

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4709355号
(P4709355)

(45) 発行日 平成23年6月22日 (2011.6.22)

(24) 登録日 平成23年3月25日 (2011.3.25)

(51) Int. Cl. F 1
C 1 1 B 9/02 (2006.01) C 1 1 B 9/02
C 1 1 B 9/00 (2006.01) C 1 1 B 9/00 T

請求項の数 8 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2000-244627 (P2000-244627)	(73) 特許権者	000229117
(22) 出願日	平成12年8月11日 (2000.8.11)		日本ゼオン株式会社
(65) 公開番号	特開2002-60781 (P2002-60781A)		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(43) 公開日	平成14年2月26日 (2002.2.26)	(74) 代理人	100070792
審査請求日	平成18年3月7日 (2006.3.7)		弁理士 内田 幸男
審判番号	不服2007-28899 (P2007-28899/J1)	(72) 発明者	竹松 稔
審判請求日	平成19年10月24日 (2007.10.24)		岡山県倉敷市児島塩生字新浜2767-1
			日本ゼオン株式会社 水島工場内
		(72) 発明者	中野 景太
			岡山県倉敷市児島塩生字新浜2767-1
			日本ゼオン株式会社 水島工場内
		(72) 発明者	近藤 佳久
			神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
			日本ゼオン株式会社 総合開発センター内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高沸点香料の精製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高沸点香料化合物を精製する方法において、不純物含有高沸点香料化合物を減圧された蒸留塔に連続的に供給し、塔頂から低沸点不純物含有留分を、蒸留塔に供給した不純物含有高沸点香料化合物の5～20重量%の割合で、連続的に抜き出すとともに、塔底から高沸点香料化合物の粗精製物留分を、蒸留塔に供給した不純物含有高沸点香料化合物の95～80重量%の割合で、連続的に抜き出して、これを薄膜蒸留装置により薄膜蒸留処理して、薄膜蒸留装置の頂部から製品高沸点香料化合物を、蒸留塔に供給した不純物含有高沸点香料化合物の75～90重量%の割合で、連続的に取り出すとともに、薄膜蒸留装置の底部から高沸点不純物含有留分を、蒸留塔に供給した不純物含有高沸点香料化合物の5～20重量%の割合で、連続的に抜き出すことを特徴とする高沸点香料化合物の精製方法。

10

【請求項 2】

高沸点香料化合物が、ジャスモン酸エステルおよびジヒドロジャスモン酸エステルから選ばれる高沸点香料化合物である請求項1に記載の高沸点香料化合物の精製方法。

【請求項 3】

蒸留塔において、圧力-90～-101.3 kPa、塔頂温度100～110℃、塔底温度165～175℃にて高沸点化合物の蒸留を行う請求項2に記載の高沸点香料化合物の精製方法。

【請求項 4】

薄膜蒸留装置において、圧力-90～-101.3 kPa、処理温度135～145℃

20

にて薄膜蒸留処理する請求項 2 または 3 に記載の高沸点香料化合物の精製方法。

【請求項 5】

ジヤスモン酸エステルおよびジヒドロジヤスモン酸エステルから選ばれる高沸点香料化合物を 97～98 重量%含有する粗高沸点香料化合物を蒸留塔の中段に供給し、蒸留塔に供給される粗高沸点香料化合物量の 5～20 重量%に相当する低沸点留分を塔頂から抜き出して、その一部を系外に抜き出し、残部を蒸留塔への供給系に戻す請求項 2～4 のいずれかに記載の高沸点香料化合物の精製方法。

【請求項 6】

該高沸点香料化合物の含有量が 99.0～99.5 重量%にまで高められた高沸点成分を、蒸留塔への粗高沸点香料化合物の供給量の 95～80 重量%の割合で蒸留塔の塔底から抜き出し、引き続き、薄膜蒸留装置に連続的に供給する請求項 3～5 のいずれかに記載の高沸点香料化合物の精製方法。

10

【請求項 7】

薄膜蒸留装置の頂部から該高沸点香料化合物の含有量が 99.5 重量%以上の製品を、連続的に、精製蒸留塔への粗高沸点香料化合物の供給量の 75～90 重量%の割合で得る請求項 3～6 のいずれかに記載の高沸点香料化合物の精製方法。

【請求項 8】

薄膜蒸留装置の底部から高沸点不純物を含有する釜残を、精製蒸留塔への粗高沸点香料化合物の供給量の 5～20 重量%の割合で連続的に抜き出して、該釜残の一部を系外に抜き出し、残部を蒸留塔への供給系に戻す請求項 3～7 のいずれかに記載の高沸点香料化合物の精製方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高沸点香料化合物を連続的に精製する方法に関する。さらに詳しくは、高沸点香料化合物を、その匂い品質を低下させることなく効率的かつ連続的に精製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

香料化合物は、それに僅かの不純物が含まれることによって、その匂い特性が大きく変化する。従って、その精製は、品質上、非常に重要である。

30

従来、香料化合物の精製方法としては、蒸留や深冷分離による不純物との分離、吸着による不純物の除去などが知られている。

しかしながら、深冷分離は、設備の費用が嵩むという問題があり、吸着による分離は、吸着に使用した物質の除去や吸着物質の溶出による品質劣化などの問題がある。

単蒸留による精製は、操作上、簡単ではあるが、塔頂から不純物の少ない高沸点留分を得るためには、低沸点不純物を含有する留分を大幅にカットする必要があるため、収率が低くなってしまうなどの問題がある。

【0003】

また、香料化合物が高沸点不純物を含有する場合には、蒸留濃縮後の釜残中に高沸点不純物が残存し、これが製品を着色させたり、匂いの質を落としてしまうことになる。

40

さらに、これらの単蒸留による精製において、蒸留に長時間をかけると、蒸留時に香料化合物が長時間熱せられるため、分解や異性化などの反応を引き起こして却って不純物の含有量を増加させ、結果的に品質を落してしまうという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、簡単な操作により、匂いなどの品質が安定した高純度の香料化合物を効率よく得るための方法を提供することにある。

【0005】

本発明者らは、上記目的を達成すべく、鋭意検討した結果、精製蒸留塔において低沸点不

50

純物を塔頂から除去し、他方、香料化合物に富む混合物を塔底から抜き出して、これを薄膜蒸留処理に付することによって、簡単な操作により、高純度の高沸点香料化合物を効率よく得ることができることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明を解決するための手段】

かくして本発明によれば、下記（１）～（７）の高沸点香料化合物の精製方法が提供される。

（１）高沸点香料化合物を精製する方法において、不純物含有高沸点香料化合物を減圧された蒸留塔に連続的に供給し、塔頂から低沸点不純物含有留分を、蒸留塔に供給した不純物含有高沸点香料化合物の５～２０重量％の割合で、連続的に抜き出すとともに、塔底から高沸点香料化合物の粗精製物留分を、蒸留塔に供給した不純物含有高沸点香料化合物の９５～８０重量％の割合で、連続的に抜き出して、これを薄膜蒸留装置により薄膜蒸留処理して、薄膜蒸留装置の頂部から製品高沸点香料化合物を、蒸留塔に供給した不純物含有高沸点香料化合物の７５～９０重量％の割合で、連続的に取り出すとともに、薄膜蒸留装置の底部から高沸点不純物含有留分を、蒸留塔に供給した不純物含有高沸点香料化合物の５～２０重量％の割合で、連続的に抜き出すことを特徴とする高沸点香料化合物の精製方法。

10

（２）高沸点香料化合物が、ジャスモン酸エステルおよびジヒドロジャスモン酸エステルから選ばれる高沸点香料化合物である蒸気（１）に記載の高沸点香料化合物の精製方法。

（３）蒸留塔において、圧力－９０～－１０１．３ｋＰａ、塔頂温度１００～１１０℃、塔底温度１６５～１７５℃にて高沸点化合物の蒸留を行う上記（２）に記載の高沸点香料化合物の精製方法。

20

（４）薄膜蒸留装置において、圧力－９０～－１０１．３ｋＰａ、処理温度１３５～１４５℃にて薄膜蒸留処理する上記（２）または（３）に記載の高沸点香料化合物の精製方法。

（５）ジャスモン酸エステルおよびジヒドロジャスモン酸エステルから選ばれる高沸点香料化合物を９７～９８重量％含有する粗高沸点香料化合物を蒸留塔の中段に供給し、蒸留塔に供給される粗高沸点香料化合物量の５～２０重量％に相当する低沸点留分を塔頂から抜き出して、その一部を系外に抜き出し、残部を蒸留塔への供給系に戻す上記（２）～（４）のいずれかに記載の高沸点香料化合物の精製方法。

30

（６）該高沸点香料化合物の含有量が９９．０～９９．５重量％にまで高められた高沸点成分を、蒸留塔への粗高沸点香料化合物の供給量の９５～８０重量％の割合で蒸留塔の塔底から抜き出し、引き続き、薄膜蒸留装置に連続的に供給する上記（３）～（５）のいずれかに記載の高沸点香料化合物の精製方法。

（７）薄膜蒸留装置の頂部から該高沸点香料化合物の含有量が９９．５重量％以上の製品を、連続的に、精製蒸留塔への粗高沸点香料化合物の供給量の７５～９０重量％の割合で得る上記（３）～（６）のいずれかに記載の高沸点香料化合物の精製方法。

（８）薄膜蒸留装置の底部から高沸点不純物を含有する釜残を、精製蒸留塔への粗高沸点香料化合物の供給量の供給量の５～２０重量％の割合で連続的に抜き出して、該釜残の一部を系外に抜き出し、残部を蒸留塔への供給系に戻す上記（３）～（７）のいずれかに記載の高沸点香料化合物の精製方法。

40

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について、さらに詳細に説明する。

本発明の精製プロセスは、精製蒸留工程とそれに引き続く薄膜蒸留工程とからなる。

精製蒸留工程では、不純物を比較的多量に含む香料化合物が蒸留塔に連続的に供給される。蒸留塔の塔頂から高含有率で低沸点不純物を含む留分が連続的に抜き出される。抜き出された留分は、精製蒸留塔への供給系に戻すことも可能である。

【0008】

他方、蒸留塔の塔底からは、高められた高沸点香料化合物含有量を有する粗精製高沸点香

50

料化合物が連続的に抜き出される。次いで、この粗精製高沸点香料化合物は、薄膜蒸留装置に送られ、そこで、高純度の製品香料化合物が塔頂から連続的に抜き出され、高沸点不純物を含有する残部は、塔底から連続的に抜き出される。塔底から抜き出された高沸点不純物含有残部は連続的に精製蒸留塔への供給系に戻すことができる。

塔頂または塔底から抜き出した不純物含有留分を精製蒸留塔の供給系へ戻す場合において、これらを蒸留に付し、その不純物含有量を低下させることも可能である。

【0009】

本発明方法は、リーフサリシレート、リーフアセテートなどのリーフアルコールのエステル誘導体；アセトアルデヒド・エチルシス-3-ヘキセニル・アセタールなどのリーフアルコールのアセタール誘導体などを含むグリーン系香料；ジャスモン酸メチルなどのジャスモン酸エステル誘導体、ジヒドロジャスモン酸メチルなどのジヒドロジャスモン酸エステル誘導体を含むジャスミン系香料に有用であり、特に、ジャスモン酸メチルなどのジャスモン酸エステル、ジヒドロジャスモン酸メチルなどのジヒドロジャスモン酸エステルの精製に有用である。

以下、添付図面を参照しつつ、ジヒドロジャスモン酸メチル（以下、「MDJ」と略称する。）について、本発明の精製方法を説明するが、他のジヒドロジャスモン酸エステル、ジャスモン酸エステルその他の高沸点香料化合物も実質的に同様に精製することができる。

【0010】

MDJの合成反応系から送られてきた、MDJ含有量97～98重量%の粗MDJが精製蒸留塔2の中段に供給される。MDJ含有量約90重量%の低沸点留分3が、精製蒸留塔2への供給量の5～20重量%の割合で精製蒸留塔2の塔頂から抜き出される。低沸点留分3は、その中の低沸点化合物含量が上昇した場合などに必要に応じて一部を系外に抜き出すほか、精製蒸留塔2への供給系4に戻すことができる。他方、精製蒸留塔2の塔底からは、MDJ含有量99.0～99.5重量%にまで高められた高沸点成分5が精製蒸留塔への供給量の95～80重量%の割合で抜き出され、引き続いて、薄膜蒸留装置6に連続的に供給される。

【0011】

薄膜蒸留により、薄膜蒸留装置6の頂部からはMDJ含有量99.5重量%以上の製品MDJが連続的に精製蒸留塔への供給量の75～90重量%の割合で得られ、薄膜蒸留装置6の底部からは高沸点不純物を含有する釜残7が連続的に精製蒸留塔への供給量の5～20重量%の割合で抜き出される。この釜残7は、必要に応じて、系外に抜き出すほか、再び、精製蒸留塔2への供給系4に戻すことができる。上記本発明の精製方法によれば、精製蒸留工程においては、低沸点留分3を塔頂から除去しさえすればよいので、蒸留が短時間で済み、長時間の蒸留に伴う供給原料の異性化や分解などの副反応が生じない。引き続いて、薄膜蒸留を行うことにより、高沸点留分を釜残として除去するので、高純度の香料化合物8を容易に得ることができる。この結果、不純物が非常に少なく、香料としての色相、匂いなどに優れた香料化合物を連続的に効率よく得ることができる。

【0012】

精製蒸留塔2での蒸留は、高沸点化合物の蒸留であるため、減圧下に行う。具体的な温度や圧力は、処理すべき香料化合物によって適宜決定すればよいが、MDJの場合は、圧力が-90～-101.3kPaのときに、塔頂温度が100～110℃、塔底温度が165～175℃程度である。また、薄膜蒸留装置6での処理も、具体的な温度や圧力は、処理すべき香料化合物によって適宜決定すればよいが、MDJの場合は、減圧度が-90～-101.3kPa以下、処理温度が135～145℃程度である。

【0013】

本発明方法においては、精製蒸留工程で塔頂から留出する低沸点留分3は、その中の低沸点化合物含量が上昇した場合には必要に応じて一部が系外に抜き出されるほか、好ましくは、精製蒸留工程の供給系へ戻すことができる。また、薄膜蒸留装置6の底部から抜き出される高沸点留分も、必要に応じて、一部を系外に抜き出すほか、供給系に戻すことがで

きる。これによって、これら両留分に含有される香料化合物の殆どが、再循環利用されるため、製品化率が上昇する。

【0014】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。なお、実施例中の「%」および「部」は特にことわりのない限り、それぞれ「重量%」および「重量部」を示す。

〔比較例1〕

本発明の方法と比較するために、単蒸留による精製を行った。すなわち、合成工程から送られてきた純度97.5%のMDJ100重量部を単蒸留に付し、初留を留出させた後、純度98.5%の中間留分90重量部を得た。

【0015】

〔実施例〕

図1に示す精製装置を用いて粗MDJの精製を行った。

合成工程から送られてきた純度97.5%のMDJを時間あたり100重量部の割合で精製蒸留塔2の上部中段へ供給した。精製蒸留塔2は、スルザーパッキング（ステンレスワイヤで構成されたメッシュストリップを平行に並べて一体構造に構成したパイ状充填物）をした充填塔（住友重機械工業社製スルザーパックスカラム）である。精製蒸留塔2は、塔頂温度105～107℃、塔底温度171～173℃、圧力-101.1kPa以下にて運転した。

【0016】

塔頂からは低沸点留分3を毎時15重量部の割合で連続的に拔出した。この拔出し留分中のMDJ含有量は90%であった。この塔頂留分は精製蒸留塔2への供給系へリサイクルした。

精製蒸留塔2の塔底からは高濃度MDJを連続的に拔出し、毎時85重量部の割合で薄膜蒸留装置6へ導いた。薄膜蒸留により留出する蒸気の温度は140℃、装置内圧力は-101.1kPaであった。蒸留装置底部からは釜残7を連続的に毎時4重量部の割合で拔出し、精製蒸留塔2への供給系へリサイクルした。

運転開始から7時間の間に、薄膜蒸留装置6の頂部から目的とする製品MDJを毎時81重量部の割合で得た。製品MDJの純度は99.7%であった。

【0017】

〔比較例2〕

上記実施例と同様に粗MDJの精製を行った。ただし、精製蒸留塔2の塔底から連続的に拔出した高濃度MDJを薄膜蒸留することなく製品とした。製品MDJの純度は99.0%であった。

【0018】

（香料の色相および匂いの評価）

単蒸留（比較例）で得た中間留分および本実施例で得た製品MDJについて、色相および匂いを評価した。その結果を表に示す。なお、評価方法は、下記のとおりである。

〔色相〕

ASTM D1209-1980に準じて、a値と、b値を使用して得た検量線を用いてハーゼン色数とを、測定した。

〔匂い〕

5人のパネラーにより、標準サンプルとの比較官能試験を行い、5人の評点を平均して匂いの評価とした。

なお、標準サンプルおよびその点数は、下記のとおり。

1：異臭のあるもの

3：やや異臭のあるもの

5：問題がないもの

【0019】

【表 1】

	比較例1	比較例2	実施例
色相			
ハーゼン	NQ 40以下	70～100	NQ 40以下
a値	0. 35	0. 5～1. 0	0. 35
匂い*1			
初期	3. 0	4. 6	4. 5
中間	3. 6	4. 8	4. 8
後期	3. 6	4. 8	4. 8

10

【0020】

*1 初期： サンプル採取直後の匂い

中期： サンプル採取から15分後の匂い

後期： サンプル採取から60分後の匂い

20

【0021】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、精製蒸留と薄膜蒸留とを組合せ行うことによって、純度が99.5重量%以上と高純度で、色相、匂いなどの品質に優れた高沸点香料化合物を高収率で得ることができる。

精製蒸留工程で留出する低沸点留分は、その中の低沸点化合物含量が上昇したときに必要に応じて一部を系外に抜き出すほか、好ましくは、リサイクルされて精製蒸留工程への供給系に合一される。また、薄膜蒸留工程で底部から抜き出される高沸点留分も、必要に応じて一部を系外に抜き出すほかリサイクルされて供給系に合一することができる。このように低沸点留分や高沸点留分をリサイクルすることによって、目的とする高純度高沸点香料化合物の製品化率を高めることができる。

30

【図面の簡単な説明】

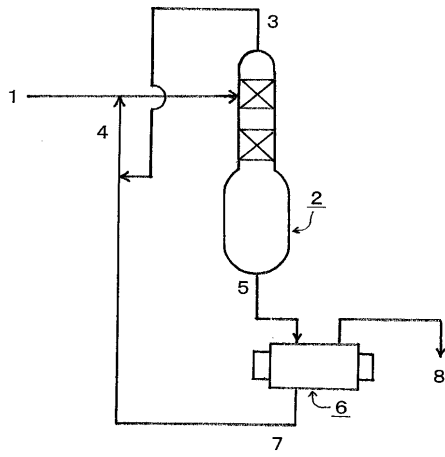
【図1】 本発明の高沸点香料精製プロセスを示す概略説明図である。

【符号の説明】

- 1 高沸点香料粗原料
- 2 精製蒸留塔
- 3 塔頂からの低沸点留分
- 4 リサイクルされた留分
- 5 塔底からの抽出し液
- 6 薄膜蒸留装置
- 7 薄膜蒸留装置の底部から抽出された高沸点留分
- 8 高純度高沸点香料製品

40

【図 1】



フロントページの続き

合議体

審判長 西川 和子

審判官 松本 直子

審判官 橋本 栄和

- (56)参考文献 特表平9-502735 (JP, A)
特開平5-155799 (JP, A)
特開昭57-42684 (JP, A)
特開平3-188046 (JP, A)
特開平3-188194 (JP, A)
特開昭59-68399 (JP, A)
特開昭58-176300 (JP, A)
特開平1-193396 (JP, A)
特開平11-255694 (JP, A)
特開平3-118348 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11B 9/00- 9/02

C07B 63/00

C07C 67/54