヘアートニック、ヘアークリーム類、ムース、ジェル、ポマード、スプレーその他毛髪用化粧品；化粧水、美容液、クリーム、乳液、パック、ファンデーション、おしろい、口紅、各種メイクアップ類等の肌用化粧品；皿洗い洗剤、洗濯用洗剤、ソフトナー類、消毒用洗剤類、消臭洗剤類、室内芳香剤、ファニチャーケア、ガラスクリーナー、家具クリーナー、床クリーナー、消毒剤、殺虫剤、漂白剤、殺菌剤、忌避剤、その他の各種健康衛生用洗剤類；歯磨、マウスウォッシュ、入浴剤、制汗製品、パーマ液等の医薬部外品；トイレットペーパー、ティッシュペーパー等の雑貨；医薬品等；食品等の香気成分として使用することができる。

【 0 0 2 4 】

上記製品中の香料組成物の配合量は特に限定されず、賦香すべき製品の種類、性質及び官能的効果などに応じて、香料組成物の配合量は広い範囲に渡って選択することができる。例えば、0.00001質量%以上、好ましくは0.0001質量%以上、更に好ましくは0.001質量%以上であり、例えば香水等のフレグランスの場合には100質量%であってもよく、好ましくは80質量%以下、更に好ましくは60質量%以下、より更に好ましくは40質量%以下である。

【 0 0 2 5 】

[式 (2) で表される化合物]

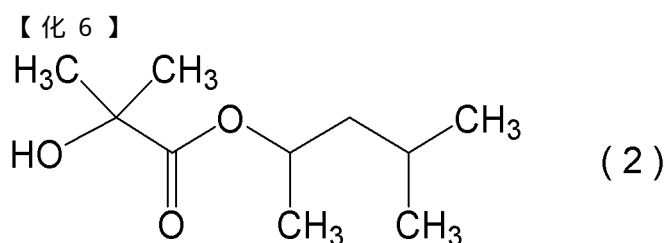
下記式 (2) で表される化合物は、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸 4 - メチルペンタン - 2 - イルである。

10

20

30

40



【0026】

式(2)で表される2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸4-メチルペンタン-2-イルは新規物質である。この化合物は、1つの不斉炭素を持つため、2つの光学異性体を持ち、いずれか1つ又は任意の割合での混合物を含む。

10

【0027】

2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸4-メチルペンタン-2-イルは、単独で香料として有用であり、また、香料組成物の有効成分として有用である。

また、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸4-メチルペンタン-2-イルは、香料として使用することが好ましく、ミント様の香りを付与するために使用されることがより好ましい。

【0028】

[式(1)で表される化合物の製造方法]

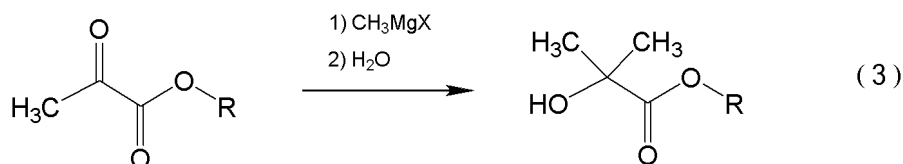
式(1)で表される化合物の製造方法に特に制限はなく、従来公知の方法から適宜選択して用いればよい。

20

例えば、ピルビン酸エステルとメチルハロゲン化マグネシウムをグリニャール反応させることによって、2-ヒドロキシイソ酪酸エステルを製造することができる。この反応の反応式を下記式(3)に示した。

【0029】

【化7】



30

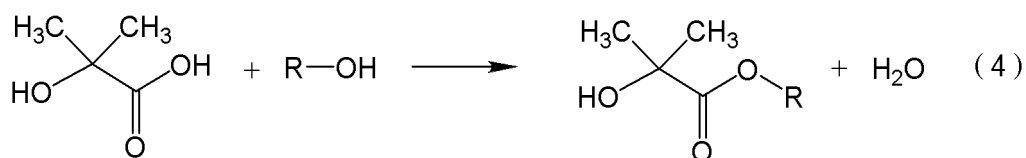
式(3)中、Rは炭素数2~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。Xは塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン元素を表す。

【0030】

また、2-ヒドロキシイソ酪酸とアルコールを触媒の存在下にエステル化反応させることによって、2-ヒドロキシイソ酪酸エステルを製造することができる。この反応の反応式を下記式(4)に示した。

【0031】

【化8】



40

式(4)中、Rは炭素数2~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。

【0032】

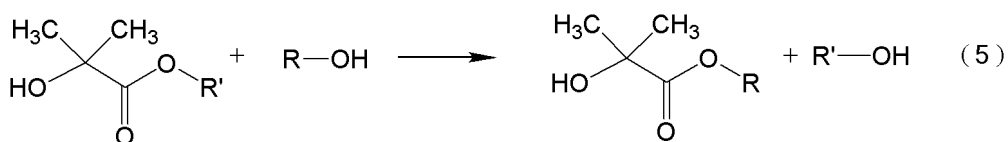
また、別種の2-ヒドロキシイソ酪酸エステルとアルコールを触媒の存在下にエステル交換反応させることによって、目的の2-ヒドロキシイソ酪酸エステルを製造することが

50

できる。この反応の反応式を下記式(5)に示した。

【0033】

【化9】



式(5)中、Rは炭素数2~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R'はRと異なるアルキル基であれば特に制限はない。

10

【0034】

これらの反応に用いられる触媒や反応方式、反応条件、及び反応装置などについても、従来公知な触媒、反応方法、反応条件、及び反応装置を用いることができ、特に制限はない。また、得られた式(1)の化合物を精製する方法についても、従来公知な精製方法を採用することができ、何ら制限はない。

【実施例】

【0035】

以下に、実施例を以って本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0036】

20

反応成績の評価は下記の式によって評価した。

反応収率(%) = [(反応液中の生成エステルのモル数) / (仕込液中の原料エステルのモル数)] × 100%

【0037】

<ガスクロマトグラフィー分析(GC分析)>

装置：GC-2010((株)島津製作所製、製品名)

検出器：FID

カラム：DB-1(J&W製キャピラリーカラム、製品名)(0.25mm × 60m × 0.25µm)

【0038】

30

<NMRスペクトル分析>

エステルの同定は¹H-NMR測定及び¹³C-NMR測定によって行った。測定条件を下記に示す。

装置：ECA500(日本電子(株)製、製品名)

[¹H-NMR]

核種：¹H

測定周波数：500MHz

測定試料：5%CDCl₃溶液

[¹³C-NMR]

核種：¹³C

測定周波数：125MHz

測定試料：5%CDCl₃溶液

40

【0039】

<ガスクロマトグラフ-質量分析(GC-MS分析)>

化合物の同定は、GC-MS測定(化学イオン化法[CI+]、高分解能質量分析[ミリマス])により分子量を特定することによっても行った。測定条件を下記に示す。

GC装置：Agilent 7890A(アジレント社製、商品名)

GC測定条件

カラム：DB-1(J&W製キャピラリーカラム、製品名)(0.25mm × 30m × 0.25µm)

50

MS装置：JMS-T100GCV（日本電子（株）製、製品名）

MS測定条件、化学イオン化法

検出器条件：200 eV, 300 μA

試薬ガス：イソブタン

化学イオン化法によりプロトン化された状態で検出されたフラグメントのExact.Mass値と、それによって帰属された化学組成式を記載した。

【0040】

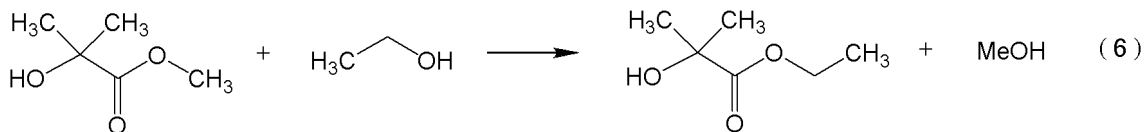
<実施例1： - ヒドロキシイソ酪酸エチルの合成>

蒸留管を備えた300mlガラス製フラスコに - ヒドロキシイソ酪酸メチル（三菱ガス化学（株）製）56.7g、エタノール（和光純薬工業（株）製）33.2g、チタンテトラエトキシド（和光純薬工業（株）製）0.92gを充填した。常圧下で加熱還流しながらエステル交換反応を行い、生成するメタノールを系外に抜き出しながら96時間反応を行った。その結果、下記式（6）の反応により反応収率97%で - ヒドロキシイソ酪酸エチルが得られた。反応系に加水して触媒を失活させた後に減圧蒸留を行い、71mmHg、77の留分として - ヒドロキシイソ酪酸エチル46.9g（GC分析による純度（以下、GC純度ともいう。）：99.6%）を得た。

10

【0041】

【化10】



20

【0042】

<実施例2～13：各種 - ヒドロキシイソ酪酸エステルの合成>

参考例1と同様の反応装置を用い、適量の - ヒドロキシイソ酪酸メチル（三菱ガス化学（株）製）と各種アルコール（ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、2-メチルブタノール、ネオペンチルアルコール、2-メチルペンタノール、ノルマルヘキサノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、4-メチルペンタン-2-オール）をチタンテトラアルコキシド及び/又はナトリウムアルコキシドのような適当な触媒の存在下、場合によってはヘキサン、トルエンのような溶媒共存下で、加熱しながら適当な反応条件下でエステル交換反応させた。反応によって生成するメタノールを反応条件下で蒸留又は反応溶媒との共沸によって系外へ抜き出しながらエステル交換反応を完結し、参考例1と同様の分離操作を行い、以下の - ヒドロキシイソ酪酸エステルをそれぞれ得た。得られたイソ酪酸エステルのGC純度を併記した。

30

- ヒドロキシイソ酪酸ノルマルプロピル（GC純度：99.8%）
- ヒドロキシイソ酪酸イソプロピル（GC純度：99.6%）
- ヒドロキシイソ酪酸ノルマルブチル（GC純度：99.9%）
- ヒドロキシイソ酪酸イソブチル（GC純度：99.6%）
- ヒドロキシイソ酪酸セカンダリーブチル（GC純度：99.6%）
- ヒドロキシイソ酪酸2-メチルブチル（GC純度：99.9%）
- ヒドロキシイソ酪酸ネオペンチル（GC純度：99.9%）
- ヒドロキシイソ酪酸2-メチルペンチル（GC純度：99.7%）
- ヒドロキシイソ酪酸ノルマルヘキシル（GC純度：99.6%）
- ヒドロキシイソ酪酸シクロペンチル（GC純度：99.8%）
- ヒドロキシイソ酪酸シクロヘキシル（GC純度：99.6%）
- ヒドロキシイソ酪酸4-メチルペンタン-2-イル（GC純度：99.8%）

40

【0043】

〔 - ヒドロキシイソ酪酸4-メチルペンタン-2-イル〕

- ヒドロキシイソ酪酸4-メチルペンタン-2-イルは、不斉炭素を1つ有し、R体

50

とS体との混合物として得られた。得られた -ヒドロキシイソ酪酸4-メチルペンタン-2-イルは、R体とS体との混合比率が1:1の混合物(ラセミ体)であると考えられる。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 0.90 (3H, d, $J = 6.5\text{Hz}$), 0.92 (3H, d, $J = 7.0\text{Hz}$), 1.24 (3H, d, $J = 6.5\text{Hz}$), 1.31 (1H, m), 1.41 (3H, s), 1.42 (3H, s), 1.58-1.65 (2H, m), 3.17 (1H, br s), 5.05 (1H, m)

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 20.3, 22.1, 22.9, 24.7, 27.0, 27.1, 44.9, 71.2, 71.8, 177.2

Exact.Mass 189.15338($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$, 親ピーク), 105.05906($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$)

【0044】

10

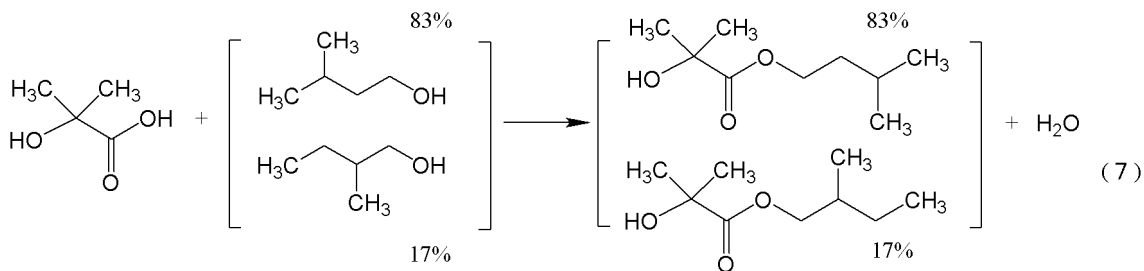
<実施例14: -ヒドロキシイソ酪酸イソアミルの合成>

冷却管、攪拌装置、ディーンスターク装置を備えた300mlガラス製丸底フラスコに -ヒドロキシイソ酪酸25.0g(三菱ガス化学(株)製)、イソアミルアルコール105.0g(東京化成工業(株)製、2-メチルブタノール17%、3-メチルブタノール83%の異性体混合物)、ヘキサン(和光純薬工業(株)製)25.0g、パラトルエンスルホン酸1.3g(和光純薬工業(株)製)を入れ、常圧下で還流しながらエステル化反応を行い、生成する水をヘキサンと共沸させ、ディーンスターク装置で分離しながら4時間反応させた。10%水酸化ナトリウム水溶液で触媒を中和し、10%炭酸水素ナトリウム水溶液で2回、飽和塩化ナトリウム水溶液で2回洗浄した後に減圧蒸留して19hPa、84の留分として -ヒドロキシイソ酪酸イソアミル19.3g(-ヒドロキシイソ酪酸2-メチルブチルエステル17%、 -ヒドロキシイソ酪酸3-メチルブチルエステル83%の異性体混合物としてGC純度:99.8%)を得た。この反応の反応式を下記式(7)に示した。

20

【0045】

【化11】



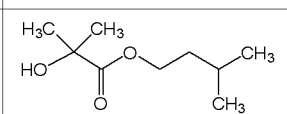
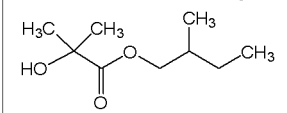
30

【0046】

上記の方法によって得た各種 -ヒドロキシイソ酪酸エステルにつき、調香師により香気評価を行った結果を表1に示した。

【0047】

【表1】

表1	構造式	香気評価
実施例1		ミント様な香気 カモミール様のハーバルな香気 青りんご様のフルーティーな香気
実施例2		ミント様な香気 ライラック様のホワイトフローラルな香気 甘さのあるココナッツ様の香気
実施例3		ミント様の香気 ライラック様のフローラルグリーンな香気
実施例4		ミント様の香気 フローラルな香気 ココナッツ様の香気
実施例5		ミント様の香気 甘さのあるフローラルな香気 ココナッツ様の香気
実施例6		フローラル様のグリーンな香気 バルザミックでグリーンな香気 フルーティー様のグリーンな香気
実施例7		ミュゲ様のフローラルな香気 ライラック様のフローラルな香気 グリーンなミント様の香気 ココナッツ様のフルーティな香気
実施例8		ミュゲ様のフローラルな香気 ローズ様のフローラルな香気 フレッシュなフローラルの香気 ライラック様のフローラルな香気 ココナッツ様のフルーティな香気
実施例9		ピーチ様のフルーティな香気 スパイシーで洋ナシ様な香気 ココナッツ様のフルーティな香気 フルーティでマリナーな香気
実施例10		甘さのあるミルク様の香気 フローラルな香気 強いグリーンな香気
実施例11		フレッシュなミント様の香気 フルーティーな香気 ライラック様、スズラン様、ガーデニア様の ホワイトフローラルな香気
実施例12		ミント様な香気 甘さのあるココナッツ様の香気 ライラック様のフローラルな香気
実施例13		グリーンなミント様の香気 スパイシーな香気 ジャスミン様のフローラルな香気 ピーチ様のフルーティーな香気
実施例14	 83%  17%	マイルドなミント様の香気 フローラルな香気 グリーンなアルデヒド調な香気 甘さのあるココナッツミルク様の香気

10

20

30

40

【0048】

< 香料材料の生分解性及び生物濃縮性の評価 >

化合物の生分解性の評価方法の一つにOECDテストガイドライン301Cがあり、化合物と好気性微生物の共存する水溶液中における生化学的酸素要求量と実際の酸素消費速

50

度から化合物の生分解性の良否を判断することができる。

この試験方法に準じた化合物の生分解する確率を、被験物質の化学構造から容易、かつ、精度よく推算する方法として「Biowin5」、「Biowin6」という計算ソフトウェアが知られている。

【0049】

また、化合物の生物濃縮性の評価方法の一つにOECDテストガイドライン305があり、魚へ暴露した場合に、化合物が魚体に取り込まれる量によって濃縮度を判断することができる。この試験方法に準じた化合物の生物濃縮度を、被験物質の化学構造から容易、かつ、精度よく推算する方法として「BCFWIN」という計算ソフトウェアが知られている。

10

該ソフトウェアはアメリカ合衆国環境保護庁(United States Environmental Protection Agency, EPA)が化学物質の環境への影響を評価する目的で作成した「The Estimations Programs Interface for Windows version 4.1」という計算ソフトウェアのモジュールの1つとして公共に配布されており、Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals(GHS)の化合物分類やアメリカ合衆国環境保護庁の新規化学物質審査において利用されている。このソフトウェアを用いて、既存の香料材料と本発明の化合物の生分解性及び生物濃縮性の違いを評価した。

【0050】

ミントの香調を持つ本発明の化合物に類似する既存の香料材料の代表例としてメントール、メントン、カルボンを選択し、本発明の化合物と共に評価を行った。ソフトウェアへの入力に用いたSMILES式と「Biowin5(線形予測モデル)」、「Biowin6(非線形予測モデル)」による生分解性の確率の出力結果を表2~表3に示した。結果の数字は大きい程、生分解性を示し、0.5以上で生分解性(表中、記号“A”)、0.5未満で難分解性(表中、記号“B”)と判定される。

20

また、「BCFWIN version 3.01」による生体濃縮性の評価として「regression-based method」及び「Arnot-Gobas method」両方法による出力結果を表2~表3に示した。両方法のどちらも数字が大きい程、環境から魚体へ濃縮することを意味し、食物連鎖によって環境へ悪影響を及ぼす指標となる。

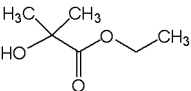
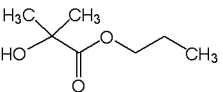
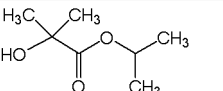
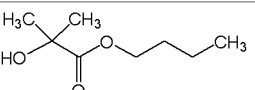
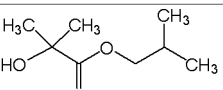
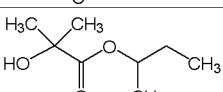
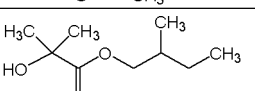
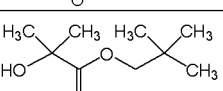
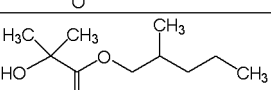
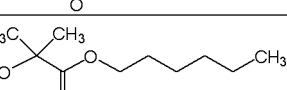
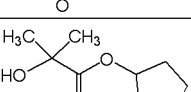
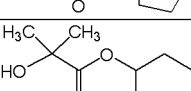
表2~表3から類似する既存の香料材料であるメントール、メントン、カルボンに対して、本発明の化合物は良好な生分解性及び低い生物濃縮性が期待できる結果が得られた。本発明の化合物は香料として環境に放出された後に容易に生分解し、かつ生体濃縮し難いことにより、より環境への負荷が少ない傾向を示した。

30

【0051】

【表2】

表2

	構造式	SMILES	生分解性				生物濃縮性(L/kg wet-wt)	
			Biowin5		Biowin6		BCFWIN	BCFWIN
			分解 確率	判定	分解 確率	判定	regression- based method	Amot-Gobas method (upper trophic)
実施例1		<chem>CC(C)C(O)C(=O)OC</chem>	0.781	A	0.885	A	3.16	0.94
実施例2		<chem>CC(C)C(O)C(=O)OCC</chem>	0.789	A	0.888	A	3.16	1.08
実施例3		<chem>CC(C)C(O)C(=O)OC(C)C</chem>	0.640	A	0.756	A	3.16	1.04
実施例4		<chem>CC(C)C(O)C(=O)OCCCC</chem>	0.796	A	0.890	A	3.12	1.58
実施例5		<chem>CC(C)C(O)C(=O)OC(C)C(C)C</chem>	0.647	A	0.760	A	2.79	1.44
実施例6		<chem>CC(C)C(O)C(=O)OC(C)CC(C)C</chem>	0.647	A	0.760	A	2.79	1.44
実施例7		<chem>CC(C)C(O)C(=O)OC(C)CC(C)CC</chem>	0.655	A	0.765	A	5.87	2.68
実施例8		<chem>CC(C)C(O)C(=O)OC(C)(C)C(C)C</chem>	0.724	A	0.780	A	5.55	2.81
実施例9		<chem>CC(C)C(O)C(=O)OC(C)CCCCC</chem>	0.663	A	0.769	A	12.39	5.75
実施例10		<chem>CC(C)C(O)C(=O)OCCCCCC</chem>	0.812	A	0.895	A	13.87	6.71
実施例11		<chem>CC(C)C(O)C(=O)OC1CCCC1</chem>	0.703	A	0.778	A	4.95	2.38
実施例12		<chem>CC(C)C(O)C(=O)OC1CCCCC1</chem>	0.681	A	0.748	A	10.45	5.64

10

20

30

【 0 0 5 2 】

【表3】

表3

	構造式	SMILES	生分解性				生物濃縮性(L/kg wet-wt)	
			Biowin5		Biowin6		BCFWIN	BCFWIN
			分解 確率	判定	分解 確率	判定	regression- based method	Amot-Gobas method (upper trophic)
実施例13		<chem>CC(C)(C)C(OC(C)C)CC(C)C=O</chem>	0.514	A	0.565	A	11.09	5.16
実施例14		<chem>CC(C)(C)C(OCCCC(C)C)C=O</chem>	0.655	A	0.765	A	5.87	2.68
		<chem>CC(C)(C)C(OCC(C)CC)C=O</chem>	0.655	A	0.765	A	5.87	2.68
比較例1		<chem>CC(C)C1CCC(C)CC1O</chem>	0.455	B	0.331	B	59.16	23.33
比較例2		<chem>CC(C)C1CCC(C)CC1=O</chem>	0.406	B	0.335	B	47.75	74.13
比較例3		<chem>C=C(C)C(C)CC=C(C)C1=O</chem>	0.454	B	0.375	B	28.51	43.35

10

20

【0053】

< 実施例15：ホワイトフローラルタイプの香料組成物 >

表4に示す組成を持つ香料組成物78.7質量部に、実施例3で得られた - ヒドロキシイソ酪酸イソプロピル 21.3質量部を加えた香料組成物を調合した。

調香師による香気評価により、表4に記載した組成を持つ香料組成物に実施例3の - ヒドロキシイソ酪酸イソプロピルを添加することにより、爽やかでフレッシュな軽い感じのフローラルグリーンを付与することができた。その結果、ミント様、及びライラック様フローラルグリーンの香気が付与された新規なホワイトフローラルタイプの香料組成物が得られた。この香料組成物の香気は化粧水、デオドラントシート、ポディーパウダーなどへの賦香に適すると思われる。

30

【0054】

【表4】

表4

配合成分	質量部
酢酸ベンジル	22.8
D-リモネン	17.7
トランスターシャリーブチルシクロヘキサノール	10.5
リナロール	9.1
サンダルウッドオイル (10%)	8.1
2-フェニルエチルアルコール	5.4
ジヒドロジャスモン酸メチル	5.1
計	78.7

40

* 表中に括弧の記載がある配合成分は、ジプロピレングリコールで希釈した溶液として用いた。数字は、その溶液に含まれる香料の質量%を表す。

【0055】

50

< 実施例 16 : ミントタイプの香料組成物 >

L-メントール10質量部に、実施例3で得られた - ヒドロキシイソ酪酸イソプロピル90質量部を加えた香料組成物を調合した。また、比較対象としてL-メントール10質量部に、99.5%エタノール90質量部を加えた香料組成物を調合した。調香師による香気評価によって、両者の香気の違いを比較評価した。同様の方法でDL-メントン、L-カルボンについても、各々行った。その香気の比較評価の結果を表5にまとめた。

L-メントール、DL-メントン、L-カルボンなどの代表的なミント調の香料材料を、ミント調の - ヒドロキシイソ酪酸イソプロピルで希釈すると、L-メントール、DL-メントン、L-カルボンのミント調を邪魔することなく、強くリフトアップして拡散性が増し、ミントの清涼感がより強く感じられるようになり、同時にフローラル、グリーンな感じも付加されて、よりナチュラルなミント様の香気を得られた。実施例3で得られた - ヒドロキシイソ酪酸イソプロピルはミント調香料素材のリフトアップ材料として有用であった。

【0056】

【表5】

表5

	エタノール溶液に対する実施例3のエステル溶液の香気評価
L-メントール	エタノール溶液に比べ、清涼感、拡散性が強調され、フレッシュ感のあるグリーンなニュアンス及び、ほのかな甘さのあるフローラル感が付与された、よりナチュラルなミント様の香気。
DL-メントン	エタノール溶液に比べ、清涼感、拡散性が強調され、フレッシュ感のあるグリーンなニュアンスが付与された、よりナチュラルなミント様の香気。
L-カルボン	エタノール溶液に比べ、柔らかなグリーンなニュアンス及び、ほのかな甘さのあるフローラル感が付与された、よりナチュラルでマイルドなミント様の香気。

【0057】

< 実施例 17 : ガーデニアタイプの香料組成物 >

表6に示す組成を持つ香料組成物84.3質量部に、実施例4で得られた - ヒドロキシイソ酪酸ノルマルブチル15.7質量部を加えた香料組成物を調合した。

調香師による香気評価により、表6に記載した組成を持つ香料組成物に実施例4の - ヒドロキシイソ酪酸ノルマルブチルを添加することにより、ガーデニア特有の甘さを強調することができ、スッキリとしたグリーンを付与することができた。その結果、グリーン調が付与され、ミルク様の甘さが強調された新規なガーデニアタイプの香料組成物が得られた。この香料組成物の香気はヘアトリートメント、乳液、スキนครリーム、ボディローションなどへの賦香に適すると思われる。

【0058】

【表 6】

表6

配合成分	質量部
α -ヘキシルシンナミルアルデヒド	21.1
α -ターピネオール	13.4
δ -デカノラクトン	10.9
クマリン(10%)	9.2
酢酸ベンジル	6.5
2-フェニルエチルアルコール	5.6
ジヒドロジャスモン酸メチル	5.5
リナロール	4.9
ヒドロキシシトロネラル	4.5
酢酸ステラリル	1.5
インドール (1%)	1.1
計	84.3

10

* 表中に括弧の記載がある配合成分は、ジプロピレングリコールで希釈した溶液として用いた。数字は、その溶液に含まれる香料の質量%を表す。

20

【0059】

<実施例18：ミューゲタイプの香料組成物>

表7に示す組成を持つ香料組成物83.6質量部に、実施例5で得られた - ヒドロキシイソ酪酸イソブチル16.4質量部を加えた香料組成物を調合した。

調香師による香気評価により、表7に記載した組成を持つ香料組成物に実施例5の - ヒドロキシイソ酪酸イソブチルを添加することにより、スッキリとしたグリーン調が付与され、ウッディ調が強調された甘さのある上品で新規なミューゲタイプの香料組成物が得られた。この香料組成物の香気はシャンプー、ボディソープ、洗顔フォームなどへの賦香に適すると思われる。

30

【0060】

【表7】

表7

配合成分	質量部
ジヒドロジャスモン酸メチル	33.2
シクロペンタデカノン	25.3
酢酸ベンジル	9.2
ヒドロキシシトロネラル	8.1
2-フェニルエチルアルコール	4.0
ベルガモットオイル(10%)	3.8
計	83.6

40

* 表中に括弧の記載がある配合成分は、ジプロピレングリコールで希釈した溶液として用いた。数字は、その溶液に含まれる香料の質量%を表す。

【0061】

<実施例19：金木犀タイプの香料組成物>

表8に示す組成を持つ香料組成物84.8質量部に、実施例5で得られた - ヒドロキシイソ酪酸イソブチル15.2質量部を加えた香料組成物を調合した。

調香師による香気評価により、表8に記載した組成を持つ香料組成物に実施例5の - ヒドロキシイソ酪酸イソブチルを添加することにより、スッキリとしたグリーン調が付与

50

され、ミルク様の甘さ及びウッディ調が強調されたシャープで温かな甘さのある新規な金木犀タイプの香料組成物が得られた。この香料組成物の香気はボディーローション、ハンドクリームなどへの賦香に適すると思われる。

【0062】

【表8】

表8

配合成分	質量部
ジヒドロジャスモン酸メチル	30.3
シクロペンタデカノン	23.1
酢酸ベンジル	8.6
ヒドロキシシトロネロール	7.8
γ-ウンデカラクトン (C-14)	7.2
2-フェニルエチルアルコール	4.0
ベルガモットオイル(10%)	3.6
計	84.8

10

* 表中に括弧の記載がある配合成分は、ジプロピレングリコールで希釈した溶液として用いた。数字は、その溶液に含まれる香料の質量%を表す。

20

【0063】

<実施例20：ジャスミンタイプの香料組成物>

表9に示す組成を持つ香料組成物80.5質量部に、実施例13で得られた - ヒドロキシイソ酪酸4 - メチルペンタン - 2 - イル19.5質量部を加えた香料組成物を調合した。

調香師による香気評価により、表9に記載した組成を持つ香料組成物に実施例13の - ヒドロキシイソ酪酸4 - メチルペンタン - 2 - イルを添加することにより、全体的にまとまりがでて、バランスが良くなった。その結果、スパイシーな温かさ、フルーティな甘さが付与されたナチュラルで華やかさのある新規なジャスミンタイプの香料組成物が得られた。この香料組成物の香気はスキんクリーム、石鹸、ヘアムースなどへの賦香に適すると思われる。

30

【0064】

【表9】

表9

配合成分	質量部
酢酸ベンジル	20.4
シトロネロール	11.8
2-フェニルエチルアルコール	8.8
α-ヘキシルシナナムアルデヒド	8.2
ゲラニオール	7.9
リナロール	7.8
ベンジルアルコール	5.2
D-リモネン	4.1
クマリン(10%)	3.8
オイゲノール	2.5
計	80.5

40

* 表中に括弧の記載がある配合成分は、ジプロピレングリコールで希釈した溶液として用

50

いた。数字は、その溶液に含まれる香料の質量%を表す。

【産業上の利用可能性】

【0065】

本発明の - ヒドロキシイソ酪酸エステル化合物は、優れた香気を有し、それ自体を香料として使用することが期待されると共に、該化合物を調合香料素材として使用することにより、香気性に優れた香料組成物が得られ、各種製品に配合することにより、所望の賦香性を発揮するものである。

更に、実施例で得られた化合物は、いずれも優れた生分解性及び低い生物濃縮性を有し、環境への負荷が低いものであり、使用に適するものであることが示された。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2019/025396
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C11B9/00 (2006.01) i, C07C69/675 (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) Int.Cl. C11B9/00, C07C69/675 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WELKE, J. E. et al., "Characterization of the volatile profile of Brazilian Merlot wines through comprehensive two dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometric detection", Journal of Chromatography A, 2012, no. 1226, pp. 124-139, page 128, right column, lines 33-50, table 1, compound 176	1-7 8
X A	VENSKUTONIS, P. R. et al., "Flavor composition some lemon-like aroma herbs from Lithuania", Developments in Food Science, 1995, vol. 37, pp. 833-847, table 1, no. 10	1-7 8
<input checked="" 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 14 August 2019 (14.08.2019)		Date of mailing of the international search report 27 August 2019 (27.08.2019)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/025396

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ZEMLICKA, L. et al., "Analysis of natural aroma and flavor of MD2 pineapple variety", Acta Chemica Slovaca, 2013, vol. 6, no. 1, pp. 123-128, table 2, compound 8 from the top	1-8
A	US 2836611 A (EXNER, L. J. et al.) 27 May 1958, examples (Family: none)	1-8
A	US 3368943 A (GILBERT, Allan H. et al.) 13 February 1968, claim 1 & FR 1502133 A	1-8

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2019/025396	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C11B9/00(2006.01)i, C07C69/675(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. C11B9/00, C07C69/675			
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019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) CAplus/REGISTRY (STN)			
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 請求項の番号	
X A	WELKE, J. E. et al., Characterization of the volatile profile of Brazilian Merlot wines through comprehensive two dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometric detection, Journal of Chromatography A, 2012, No.1226, p.124-139, p.128 右欄第 33-50 行、Table1 の化合物 176	1-7 8	
X A	VENSKUTONIS, P. R. et al., Flavor composition some lemon-like aroma herbs from Lithuania, Developments in Food Science, 1995, Vol.37, p.833-847, Table1 の No.10	1-7 8	
<input checked="" 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、一般的な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		の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 14.08.2019		国際調査報告の発送日 27.08.2019	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 井上 明子	4Z 3230
		電話番号 03-3581-1101	内線 3480

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 9 / 0 2 5 3 9 6
C (続き) . 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 請求項の番号
A	ZEMLICKA, L. et al., Analysis of natural aroma and flavor of MD2 pineapple variety, Acta Chemica Slovaca, 2013, Vol. 6, No. 1, p. 123-128, Table2 の上から 8 番目の化合物	1 - 8
A	US 2836611 A (EXNER, L. J. et al.) 1958.05.27, examples (ファミリーなし)	1 - 8
A	US 3368943 A (GILBERT, Allan H. et al.) 1968.02.13, claim1 & FR 1502133 A	1 - 8

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
A 6 1 K 8/37 (2006.01)	A 6 1 K 8/37	4 H 0 5 9
A 6 1 Q 19/00 (2006.01)	A 6 1 Q 19/00	
A 6 1 Q 15/00 (2006.01)	A 6 1 Q 15/00	
A 6 1 Q 5/12 (2006.01)	A 6 1 Q 5/12	
A 6 1 Q 5/02 (2006.01)	A 6 1 Q 5/02	
A 6 1 Q 19/10 (2006.01)	A 6 1 Q 19/10	
A 6 1 Q 5/00 (2006.01)	A 6 1 Q 5/00	
A 2 3 L 27/20 (2016.01)	A 2 3 L 27/20	D
	A 2 3 L 27/20	E

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72) 発明者 木村 杏子

新潟県新潟市北区太夫浜新割 1 8 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内

Fターム(参考) 4B047 LB08 LG06

4C076 DD45 DD45T FF52

4C083 AA122 AC062 AC152 AC212 AC341 AC342 AC842 AC852 AD492 AD532

CC01 CC02 CC04 CC05 CC17 CC23 CC31 CC33 CC38 DD08

DD12 DD17 DD21 DD22 DD23 DD27 DD31 DD38 EE06 KK02

4H003 DA01 DA02 DA05 DA17 FA26

4H006 AA01 AB14

4H059 BA02 BA12 BA14 BA19 BA20 BA23 BA30 BA35 BA36 BC23

DA09 EA35

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。