

明 細 書

発明の名称：香料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、香料組成物に関する。

背景技術

[0002] 2-シクロヘキシルプロピオン酸エチルは、フルーティ調の香調を有し、ポアレネート（花王株式会社、製品名）などとして知られている。

[0003] シクロヘキシルプロパノール誘導体を含む組成物が知られている（特許文献1）。この組成物は、香料組成物、香水、シャンプーなど様々なものに適用可能である。

[0004] また、2-（アルキルシクロヘキシル）-1-プロパノール類を含む組成物が知られている（特許文献2）。この2-（アルキルシクロヘキシル）-1-プロパノール類は、通常の香料に調合素材として配合することにより、ウッディフローラルな香気を付与することができる。

[0005] 1, 1-（2, 6-6-トリメチルシクロヘキシル）-ヘキサノ-3-オールを含む組成物が知られている（特許文献3）。この物質を添加すると、香料組成物の円熟と保留を惹起すると同時に香気強度の上昇をも惹起する。

[0006] また、フェニルアルカノールを含む組成物が知られている（特許文献4）。このフェニルアルカノールは、空気及びアルカリに対する安定性が高いので、洗剤、洗浄剤、織物、プラスチック製品等の香気付けのためにも好適である。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平3-66637号

特許文献2：特開平1-207251号

特許文献3：特開昭54-117439号

特許文献4：特表平1-503536号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

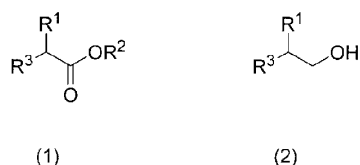
[0008] 前記のようにシクロヘキシルプロパノール誘導体または類似した構造を有する化合物を含む香料組成物が知られている。本発明の課題は、2-シクロアルキルプロピオン酸エステル類似体を含む新規香料組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、驚くべきことに、2-シクロアルキルプロピオン酸エステルと2-シクロアルキルプロパノールとを組合せた組成物が、エステル様のフレッシュさと、匂い立ちの良さが感じられて良好な評価を示すことを見出した。この知見に基づき、本発明の香料組成物を完成した。

[0010] すなわち、本発明は、式(1)で表される化合物(以下、「式(1)の化合物」または「化合物(1)」と呼ぶことがある)及び式(2)で表される化合物(以下、「式(2)の化合物」または「化合物(2)」と呼ぶことがある)を含む香料組成物であって、前記式(1)で表される化合物と前記式(2)で表される化合物の質量比[式(1)で表される化合物：式(2)で表される化合物]が、50：1以上1999：1以下である香料組成物である。

[0011] [化1]



[0012] 前記式(1)および式(2)中、

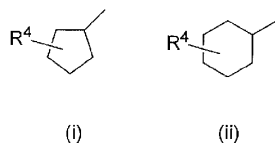
R¹は、水素原子または炭素数1以上3以下のアルキル基であり、

R²は、炭素数1以上4以下のアルキル基であり、

R³は、下記式(i)または(ii)で表される基である。

[0013]

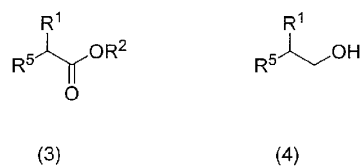
[化2]



[0014] 前記式 (i) および式 (ii) 中、 R^4 は、水素原子または炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基である。

[0015] また、本発明は、式 (3) で表される化合物（以下、「式 (3) の化合物」または「化合物 (3)」と呼ぶことがある）及び式 (4) で表される化合物（以下、「式 (4) の化合物」または「化合物 (4)」と呼ぶことがある）を含む混合物に水素を添加し、前記式 (1) で表される化合物および前記式 (2) で表される化合物を含む組成物を得る工程を含む香料組成物の製造方法である。

[0016] [化3]



[0017] 前記式 (3) および式 (4) 中、

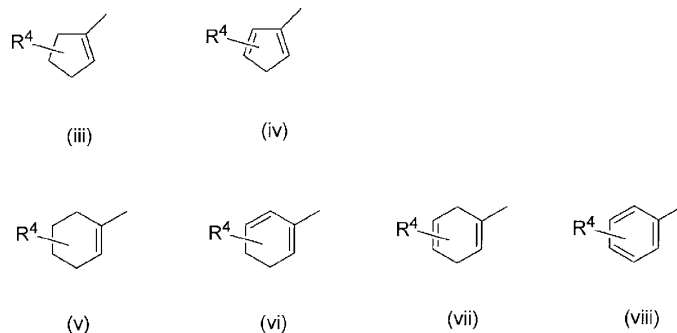
R^1 は、水素原子または炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基であり、

R^2 は、炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基であり、

R^5 は、下記式 (iii) ~ (v) で表される基のいずれか一つである。

[0018]

[化4]



[0019] 前記式 (iii) ~ (viii) 中、 R^4 は、水素原子または炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基である。

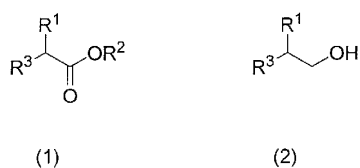
発明の効果

[0020] 本発明によれば、エステル様のフレッシュさと、匂い立ちの良さが感じられる、香料組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明は、前記のように、式 (1) の化合物及び式 (2) の化合物を含む香料組成物であって、前記式 (1) で表される化合物と前記式 (2) で表される化合物の質量比 [式 (1) で表される化合物 : 式 (2) で表される化合物] が、50 : 1 以上 1999 : 1 以下である香料組成物である。

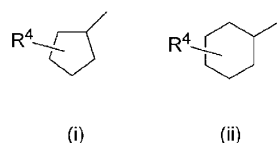
[0022] [化5]



[0023] 前記式 (1) および式 (2) 中、
 R^1 は、水素原子または炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基であり、
 R^2 は、炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基であり、
 R^3 は、下記式 (i) または (ii) で表される基である。

[0024]

[化6]



[0025] 前記式 (i) および式 (ii) 中、R⁴は、水素原子または炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基である。

[0026] [香料組成物]

前記式 (1) の化合物および式 (2) の化合物において、R¹は炭素数 1 以上 3 以下のアルキルが好ましい。R¹の「炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基」は、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル等が挙げられる。前記R¹の「炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基」としては、香料組成物のエステル様のフレッシュさと匂い立ちの良さを生じる観点から、メチル、エチルが好ましく、メチルがより好ましい。

[0027] 前記式 (1) の化合物および式 (2) の化合物におけるR²およびR⁴の「炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基」は、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、t-ブチル等が挙げられる。

[0028] 前記R²の「炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基」としては、香料組成物のエステル様のフレッシュさと匂い立ちの良さを生じる観点から、メチル、エチルが好ましく、エチルがより好ましい。

[0029] 前記R⁴の「水素原子、または炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基」としては、香料組成物のエステル様のフレッシュさと匂い立ちの良さを生じる観点から、水素原子、メチル、またはエチルが好ましく、水素原子、またはメチルがより好ましく、水素が更に好ましい。

[0030] 前記式 (1) の化合物および式 (2) の化合物におけるR³は、前記のように、式 (i) または (ii) で表される基である。R³は、香料組成物のエステル様のフレッシュさと匂い立ちの良さを生じる観点から、式 (ii) で表される基が好ましい。

- [0031] 本発明の香料組成物において、前記式（１）の化合物の質量濃度は、香料組成物のエステル様のフレッシュさと匂い立ちの良さを生じる観点から、好ましくは９０質量％以上、より好ましくは９３質量％以上、更に好ましくは９６質量％以上であり、好ましくは９９．９５質量％以下、より好ましくは９９．９３質量％以下、更に好ましくは９９．９０質量％以下である。
- [0032] 本発明の香料組成物において、前記（２）の化合物の質量濃度は、香料組成物のエステル様のフレッシュさと匂い立ちの良さを生じる観点から、好ましくは５００ppm以上、より好ましくは７００ppm以上、更に好ましくは９００ppm以上であり、好ましくは１５０００ppm以下、より好ましくは８０００ppm以下、更に好ましくは５０００ppm以下、更により好ましくは３０００ppm以下である。
- [0033] 本発明の香料組成物において、前記式（１）の化合物と前記式（２）の化合物の質量比〔式（１）の化合物：式（２）の化合物〕は、香料組成物のエステル様のフレッシュさと匂い立ちの良さを生じる観点から、５０：１以上、好ましくは１２０：１以上、より好ましくは３００：１以上、更に好ましくは６００：１以上であり、１９９９：１以下、好ましくは１６００：１以下、より好ましくは１３５０：１以下である。
- [0034] 本発明の香料組成物において、前記式（１）の化合物としては、２－シクロヘキシルブタン酸メチル、２－シクロヘキシルブタン酸エチル、２－シクロペンチルプロピオン酸メチル、２－シクロペンチルプロピオン酸エチル、２－シクロペンチルプロピオン酸イソプロピル、２－シクロヘキシルプロピオン酸メチル、２－シクロヘキシルプロピオン酸エチル、シクロヘキシル酢酸イソプロピル、シクロヘキシル酢酸メチル、シクロヘキシル酢酸エチル、シクロヘキシル酢酸イソプロピルが好ましく、２－シクロペンチルプロピオン酸メチル、２－シクロペンチルプロピオン酸エチル、２－シクロヘキシルプロピオン酸メチル、２－シクロヘキシルプロピオン酸エチル、シクロヘキシル酢酸イソプロピル、シクロヘキシル酢酸メチル、シクロヘキシル酢酸エチルがより好ましく、２－シクロヘキシルプロピオン酸メチル、２－シクロ

ヘキシルプロピオン酸エチル、シクロヘキシル酢酸メチル、シクロヘキシル酢酸エチルが更に好ましい。前記式（２）の化合物としては、２－シクロペンチルブタノール、２－シクロペンチルプロパノール、２－シクロヘキシルプロパノール、シクロヘキシルエタノールが好ましく、２－シクロヘキシルプロパノール、２－シクロヘキシルエタノールがより好ましく、２－シクロヘキシルエタノールが更に好ましい。

[0035] 本発明の香料組成物において、前記式（１）の化合物と前記式（２）の化合物は、以下の組合せが好ましい。

[0036] [表1]

	式（１）の化合物	式（２）の化合物
組合せ i	２－シクロヘキシルプロピオン酸エチル	２－シクロヘキシルプロパノール
組合せ ii	２－シクロヘキシルプロピオン酸メチル	２－シクロヘキシルプロパノール
組合せ iii	シクロヘキシル酢酸エチル	２－シクロヘキシルエタノール
組合せ iv	シクロヘキシル酢酸メチル	２－シクロヘキシルエタノール

[0037] 本発明の香料組成物は、他の香料と併用してもよい。

[0038] 本発明の香料組成物は、香料としてエステル様のフレッシュさと、匂い立ちの良さが感じられるため、香料素材として用いることができる。

[0039] 本発明は、本発明の香料組成物を含有する洗浄剤、本発明の香料組成物を含有する化粧品、および本発明の香料組成物を含有する繊維処理剤も提供する。

[0040] 本発明の洗浄剤としては、身体用洗浄剤、衣料用洗浄剤、硬質表面用洗浄剤が好ましく、身体用洗浄剤、衣料用洗浄剤がより好ましく、衣料用洗浄剤が更に好ましい。

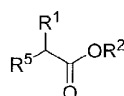
[0041] 身体用洗浄剤の例としては、皮膚用洗浄剤、毛髪用洗浄剤、石鹼が挙げられ、皮膚用洗浄剤が好ましい。

[0042] 硬質表面用洗浄剤の例としては、多用途洗浄剤（All purpose Cleaner）、食器用洗浄剤が挙げられる。

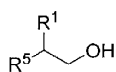
- [0043] 本発明の繊維処理剤としては、柔軟剤が好ましい。
- [0044] 本発明の化粧料としては、香水、乳液、化粧水、日焼け止めが好ましく、香水がより好ましい。
- [0045] 本発明の洗浄剤には、本発明の香料組成物以外に、陰イオン界面活性剤を含有することが好ましく、更に非イオン界面活性剤、pH調整剤、粘度調整剤、溶媒、油剤、防腐剤、水等を配合することができる。
- [0046] 本発明の繊維処理剤には、本発明の香料組成物以外に、陽イオン界面活性剤を含有することが好ましく、更にpH調整剤、溶媒、油剤、防腐剤、水等を配合することができる。
- [0047] 本発明の香水には、本発明の香料組成物以外に、溶媒、水等を配合することができる。
- [0048] 本発明の香料組成物は、洗浄剤、化粧料又は柔軟剤に対して、好ましくは0.00001質量%以上、より好ましくは0.0001質量%以上そして、好ましくは0.01質量%以下、より好ましくは0.001質量%以下の量で含有させる。この量で使用するにより、エステル様のフレッシュさと、匂い立ちの良さを付与することができる。
- [0049] 本発明の香料組成物は、香水に対して、好ましくは0.0001質量%以上、より好ましくは0.001質量%以上、そして、好ましくは0.1質量%以下、より好ましくは0.01質量%以下の量で含有させる。この量で使用するにより、エステル様のフレッシュさと、匂い立ちの良さを付与することができる。
- [0050] <香料組成物の製造方法>
- また、本発明は、式(3)の化合物及び式(4)の化合物を含む混合物(単に「原料組成物」ともいう)に水素を添加し、前記式(1)で表される化合物および前記式(2)で表される化合物を含む組成物を得る工程を有する香料組成物の製造方法である。

[0051]

[化7]



(3)



(4)

[0052] 前記式(3)および式(4)中、

R¹は、水素原子または炭素数1以上3以下のアルキル基であり、

R²は、炭素数1以上4以下のアルキル基であり、

R⁵は、下記式(iii)～(viii)で表される基のいずれか一つである

。

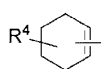
[0053] [化8]



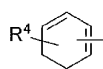
(iii)



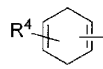
(iv)



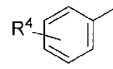
(v)



(vi)



(vii)



(viii)

[0054] 前記式(iii)～(viii)中、R⁴は、水素原子または炭素数1以上4以下のアルキル基である。

[0055] 前記製造方法により、式(3)の化合物に水素を添加すると式(1)の化合物が得られ、式(4)の化合物に水素を添加すると式(2)の化合物が得られる。

[0056] [式(3)の化合物および式(4)の化合物]

前記式(3)の化合物および式(4)の化合物において、R¹は炭素数1以上3以下のアルキル基が好ましい。R¹の「炭素数1以上3以下のアルキル基」は、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル等が挙げられる。前記R¹の「炭素数1以上3以下のアルキル基」としては、香料組成物のエステル様のフレッシュさと匂い立ちの良さを生じる観点から、メチル、エチルが好

ましく、メチルがより好ましい。

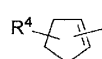
[0057] 前記式(3)の化合物および式(4)の化合物における R^2 および R^4 の「炭素数1以上4以下のアルキル基」は、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル等が挙げられる。

[0058] 前記 R^2 の「炭素数1以上4以下のアルキル基」としては、香料組成物のエステル様のフレッシュさと匂い立ちの良さを生じる観点から、メチル、エチルが好ましく、エチルがより好ましい。

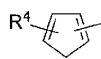
[0059] 前記 R^4 の「水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基」としては、香料組成物のエステル様のフレッシュさと匂い立ちの良さを生じる観点から、水素原子、メチル、エチルが好ましく、水素原子又はメチルがより好ましく、水素原子が更に好ましい。

[0060] 前記式(3)の化合物および式(4)の化合物における R^5 は、前記のように、式(iii)～(viii)で表される基のいずれか一つである。 R^5 は、香料組成物のエステル様のフレッシュさと匂い立ちの良さを生じる観点から、式(v)～(viii)で表される基のいずれか一つが好ましく、式(viii)で表される基がより好ましい。

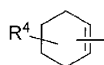
[0061] [化9]



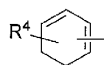
(iii)



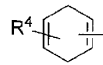
(iv)



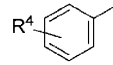
(v)



(vi)



(vii)



(viii)

[0062] 前記式(3)の化合物および式(4)の化合物の R^5 における R^4 は、前記のように、水素原子または炭素数1以上4以下のアルキル基である。 R^4 は、香料組成物のエステル様のフレッシュさと匂い立ちの良さを生じる観点から、水素原子またはメチル基が好ましい。

- [0063] 前記式(1)の化合物及び式(2)の化合物の質量比を50:1以上1999:1以下である香料組成物を得るためには、原料である前記式(3)の化合物及び式(4)の化合物に水素を添加する工程において、式(3)で表される化合物と式(4)で表される化合物との質量比を一定範囲にすることが好ましい。
- [0064] 前記式(3)の化合物及び式(4)の化合物に水素を添加する工程において、式(3)で表される化合物と式(4)で表される化合物との質量比は、香料組成物のエステル様のフレッシュさと匂い立ちの良さを生じる観点から、好ましくは50:1以上、より好ましくは120:1以上、更に好ましくは300:1以上、より更に好ましくは600:1以上であり、好ましくは1999:1以下、より好ましくは1600:1以下、更に好ましくは1350:1以下である。
- [0065] また、前記式(3)の化合物及び式(4)の化合物に水素を添加する工程において、前記原料組成物における前記式(4)で表される化合物の質量濃度は、香料組成物のエステル様のフレッシュさと匂い立ちの良さを生じる観点から、好ましくは100ppm以上、より好ましくは200ppm以上、更に好ましくは250ppm以上、好ましくは2500ppm以下、より好ましくは1600ppm以下、更に好ましくは1000ppm以下である。
- [0066] 前記式(3)の化合物及び式(4)の化合物に水素を添加する工程は、触媒存在下に、水素と反応させることにより行う。前記触媒における活性金属種としては、ニッケル、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム等が挙げられる。水素添加反応の効率の観点から前記活性金属種としては、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウムが好ましく、白金、ルテニウムがより好ましく、ルテニウムが更に好ましい。
- [0067] 前記触媒における活性金属の量としては、前記式(3)の化合物及び式(4)の化合物の合計に対して、好ましくは0.001~1質量%、より好ましくは0.01~0.5質量%、更に好ましくは0.02~0.2質量%、用いられる。

- [0068] 前記式(3)の化合物及び式(4)の化合物に水素を添加する工程は、例えば10～200 MPaの水素圧下で行う。前記水素圧は、水素添加反応の効率の観点から、好ましくは1.0～20 MPa、より好ましくは1.5 MPa～5.0 MPaである。
- [0069] 前記式(3)の化合物及び式(4)の化合物に水素を添加する工程は、例えば80～200℃の温度で行う。前記温度は、水素添加反応の効率の観点から、好ましくは100～200℃、より好ましくは120～180℃である。
- [0070] 本発明の製造方法において、前記原料組成物における前記式(3)の化合物の質量濃度は、本発明の香料組成物を生じる観点から、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、更に好ましくは98質量%以上であり、好ましくは99.99質量%以下、より好ましくは99.96質量%以下、更に好ましくは99.93質量%以下である。
- [0071] 本発明の製造方法において、前記原料組成物における前記(4)の化合物の質量濃度は、本発明の香料組成物を生じる観点から、好ましくは150 ppm以上、より好ましくは200 ppm以上、更に好ましくは250 ppm以上であり、好ましくは2500 ppm以下、より好ましくは1600 ppm以下、更に好ましくは1000 ppm以下である。
- [0072] 本発明の製造方法において、前記式(3)の化合物と前記式(4)の化合物の質量比〔式(3)の化合物：式(4)の化合物〕は、本発明の香料組成物を生じる観点から、好ましくは500：1以上、より好ましくは650：1以上、更に好ましくは1000：1以上であり、好ましくは10000：1以下、より好ましくは7000：1以下、更に好ましくは4500：1以下である。
- [0073] 前記式(3)の化合物及び式(4)の化合物の混合物に水素を添加する工程は、例えば2～24時間、本発明の香料組成物を生じる観点から、好ましくは3～20時間、より好ましくは4～12時間行う。
- [0074] 前記式(3)の化合物及び式(4)の化合物の混合物に水素を添加する工

程は、例えば、10～200 MPaの水素圧下で80～200℃の温度で2～24時間行う。水素添加反応の効率の観点から、前記工程は、好ましくは1.0～20 MPaの水素圧下で100～200℃の温度で3～20時間、より好ましくは1.5 MPa～5.0 MPaの水素圧下で120～180℃の温度で4～12時間、行う。

[0075] 前記式(3)の化合物及び式(4)の化合物に水素を添加した後、通常の方法により精製して、前記式(1)の化合物及び式(2)の化合物を含む組成物を得ることができる。前記通常の方法は、減圧蒸留、カラムクロマトグラフィーなどを用いる精製方法である。

[0076] 本発明の香料組成物において、前記式(3)の化合物としては、2-フェニルブタン酸メチル、2-フェニルブタン酸エチル、2-シクロペンテニルプロピオン酸メチル、2-シクロペンテニルプロピオン酸エチル、2-シクロペンテニルプロピオン酸イソプロピル、2-フェニルプロピオン酸メチル、2-フェニルプロピオン酸エチル、フェニル酢酸イソプロピル、フェニル酢酸メチル、フェニル酢酸エチル、フェニル酢酸イソプロピルが好ましく、2-シクロペンテニルプロピオン酸メチル、2-シクロペンテニルプロピオン酸エチル、2-フェニルプロピオン酸メチル、2-フェニルプロピオン酸エチル、フェニル酢酸イソプロピル、フェニル酢酸メチル、フェニル酢酸エチルがより好ましく、2-フェニルプロピオン酸メチル、2-フェニルプロピオン酸エチル、フェニル酢酸メチル、フェニル酢酸エチルが更に好ましい。前記式(4)の化合物としては、2-フェニルブタノール、2-シクロペンテニルプロパノール、2-フェニルプロパノール、フェニルエタノールが好ましく、2-フェニルプロパノール、2-フェニルエタノールがより好ましい。

[0077] 本発明の製造方法において、前記式(3)の化合物と前記式(4)の化合物は、以下の組合せが好ましい。

[0078]

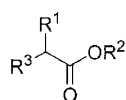
[表2]

	式（３）の化合物	式（４）の化合物
組合せ i	２－フェニルプロピオン酸エチル	２－フェニルプロパノール
組合せ ii	２－フェニルプロピオン酸メチル	２－フェニルプロパノール
組合せ iii	フェニル酢酸エチル	２－フェニルエタノール
組合せ iv	フェニル酢酸メチル	２－フェニルエタノール

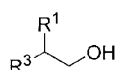
[0079] 上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の香料組成物およびその製造方法を開示する。

[0080] <1>式（１）で表される化合物及び式（２）で表される化合物を含む香料組成物であって、前記式（１）で表される化合物と前記式（２）で表される化合物の質量比〔式（１）で表される化合物：式（２）で表される化合物〕が、５０：１以上１９９９：１以下である香料組成物。

[0081] [化10]



(1)



(2)

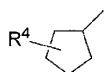
[0082] [前記式（１）および式（２）中、

R¹は、水素原子または炭素数１以上３以下のアルキル基であり、

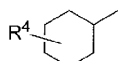
R²は、炭素数１以上４以下のアルキル基であり、

R³は、下記式（i）または（ii）で表される基である。

[0083] [化11]



(i)



(ii)

[0084] （前記式（i）および式（ii）中、R⁴は、水素原子または炭素数１以上４以下のアルキル基である。）]

[0085] <2> 式（１）で表される化合物及び式（２）で表される化合物を含む香料組成物であって、前記式（２）で表される化合物の質量濃度が、５００

ppm以上、15000ppm以下である<1>に記載の香料組成物。

[0086] <3> 式(1)で表される化合物及び式(2)で表される化合物を含む香料組成物であって、前記式(2)で表される化合物の質量濃度が、700ppm以上、3000ppm以下である<2>に記載の香料組成物。

[0087] <4> 前記式(1)に表される化合物の質量濃度が、90質量%以上、99.95質量%以下である、<1>~<3>のいずれか一つに記載の香料組成物。

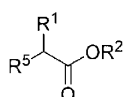
[0088] <5> 前記式(1)に表される化合物の質量濃度が、96質量%以上、99.90質量%以下である、<4>に記載の香料組成物。

[0089] <6> 前記式(1)及び前記式(2)において、 R^3 が、式(i i)で表される基である、<1>~<5>のいずれか一つに記載の香料組成物。

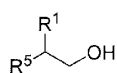
[0090] <7> 前記式(1)及び式(2)における R^4 が、水素原子またはメチル基である、<1>~<6>のいずれか一つに記載の香料組成物。

[0091] <8> 式(3)で表される化合物及び式(4)で表される化合物を含む混合物に水素を添加し、前記式(1)で表される化合物および前記式(2)で表される化合物を含む組成物を得る工程を含む香料組成物の製造方法。

[0092] [化12]



(3)



(4)

[0093] [前記式(3)および式(4)中、

R^1 は、水素原子または炭素数1以上3以下のアルキル基であり、

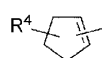
R^2 は、炭素数1以上4以下のアルキル基であり、

R^5 は、下記式(i i i)~(v i i i)で表される基のいずれか一つである

。

[0094]

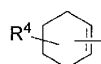
[化13]



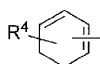
(iii)



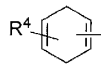
(iv)



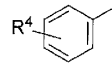
(v)



(vi)



(vii)



(viii)

[0095] (前記式 (iii) ~ (viii) 中、 R^4 は、水素原子または炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基である。)

[0096] <9> 前記式 (1) で表される化合物と前記式 (2) で表される化合物の質量比 [式 (1) で表される化合物 : 式 (2) で表される化合物] が、50 : 1 以上 1999 : 1 以下である、<8>に記載の製造方法。

[0097] <10> 前記式 (1) で表される化合物と前記式 (2) で表される化合物の質量比 [式 (1) で表される化合物 : 式 (2) で表される化合物] が、300 : 1 以上 1350 : 1 以下である、<9>に記載の製造方法。

[0098] <11> 前記式 (3) で表される化合物及び前記式 (4) で表される化合物を含む混合物において、前記式 (4) で表される化合物の質量濃度が、100 ppm 以上、2500 ppm 以下である、<8>~<10>いずれかに記載の製造方法。

[0099] <12> 前記式 (3) で表される化合物及び前記式 (4) で表される化合物を含む混合物において、前記式 (4) で表される化合物の質量濃度が、200 ppm 以上、1000 ppm 以下である、<11>に記載の製造方法。

[0100] <13> 前記式 (3) 及び前記式 (4) において R^5 が、式 (v) ~ (viii) で表される基のいずれか一つである、<8>~<12>のいずれかに記載の製造方法。

[0101] <14> 前記式 (3) 及び前記式 (4) において R^5 が、式 (viii) で表される基である、<13>に記載の製造方法。

- [0102] <15> 前記式(3)及び式(4)におけるR⁴が、水素原子またはメチル基である、請求項<8>～<14>のいずれか一つに記載の製造方法。
- [0103] 以下の実施例等において行った測定法の詳細を以下にまとめて示す。
- [0104] 実施例および比較例において、「%」は特記しない限り「質量%」である。
- [0105] 反応に用いる原料は、以下のものを使用した。
- 5%ルテニウム担持カーボン粉末：エヌ・イー・ケムキャット株式会社製
- 2-フェニルプロピオン酸エチル：株式会社クラレ製
- 2-フェニルプロパノール：東京化成工業株式会社製
- 2-プロパノール：和光純薬工業株式会社製、和光特級
- [0106] 反応液や蒸留物の組成は、ガスクロマトグラフィーを用いて分析を行った。具体的には、前記反応液をろ過したろ液、もしくは前記蒸留物の0.1 mLを2-プロパノール1 mLに希釈し、この溶液をガスクロマトグラフィーにて測定した。測定の結果得られたクロマトグラムにおける各成分に由来するピークの面積比を、各成分の質量比とした。
- [0107] <ガスクロマトグラフィー(GC)の装置及び分析条件>
- GC装置：アジレント・テクノロジー株式会社製7890B、水素炎イオン化型検出器
- カラム：アジレント・テクノロジー株式会社製、DB-1(キャピラリーカラム、100%ジメチルポリシロキサン、内径0.25 mm、長さ30 m、膜厚0.25 μm)
- キャリアガス：He、1.5 mL/min
- 注入条件：300℃、スプリット比100/1
- 打ち込み量：1 μL
- 検出条件：FID方式、300℃
- カラム温度条件：80℃→10℃/分昇温→300℃10分間保持
- [0108] <化合物の同定>
- 以下の実施例および比較例で用いた下記化合物を標準品として、ガスクロ

マトグラフィーにより同定した。下記化合物は、それぞれ市販で入手するか、公知文献に従い、別途、製造した。

[0109] 2-フェニルプロピオン酸エチル：株式会社クラレ製

2-フェニルプロパノール：東京化成工業株式会社製

2-シクロヘキシルプロピオン酸エチル：花王株式会社製、商品名「ポアレネット」

2-シクロヘキシルプロパノール：2-フェニルプロピオンアルデヒドより、WO 2016/202253に記載の方法に従い製造。

[0110] <実施例1>

500 mLのチタン合金製オートクレーブに触媒の5%ルテニウム担持カーボン粉末（含水55%）を4.2 g投入後、2-フェニルプロピオン酸エチル（2-フェニルプロパノールを230 ppm含有）を200 g加えた。オートクレーブを密閉後、水素圧を1.0 MPaに調整し、攪拌（500 rpm）と昇温（140℃）を開始。槽内温度が140℃に到達後、水素圧を2.0 MPaに調整し、140℃、2.0 MPaにて水添反応を6時間行った。6時間後に反応液のGC分析を行い、反応液中の99.5%が2-シクロヘキシルプロピオン酸エチルに変換されていることを確認した。

[0111] 得られた反応粗生成物を、ろ紙（アドバンテック社製、No. 5C）を用いてろ過を行った。得られたろ液のうち150 gを300 mLのヘルツ型フラスコに投入し、精留塔（内径28 mm×高さ1000 mm、充填物：スルーザー）を用いて、120～140℃、4.0 kPa、還流比1.0～10.0の条件にて減圧蒸留を行った。主留分として、134 gの蒸留物が得られ、GC分析の結果、2-シクロヘキシルプロピオン酸エチル99.90%、および、2-シクロヘキシルプロパノール756 ppmを含有した組成物であることを確認した。得られた結果を表1に示す。

[0112] <実施例2>

2-フェニルプロピオン酸エチル（2-フェニルプロパノールを230 ppm含有）の代わりに2-フェニルプロピオン酸エチル（2-フェニルプロ

パノールを149 ppm含有)を用いた以外は実施例1と同様にして行った。
得られた結果を表1に示す。

[0113] <実施例3>

2-フェニルプロピオン酸エチル(2-フェニルプロパノールを230 ppm含有)の代わりに2-フェニルプロピオン酸エチル(2-フェニルプロパノールを252 ppm含有)を用いた以外は実施例1と同様にして行った。
得られた結果を表1に示す。

[0114] <実施例4>

2-フェニルプロピオン酸エチル(2-フェニルプロパノールを230 ppm含有)の代わりに2-フェニルプロピオン酸エチル(2-フェニルプロパノールを406 ppm含有)を用いた以外は実施例1と同様にして行った。
得られた結果を表1に示す。

[0115] <実施例5>

2-フェニルプロピオン酸エチル(2-フェニルプロパノールを230 ppm含有)の代わりに2-フェニルプロピオン酸エチル(2-フェニルプロパノールを1555 ppm含有)を用いた以外は実施例1と同様にして行った。
得られた結果を表1に示す。

[0116] <実施例6>

2-フェニルプロピオン酸エチル(2-フェニルプロパノールを78 ppm含有)の代わりに2-フェニルプロピオン酸エチル(2-フェニルプロパノールを2862 ppm含有)を用いた以外は実施例1と同様にして行った。
得られた結果を表1に示す。

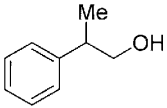
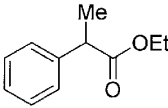
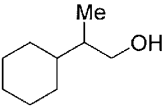
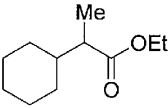
[0117] <比較例1>

2-フェニルプロピオン酸エチル(2-フェニルプロパノールを230 ppm含有)の代わりに2-フェニルプロピオン酸エチル(2-フェニルプロパノールを78 ppm含有)を用いた以外は実施例1と同様にして行った。
得られた結果を表1に示す。

[0118]

[表3]

表 1

	原料組成物		生成した組成物	
	2-フェニル プロパノール	2-フェニル プロピオン酸 エチル	2-シクロヘ キシルプロパ ノール	2-シクロヘ キシルプロピ オン酸エチル
				
	[ppm]	[%]	[ppm]	[%]
実施例 1	230	99.95	756	99.90
実施例 2	149	99.96	515	99.95
実施例 3	252	99.96	962	99.88
実施例 4	406	99.94	1561	99.82
実施例 5	1555	99.82	5928	99.36
実施例 6	2862	99.68	11463	98.82
比較例 1	78	99.97	389	99.96

[0119] [官能評価]

実施例 1 ～ 6 および比較例 1 で生成した組成物の匂いを専門パネラー 2 名の平均で評価した。評価は匂い試験紙（大文字洋紙製、150mm×7mm）を用いて行い、匂い試験紙の先端に各主留分を10μl 賦香し、1時間後に室内にて評価を行った。評価は匂いの強度と質の観点から行い、強度については5段階とし、数値が大きいほうが好ましく、質については感じられた匂いの特徴を記述した。得られた結果を表 2 に示す。

[0120]

[表4]

表 2

	評価結果	
	強さ	質
実施例 1	5	エステル様のフレッシュさと、匂い立ちの良さが強く感じられて特に良好。
実施例 2	4 . 5	エステル様のフレッシュさと、匂い立ちの良さが感じられて良好。
実施例 3	5	エステル様のフレッシュさと、匂い立ちの良さが強く感じられて特に良好。
実施例 4	5	エステル様のフレッシュさと、匂い立ちの良さが強く感じられて特に良好。
実施例 5	4 . 5	エステル様のフレッシュさと、匂い立ちの良さが感じられて良好。
実施例 6	4	エステル様のフレッシュさと、匂い立ちがやや弱い。
比較例 1	3	エステル様のフレッシュさと、匂い立ちがやや弱い。

[0121] 表 2 に示すように、本発明の組成物は、エステル様のフレッシュさと、匂い立ちの良さが感じられて良好な評価を示した。

産業上の利用可能性

[0122] 本発明の香料組成物は、香料としてエステル様のフレッシュさと、匂い立ちの良さが感じられるため、香料素材として用いることができる。