

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5087769号
(P5087769)

(45) 発行日 平成24年12月5日(2012.12.5)

(24) 登録日 平成24年9月21日(2012.9.21)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 1 B	9/00	(2006.01)	C 1 1 B	9/00	D
A 6 1 Q	13/00	(2006.01)	A 6 1 Q	13/00	1 0 1
A 6 1 Q	19/10	(2006.01)	A 6 1 Q	19/10	
A 6 1 K	8/34	(2006.01)	A 6 1 K	8/34	
A 6 1 K	8/97	(2006.01)	A 6 1 K	8/97	

請求項の数 3 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-55708 (P2007-55708)
 (22) 出願日 平成19年3月6日(2007.3.6)
 (65) 公開番号 特開2007-332349 (P2007-332349A)
 (43) 公開日 平成19年12月27日(2007.12.27)
 審査請求日 平成21年10月14日(2009.10.14)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-137300 (P2006-137300)
 (32) 優先日 平成18年5月17日(2006.5.17)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 304020177
 国立大学法人山口大学
 山口県山口市吉田1677-1
 (72) 発明者 赤壁 善彦
 山口県山口市吉田1677-1
 (72) 発明者 高林 美穂
 山口県山口市吉田1677-1
 審査官 井上 恵理

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 デプロモラウリントロールからなる香料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

デプロモラウリントロールからなる香料。

【請求項2】

デプロモラウリントロールがソゾ(Laurencia)属に属する海藻の抽出物から得たデプロモラウリントロールである請求項1記載の香料。

【請求項3】

請求項1又は2記載のデプロモラウリントロールからなるマリーンノート香料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、デプロモラウリントロールからなる香料に関する。また、本発明は、デプロモラウリントロールからなるマリーンノート香料に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から数多くの香料が開発され、報告されているところであり(たとえば非特許文献1)、様々な香調を持つ香料(フラグランス)が日常生活において多用されている。例えば、気分転換やストレス解消のために、各種芳香材が上梓され、市場を賑わしているし、ハーブなどの植物から抽出した精油の香りとその成分を用いて心と体のバランスを整えるアロマセラピーが人気を集めている。

前記多様な香調を持つ香料のなかでも、海藻やヨードを想起させる香り、あるいは海や海岸で感じられる、オゾンを連想させるような香りをもたらしマリナーノート香料の開発、研究が、近年の個性化や多様化の動きに沿って盛んになされ、実用化されている。例えば7-メチル-3,4-ジヒドロ(2H)-1,5-ベンゾジオキセピン-3-オンが報告され(特許文献1)、また、3,4-ジヒドロ(2H)-1,5-ベンゾジオキセピン-3-オン類(特許文献2)が報告され、種々の香粧品に広く用いられている。また、二価フェノール誘導体から合成されるマリナーノート香料を生産し、販売するという発表もなされているところである。

これらマリナーノート香料は、例えばローズやジャスミンといったフローラルやムスクの香りなどの他の香調を持つ香料と混合(調合)されることによって、今までにない新たな香調を創り出すことができる。

10

しかし、それらマリナーノート香料の多くは化学合成品であり、使用態様に制限され、環境に優しい香料ということができない。そこで、使用態様に制限されることなく、環境に優しい新たなマリナーノート香料の開発が望まれている。

【0003】

一方、様々な食品香料(フレーバー)が開発され、報告されており、これら食品香料を用いて、飲食品を賦香し、最近の嗜好性の多様性、個性化に対応しているところである。それら食品香料の中でも、植物抽出物から得られる食品香料は、環境やヒトに優しいといえることができるが、前記マリナーノートのような海藻やヨードを想起させる匂いを持つ食品香料はあまり知られていないし、そのような食品香料で賦香された飲食品も本出願人が調査した限り、いまだ無い。

20

【0004】

なお、デプロモラウリテロールは公知の化合物であるが、その化合物の使用に関する技術報告は数が少ない。僅かに光老化防止剤として使用する報告があるが、そこには、該化合物を香料とする考えは一切ない(特許文献3)

【0005】

【特許文献1】米国特許第3517031号明細書

【特許文献2】特開2004-123748号公報

【特許文献3】特開平8-245359号公報

【非特許文献1】Tetrahedron, (18), 289 (1962)

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで、本発明の課題は化学合成法ではなく、環境やヒトに優しい新たな香料を提供することにある。また、本発明は、環境やヒトに優しく、しかも香料(フラグランス)や食品香料(フレーバー)として有効な新たな香料を提供することを課題とし、また、マリナーノートとして優れている香料を提供することを課題とする。さらに、その新たな香料を構成する化合物の新規で効率良い製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

40

本発明者は、前記課題を解決しようと鋭意研究するなか、紅藻類のソズ類に属する生物に着目し、それに含まれる数多くの成分の中からデプロモラウリテロールを単離してみると、意外にもマリナーノートとして有効であることの知見を得、その知見に基づきさらに研究を重ね、遂に本発明を完成させた。

【0008】

すなわち、本発明は次のとおりである。

本発明の請求項1の発明は、デプロモラウリテロールからなる香料の発明である。本発明では、香料はフラグランス又はフレーバーを意味する。そのデプロモラウリテロールがソゾ(Laurencia)属に属する海藻の抽出物から得たデプロモラウリテロールである発明が請求項2の発明である。

50

前記請求項1又は2記載のデブロモラウリテロールからなるマリーンノート香料の発明が請求項3の発明である。本発明でいうマリーンノートは、海藻やヨードを想起させる匂いと表現され、また、水や海をイメージさせる香りであり、オゾンノートと共通した感じであるとも表現されるが、本発明ではそれら表現に何ら制限されないのであって、当技術分野でいうマリーンノートすべてを意味する。また、本発明では、デブロモラウリテロールからなる香料には、香料としてのデブロモラウリテロールと共に他の化学物質が共存する組成物も含まれる。デブロモラウリテロールからなるマリーンノート香料も同様であって、マリーンノート香料としてのデブロモラウリテロールと共に他の化学物質が共存する組成物も含まれる。

【発明の効果】

10

【0010】

本発明により、環境やヒトに優しい新たな香料を提供できる。この香料は、通常の香料として有効であるが、特にマリーンノート香料として有効である。そのうえ、安定性にも優れており、香料（フラグランス）や食品香料（フレーバー）として適用できるので、各種化粧品あるいは飲食品を賦香することができ、特にマリーンノートを強調する各種製品を提供することができる。また、連続蒸留法を用いるとデブロモラウリテロールを効率よく抽出できるので有利である。さらに、本発明のデブロモラウリテロールは身近に存在する安価な原料から簡単な方法で効率よく製造することができるので、本発明で規定する香料は、きわめて実用的な香料である。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0011】

本発明のデブロモラウリテロールは、ソゾ（*Laurencia*）属に属する海藻から常法により抽出処理して調製することが好ましい。すなわち、海藻を抽出溶媒と接触させ、ろ過分離した抽出溶媒を濃縮し、デブロモラウリテロールを調製することができる。

原料として用いるソゾ（*Laurencia*）属に属する海藻はデブロモラウリテロールを含有する限りどのような海藻でもよいが、ミツデソゾ、クロソゾ、パピラソゾ及びコブソゾが好ましく、その中でも、ミツデソゾおよびクロソゾが好ましく、特にミツデソゾが好ましい。

【0012】

30

その海藻をそのまま抽出処理してもよいが、前処理した後に抽出処理することが好ましい。

前処理の具体例としては、採取した海藻を水洗処理後乾燥処理し、一定の水分含量に調整する処理、その処理物を粉碎する処理、あるいは前記処理物を凍結乾燥し、粉体化する処理等が挙げられるが、それらに何ら限定されない。

【0013】

海藻からデブロモラウリテロールを抽出する方法は特に制限されない。例えば、海藻を有機溶媒に浸し抽出する方法、二酸化炭素を用いる臨界抽出法、圧搾法等などの方法を適宜使用すればよい。

以下、海藻を有機溶媒に浸し抽出する方法について説明する。海藻を有機溶媒に浸し、海藻からデブロモラウリテロールを抽出する条件は特に制限されないのであり、海藻の種類や量、用いる溶媒等により変動する。

40

前記抽出溶媒は、デブロモラウリテロールを海藻から抽出でき、その後の処理によりデブロモラウリテロールを単離することができる溶媒であれば、適宜選択し、使用することができる。

抽出溶媒の具定例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の親水性溶媒、及びクロロホルム、酢酸エチル、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、石油エーテル、エーテル、ジクロロメタン等の親油性溶媒が好ましい。これらの中で、特に好ましい抽出溶媒としては、酢酸エチル、クロロホルム、

50

アセトン、イソプロパノール、n - ヘキサン、トルエン、エーテル、ジクロロメタン、メタノール、エタノール等が挙げられる。

上記の溶媒は各々単独で用いてもよいが、二種類以上の溶媒を混合して用いてもよい。また、酢酸エチル/水、あるいはn (ノルマル) - ヘキサン/水のごとく、水との二液層系で抽出・分液し、親油性溶媒層より上記の如く溶媒抽出物を得るのが実験操作上便利である。また、メタノールのように本発明の有効成分と共に親水性物質をも多量に抽出する溶媒を用いた場合は、例えば酢酸エチル/水で再度抽出・分液する等の方法を採用するのが効果的である。

【0014】

その溶媒の使用量は用いる海藻の種類や量、用いる溶媒の種類等により変動するので、一概に規定することができない。

抽出時間、温度等も同様であるが、例えば、抽出温度を常温とし、1～7日間程度とすると、成分の変化が少なく、収率がよいという有利さがある。

【0015】

その溶媒を海藻から分離する方法は特に制限されない。フィルターを用いるろ過法やセライトを使用すると、海藻と溶媒を容易に分離することができるので有利である。

その溶媒を濃縮する手段も特に制限されない。例えば、ロータリエバポレーターを用いて、減圧下で溶媒を効率よく濃縮できるので有利である。

【0016】

かくして得られた濃縮物を常法により単離精製処理し、デプロモラウリンテロールを調製できる。このデプロモラウリンテロールは香料、とくにマリーノート香料として有用である。デプロモラウリンテロールの単離精製法は、特に制限されないが、例えば、抽出液あるいはその濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いるが、必要に応じてゲル濾過あるいは薄層クロマトグラフィー(TLC)を用いてもよい。

本発明では、前記抽出物や濃縮物をそのまま香料、あるいはマリーノート香料として使用してもよい。

【0017】

本発明では、特に連続抽出法を利用することが好ましい。連続抽出法はすでに知られている技術であり、その公知の技術を適用することができる。この方法は、抽出物(海藻)に水蒸気をあて、精油成分(香気成分)が水蒸気と共に出てたところで、有機溶媒を同時に蒸気として混合し、この混合物を冷却することで精油成分が溶媒にとけ込む。この操作を連続的に繰り返すことによって、溶媒中に精油成分が濃縮され、精油の一般的手法の水蒸気蒸留法より効率よく精油が得られる。前記連続抽出法の抽出条件は特に制限されないのであり、所期の目的を達成できる限り適宜条件を選択して抽出操作を行えばよい。この連続蒸留法を用いると、海藻からの精油にはラウリンテロールが殆ど存在しないという特徴がある。溶媒抽出法などを用いたときには、デプロモラウリンテロールとラウリンテロールとの混合物からデプロモラウリンテロールを単離する工程が必要であるが、前記連続蒸留法を用いると前記単離する工程が不要となり、極めて有利である。

【0018】

上記のようにして得られるデプロモラウリンテロールまたは、それを含有する海藻の溶媒抽出物や濃縮物は、そのままあるいは溶媒に溶解する等の処理を施した後、香料、あるいはマリーノート香料として使用することができる。

本発明の香料あるいはマリーノート香料の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、粉末状、液状、ジェル状、乳液状、エアゾール状など、使用目的・使用形態等に応じて適宜選択することができる。

【0019】

本発明の香料あるいはマリーノート香料は、香粧品あるいは飲食品に添加・配合し、それら香粧品あるいは飲食品を賦香することができる。香料の添加・配合量は、通常、香粧品あるいは飲食品全量に対して0.001～2.0重量%、好ましくは、0.001～1重量%である。0.001重量%より少ない量では、香粧品あるいは飲食品の賦香効果

10

20

30

40

50

が十分に得られないことがあり、また、2.0重量%を越えた量を用いたとしても、添加・配合量に見合った効果が望めないことがある。

【0020】

また、本発明の香料あるいはマリーンノート香料には、各種基材や配合剤を本発明の効果を妨げない範囲内で任意に含むことができる。共存させてもよい。具体的には、エチルアルコール、イソプロパノール等の低級アルコール類、グリセリンやプロピレングリコール等の多価アルコール類、流動パラフィン、ワセリン、スクワラン等の炭化水素類、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルスルホコハク酸エステル等のアニオン界面活性剤、4級アルキルアミン塩等のカチオン界面活性剤、脂肪酸モノグリセリド、ポオキシエチレン硬化ヒマシ油等のノニオン界面活性剤、アルキルベタイン等の両性界面活性剤等の界面活性剤類、高級アルコール類、エステル類、動植物油脂、保湿剤、酸化防止剤、安定化剤、増粘剤、着色剤、防腐剤、薬効成分、その他の香料、油分、溶剤などが挙げられる。

10

【0021】

本発明という化粧品は、特に限定されないものであり、たとえば、化粧水、乳液、クリーム、シャンプー、リンス、ボディーシャンプー、ボディーローション、ファンデーション、香水、オーデコロン、各種サンケア製品、各種ハンドケア製品、制汗剤、浴用剤、各種芳香剤、アロマテラピー用製品、アロマキャンドル等が挙げられる。なお、本発明の化粧品は、香を含む製品あるいは香を揮散する製品を意味するともいえる。

前記化粧品の製造方法は、特に限定されず、当該技術分野において用いられる公知の方法により製造することができる。

20

【0022】

本発明という飲食品は、特に限定はされないものであり、果汁飲料、乳飲料、粉末飲料、錠菓、スナック類、水産加工食品、畜肉加工食品、調味料、粉末スープ、インスタントラーメン、健康食品、各種製菓、各種デザートなどを挙げるることができる。

【実施例】

【0023】

以下に、本発明を実施例に基づき、より詳しく説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではなく、また、本発明の範囲を逸脱しない範囲で変化させることは可能である。

なお、下記に記載する処方においては、特に言及しない限り、%は質量%、部は質量部を意味するものとする。

30

【0024】

実施例1

山口県の沿岸にて採取した紅藻フジマツモ科ソゾ属の海藻ミツデソゾを濾過海水で洗浄する。この海藻ミツデソゾ100gにアセトン400mlを加え、冷暗所で1週間浸け込む。その後、フィルターろ過を行い、アセトンを減圧下で蒸留去し、濃縮物を得た。この濃縮物に酢酸エチル150mlを加えて抽出処理し、ろ過して得た酢酸エチルを5%水酸化カリウム水溶液50mlおよび1N塩酸水溶液50mlで洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥する。次いで、減圧下(550mmHg:73332Pa)で乾燥処理物から酢酸エチルを留去し、デブロモラウリンテロールを47重量%、ラウリンテロールを8重量%含む精油1.13gを得た。

40

【0025】

実施例2

実施例1と同様な操作により得た海藻ミツデソゾ100gに250mlの蒸留水を加えてミキサーで磨砕する。この磨砕物350gを連続蒸留装置にセットし、蒸留水500mlを100で加熱して水蒸気を導入すると同時に、ペンタン/ジクロロメタン(2:1)(容積比)150mlを40で加熱して蒸気を混合することにより、2時間連続抽出を行う。この抽出物150mlを硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下(550mmHg:73332Pa)で溶媒を留去し、デブロモラウリンテロールを75重量%含む精油0.38gを得、シリカカラムクロマトグラフィーにより、デブロモラウリンテロール0.25

50

g を単離した。

なおデブロモラウリテロールであることを NMR (Bruker AVANCE 400)、GC-MS (Shimadzu QP5050)、及び旋光計 (JASCO DIP-370 Digital Polarimeter) 等により、構造確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3); (ppm) = 0.51 (2H), 1.12 (1H), 1.32 (3H), 1.42 (3H), 1.70 (2H), 1.80 (2H), 2.26 (3H), 5.10 (3H), 6.54 (1H), 6.69 (1H), 7.39 (1H), $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3); (ppm) = 16.7, 19.3, 21.1, 24.0, 24.7, 25.8, 30.1, 36.5, 48.4, 117.7, 121.3, 129.3, 131.8, 137.1, 154.4, GC-MS (70 eV); 65, 77, 91, 105, 121, 148, 159, 175, 187, 201 (100), 216 (M^+), $[\alpha]_{\text{D}} - 7.6^\circ$ (CHCl_3).

【0026】

実施例 3

上記実施例 2 で得たデブロモラウリテロール 50 mg を溶媒ペンタン 1 mL に溶解させて、デブロモラウリテロールのペンタン溶液を得た。

【0027】

試験例 1

ろ紙 (5 mm × 10 cm) の先端に実施例 3 の溶液 50 μL を塗布し、その匂いを嗅いで、下記評価基準により官能評価した。

官能評価結果は下記表 1 のとおりであった。なお、対照として、デブロモラウリテロールを加えず、それ以外は上記試験例と同じ操作により得たる紙を直接嗅いで官能評価した。パネラーは 10 名である。

(評価基準)

3 : 海を強く想起させる

2 : 海を想起させる

1 : 海を想起させない

【表 1】

官能評価結果

	評価結果	特記事項
実施例 1	2.5	海藻様、磯様、潮様、煮た貝様の匂いがした
対照例	1	なし

表中の数字は、パネラー 10 名の平均値である。また、特記事項はパネラーの具体的な記述をまとめた。

この結果から、デブロモラウリテロールは、海藻様、磯様、潮様、煮た貝様の匂いがすること、およびマリーノート香料として有効であることが判明した。

【0028】

実施例 4

実施例 2 で得たデブロモラウリテロール 10 mg をエタノール 1 mL に加え、デブロモラウリテロールのエタノール溶液を得た。

【0029】

試験例 2

実施例 4 で得たデブロモラウリテロールのエタノール溶液 1 mL を浴槽 (220 - 70 L; 38 - 42) に加え、入浴し、そのときの匂いを試験例 1 と同じ評価基準により官能評価した。

官能評価結果は下記表 2 のとおりであった。なお、対照として、デブロモラウリテロー

ルを加えず、それ以外は上記試験例 2 と同様に入浴し、官能評価した。パネラーは 7 名である。

【表 2】

官能評価結果

	評価結果	特記事項
実施例 1	2.6	磯様、海藻様の匂いがした。リラックスできた
対照例	1	なし

10

表中の数字は、パネラー 7 名の平均値である。また、特記事項はパネラーの具体的な記述をまとめた。

この結果から、デプロモラウチンテロールは、磯様、海藻様の匂いがすること、およびマリンノート様入浴剤として有効であることが判明した。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
A 2 3 L 1/221 (2006.01) A 2 3 L 1/221 C

(56) 参考文献 特開平 07 - 0 8 2 5 5 4 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 4 5 3 5 9 (J P , A)
特開平 1 0 - 3 3 0 2 1 9 (J P , A)
特開昭 6 3 - 0 2 4 9 5 0 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 4 3 4 6 5 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 0 8 0 8 8 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 0 4 5 8 1 1 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)
C 1 1 B 1 / 0 0 - 1 5 / 0 0
A 2 3 L 1 / 2 2 - 1 / 2 4
A 6 1 K 8 / 0 0 - 8 / 9 9
A 6 1 Q 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0
C A / R E G I S T R Y (S T N)