

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

4. Februar 2016 (04.02.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/016154 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 2/26 (2006.01) C07C 35/12 (2006.01)

A61K 9/20 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/067093

(22) Internationales Anmeldedatum:

26. Juli 2015 (26.07.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

14179023.8 29. Juli 2014 (29.07.2014) EP

(71) Anmelder: SYMRISE AG [DE/DE]; Mühlenfeldstraße 1,
37603 Holzminden (DE).

(72) Erfinder: SIEWERT, Jürgen; Hauptstraße 17, 37434
Rollshausen (DE). MICHLER, Michael; Pottbrink 7,
37632 Eimen (DE). NIEKERKEN, Jörk; Wernecke-
str. 18, 37603 Holzminden (DE). LENZ, Oliver; Lindenstraße
13, 37170 Uslar (DE). WOLLER, Christian; Im
Amtsgarten 13, 31868 Ottenstein (DE).

(74) Anwalt: FABRY, Bernd; IP2 Patentanwalts GmbH,
Schlossstraße 523-525, Mönchengladbach 41238 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): 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, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, 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, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

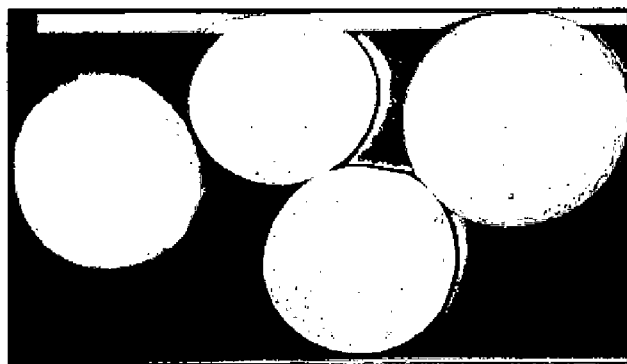
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SOLID COOLING SUBSTANCES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FESTEN KÜHLSTOFFEN



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing solid
cooling substances, wherein a melt of menthol
compounds which has run through a scraped surface heat
exchanger, i.e. has been mixed with seed crystals, is
applied in the form of evenly distributed drops to a pre-
cooled surface.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein
Verfahren zur Herstellung von festen Kühlstoffen, bei
dem man eine vorgekrätzte, d.h. mit Impfkristallen
versetzte Schmelze von Mentholverbindungen durch
gleichmäßige Vertropfung auf eine vorgekühlte Fläche
aufgibt.

Abbildung 1
Pastillen nach Beispiel 1

AA

Fig. 1
AA Lozenges according to example 1

WO 2016/016154 A1

5 VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FESTEN KÜHLSTOFFEN

GEBIET DER ERFINDUNG

10 **[0001]** Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Kühlstoffe, speziell des Menthols und der Mentholverbindungen, und betrifft ein Verfahren zur Herstellung entsprechender fester Kühlstoffe, insbesondere von Schuppen oder Pastillen, mit verbesserten Lagereigenschaften und verminderter Sublimationsneigung.

STAND DER TECHNIK

15 **[0002]** Menthol ist ein natürlich vorkommender Wirkstoff, der beim Kontakt mit Schleimhäuten, speziell der Mundschleimhaut, einen kühlenden Effekt bewirkt. Menthol – und zahlreiche in der Folge entwickelte Mentholverbindungen mit teilweise deutlich gesteigerter Kühlwirkung - finden daher in Pharmazie, Kosmetik und Lebensmittelindustrie breite Anwendung. In natürlichen Quellen, beispielsweise dem Pfefferminzöl, kommt Menthol in
20 Form von vier diastereomeren Enantiomerenpaaren vor, von denen nur die Hauptkomponente, das (-)-Menthol oder L-Menthol die gewünschten geschmacklichen und sonstigen sensorischen Eigenschaften hat, wie bereits in **J. Am. Chem. Soc., Vol. 39 (8), 1917, S. 1515 bis 1525** beschrieben. So liegen insbesondere die Schmelzpunkte dieser verschiedenen Modifikationen zwischen 33 bis 43 °C wie in **Archiv der Pharmazie, 307 (7), 1974, S. 497 bis 503**
25 beschrieben. Der Schmelzpunkt der stabilen α - Modifikation liegt demgemäß bei 42 bis 43 °C.

[0003] Wegen dieser Lage der Schmelzpunkte kann L-Menthol sowie die meisten Mentholverbindungen an den Endverbraucher sowohl als in beheizten Behältern flüssig gehaltene Schmelze als auch in Form von Kristallen oder anderen erstarrten Formkörpern, wie
30 Kompaktaten, Pastillen, Schuppen und dergleichen abgegeben werden. Generell weisen alle Feststoffe, die, wie L-Menthol und die dem Menthol strukturell verwandten Stoffe, einen Schmelzpunkt nur knapp oberhalb der Umgebungstemperatur haben, eine starke Neigung auf zu verbacken und zu verklumpen. Die Verarbeitung solchen nicht spezifikationsgerechten Materials ist aber mit erheblichem Zusatzaufwand verbunden. Soll nun reines L-Menthol
35 bzw. Mentholverbindungen, d.h. nicht mit Hilfsmitteln wie z.B. Trennmitteln behandeltes Material als Feststoff verkauft werden, muss entweder durch eine geschlossene Kühlkette oder durch die Art der Formgebung sichergestellt werden, dass das Produkt den Endverbraucher in rieselfähiger Form erreicht.

[0004] Kommerziell ist beispielsweise Menthol in Form großer Kristalle verfügbar, die bei
40 einer Länge von 0,5 bis 3 cm eine Dicke von 1 bis 3 mm aufweisen. Sie werden traditionell in kleinen Mengen aus natürlich gewonnenem Pfefferminzöl gezüchtet, in dem das Öl in Trö-

gen oder Wannen über viele Tage in Kühlhäusern zur Kristallisation gebracht wird. Diese Kristalle weisen nur bei geringer Schütthöhe eine gute Rieselfähigkeit auf, verbacken aber zusehends bei erhöhter Last und/oder erhöhter Temperatur. Der technische Aufwand für die Kristallisation, Abtrennung und Reinigung der Kristalle und die geringe Raum- Zeit-Ausbeute eines solchen langwierigen Verfahrens machen es für die großtechnische Anwendung unattraktiv.

[0005] Die **DE 2530481** betrifft eine Vorrichtung zum Kristallisieren von Substanzen, insbesondere von optisch aktiven Mentholverbindungen, die unter Kristallisationsbedingungen grobe nadel- und balkenförmige Kristalle bilden. Das diskontinuierlich durchzuführende Kristallisationsverfahren wird unter Einsatz eines besonderen Rührwerkes durchgeführt, das ein Zusammenbacken der Kristalle in der Kristallsuspension verhindert. Das Wertprodukt wird abschließend durch eine Zentrifuge isoliert und in einem Trockner getrocknet.

[0006] Die beiden Patentschriften **US 3,023,253** und **US 3,064,311** beschreiben geschupptes L-Menthol sowie ein Verfahren zur Herstellung derartiger Schuppen durch Aufbringen einer Schmelze von L-Menthol auf einer gekühlten Tauchwalze; diese Mischungen enthalten indes keine Impfkristalle. Falls gewünscht kann die Mentholschmelze zwischen ein Paar gegenläufig rotierender, gekühlter Walzen eingebracht werden. Der auf der Tauchwalze ankristallisierte Mentholfilm wird nachbehandelt, indem er durch Wärmeeintrag getempert und durch Aufbringen zusätzlichen Menthols verstärkt wird. Beide Nachbehandlungen werden simultan mit einer Auftragswalze erreicht. Die so erhaltenen Schuppen weisen zunächst eine gute Rieselfähigkeit auf. Nach längerer Lagerung tritt jedoch eine leichte Verbackung ein, die eine mechanische Auflockerung durch Rütteln des Containers erforderlich macht. Es wird bemerkt, dass diese Verbackung durch eine zwar erwähnte, aber nicht näher charakterisierte poröse Oberfläche und damit einhergehende starke Sublimation des Produkts verursacht wird und dass das so erhaltene Produkt durch Kompaktieren zu Pellets weiterverarbeitet werden kann.

[0007] Das Prinzip der weiteren Vergrößerung der Primärpartikel durch Kompaktierung wird auch in der **DE 10224087** betreffend kompaktiertes Menthol in Form von Menthol- Presslingen sowie ein Verfahren zur Herstellung derselben beschrieben. Hier wird aber nicht auf die Wirkung der Partikelgröße allein abgehoben, sondern darauf, dass die Primärpartikel in einer spezifischen Kristallmodifikation vorliegen müssen. Durch Verpressen von Kristallen, die aus einer Lösungskristallisation oder einer Kühlwalzenverschuppung gewonnen wurden, lassen sich gegen Verbackung stabile Kompaktate erhalten, wenn diese überwiegend aus der thermodynamisch stabilen, erst bei 42,5 °C schmelzenden α -Modifikation bestehen.

[0008] Gegenstand der internationalen Patentanmeldung **WO 2008 152009 A1** (BASF) ist ein Verfahren zur Herstellung von L-Menthol in fester Form durch Inkontaktbringen einer L-Menthol-Schmelze mit zwei voneinander beabstandeten gekühlten Oberflächen unter Erstarrung der L-Menthol-Schmelze zu L-Menthol in fester Form, wobei man den Kontakt zwischen der erstarrenden L-Menthol-Schmelze und den gekühlten Oberflächen mindestens bis zum Abschluss der Erstarrung aufrecht erhält. Bei diesem Verfahren wird die Kristallisation des Menthols durch eine Kombination aus einem Vorkristallisierer und einem Doppelbandkühler bewirkt. Hierbei wird die Mentholsuspension in den Spalt zwischen zwei gekühlten Flächen gegeben und zum Erstarren bzw. Kristallisieren gebracht.

[0009] Den Verfahren des Stands der Technik ist eine Reihe von ernsthaften Nachteilen gemeinsam, nämlich insbesondere eine geringe Lagerstabilität. Die Produkte beginnen unmittelbar nach der Lagerung zu verklumpen, es bilden sich Nadeln infolge Sublimation, die Kristalle brechen infolge unzureichender mechanischer Festigkeit, so dass in Summe letztlich nicht spezifikationsgemäße Ware resultiert, die zu mannigfaltigen Reklamationen Anlass gibt.

[0010] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, feste Kühlstoffe, speziell Mentholpastillen, zur Verfügung zu stellen, die bei Lagerung eine deutlich geringere Neigung zum Verklumpen zeigen und insbesondere weniger bruchanfällig sind. Gleichzeitig sollte das Verfahren so geführt werden, dass es bei der Kühlung möglichst wenige Anbackungen und damit nur geringe Produktverluste gibt. Schließlich sollten die so erhaltenen Kompaktate bzw. Pastillen möglichst wenig Restwärme abgeben.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0011] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von festen Kühlstoffen, bei dem man eine vorgekrätzte, d.h. mit Impfkristallen versetzte Schmelze von Mentholverbindungen durch gleichmäßige Vertropfung auf eine vorgekühlte Fläche aufgibt.

[0012] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen festen Kühlstoffe, speziell die Pastillen gegenüber dem Stand der Technik

- (a) bei Lagerung und Transport nicht verklumpen und einen deutlich geringeren Anteil an gebrochenen Partikeln aufweisen;
- (b) wesentliche geringere Anbackungen auf dem Kühlband hinterlassen;
- (c) einen wesentlich geringeren Feinanteil und damit eine höhere Ausbeute besitzen;
- (d) zudem gewölbte Oberflächen aufweisen und damit in der Schüttung nur wenige Kontaktpunkte zueinander haben;
- (e) ein Oberflächen-zu-Volumenverhältnis aufweisen wodurch die Sublimationsneigung weiter reduziert ist;
- (f) eine geringere Neigung zur Brückenbildung aufweisen (geringe Verfestigung bei Lagerung);
- (g) eine geringe Restwärmemenge in der Verpackung abgeben.

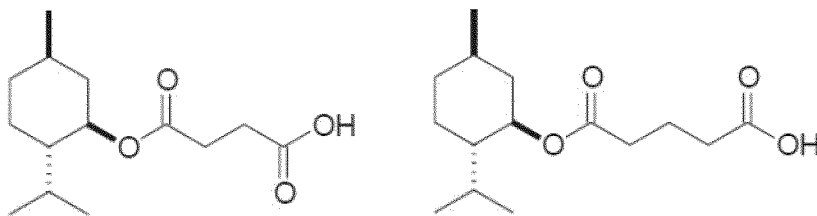
[0013] Menthol und Mentholverbindungen

[0014] Mentholverbindungen die im Sinne der Erfindung eingesetzt werden können sind – neben dem Grundkörper Menthol selber - zu verfestigende Produkte beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Menthol Methyl Ether, Menthone Glyceryl Acetal (FEMA GRAS¹ 3807), Menthone Glyceryl Ketal (FEMA GRAS 3808), Menthyl Lactate (FEMA GRAS 3748), Menthol Ethylene Glycol Carbonate (FEMA GRAS 3805), Menthol

¹ FEMA steht für „Flavor and Extracts Manufacturers Association“ und GRAS ist definiert als „Generally Regarded As Safe“. Eine FEMA GRAS Bezeichnung bedeutet, dass die so gekennzeichnete Substanz nach Standardmethode getestet und für toxikologisch unbedenklich erachtet wird.

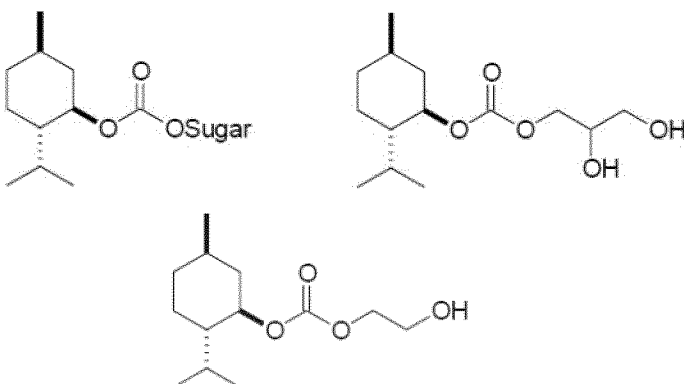
Propylene Glycol Carbonate (FEMA GRAS 3806), Menthyl-N-ethyloxamat, Monomethyl Succinate (FEMA GRAS 3810), Monomethyl Glutamate (FEMA GRAS 4006), Menthoxo-1,2-propanediol (FEMA GRAS 3784), Menthoxo-2-methyl-1,2-propandiol (FEMA GRAS 3849) sowie den Menthancarbonsäureestern und -amiden WS-3, WS-4, WS-5, WS-12, WS-14 und WS-30 sowie deren Gemischen.

[0015] Ein erster wichtiger Vertreter der Kühlstoffe stellt das Monomethyl Succinate (FEMA GRAS 3810) dar, das als Stoff bereits 1963 von Brown & Williamson Tobacco Corp. patentiert worden (**US 3,111,127**) und als Kühlmittel Gegenstand der Schutzrechte **US 5,725,865** und 5,843,466 (**V.Mane Fils**) ist. Sowohl das Succinat als auch das analoge Monomethyl Glutarate (FEMA GRAS 4006) stellen wichtige Vertreter von Monomethylestern auf Basis von Di- und Polycarbonsäuren dar:



[0016] Beispiele für Anwendungen dieser Stoffe finden sich beispielsweise in den Druckschriften **WO 2003 043431** (Unilever) oder **EP 1332772 A1** (IFF).

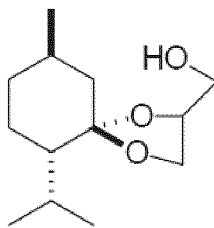
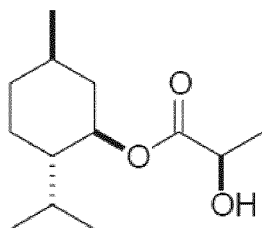
[0017] Die nächste wichtige Gruppe von im Sinne der Erfindung bevorzugten Mentholverbindungen umfasst Carbonatester von Menthol und Polyolen, wie beispielsweise Glykolen, Glycerin oder Kohlenhydraten, wie beispielsweise Menthol Ethylenglycol Carbonate (FEMA GRAS 3805 = Frescolat® MGC), Menthol Propylenglycol Carbonate (FEMA GRAS 3784 = Frescolat® MPC), Menthol 2-Methyl-1,2-propandiol Carbonate (FEMA GRAS 3849) oder den entsprechenden Zuckerderivaten:



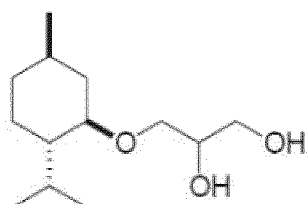
Menthol ethylene glycol carbonate

[0018] Die Verwendung derartiger Stoffe als Kühlstoff für Zigaretten ist beispielsweise Gegenstand der Druckschrift **US 3,419,543** (Mold et al.) aus dem Jahre 1968; die Anwendung als physiologisches Kühlmittel wird in **DE 4226043 A1** (H&R) beansprucht.

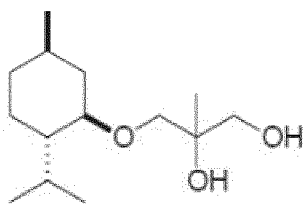
[0019] Im Sinne der Erfindung bevorzugt sind die Mentholverbindungen Menthyl Lactate (FEMA GRAS 3748 = Frescolat® ML) und insbesondere das Menthone Glyceryl Acetal (FEMA GRAS 3807) bzw. Menthone Glyceryl Ketal (FEMA GRAS 3808), das unter der Bezeichnung Frescolat® MGA vermarktet wird.



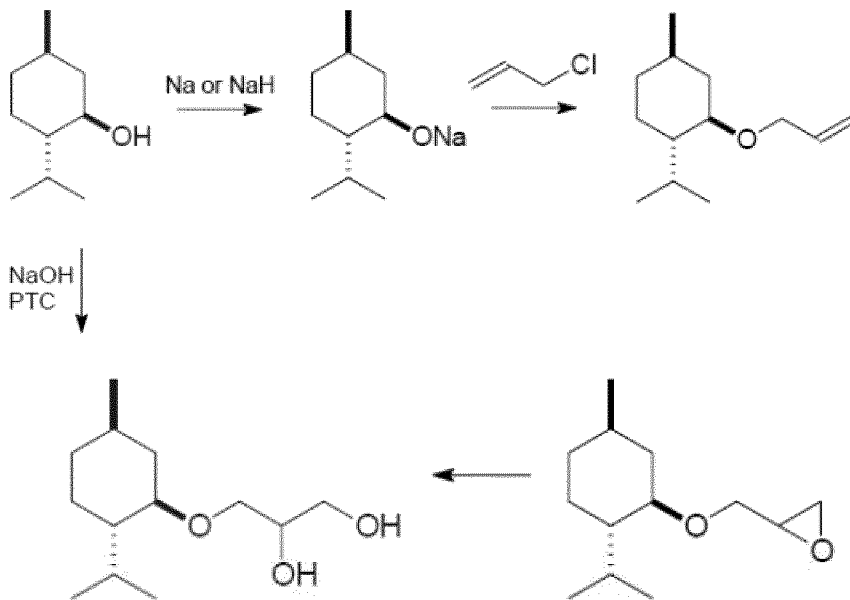
[0020] Erstere Struktur wird durch Veresterung von Milchsäure mit Menthol, letztere durch Acetalisierung von Menthon mit Glycerin gewonnen (vgl. **DE 2608226 A1**, H&R). In diese Gruppe von Verbindungen gehört auch das 3-(*l*-Menthoxyl)-1,2,propandiol, das auch als Cooling Agent 10 bekannt ist (FEMA GRAS 3784, vgl. **US 6,328,982**, TIC), sowie das 3-(*l*-Menthoxyl)-2-methyl-1,2,propandiol (FEMA GRAS 3849), das über eine zusätzliche Methylgruppe verfügt.



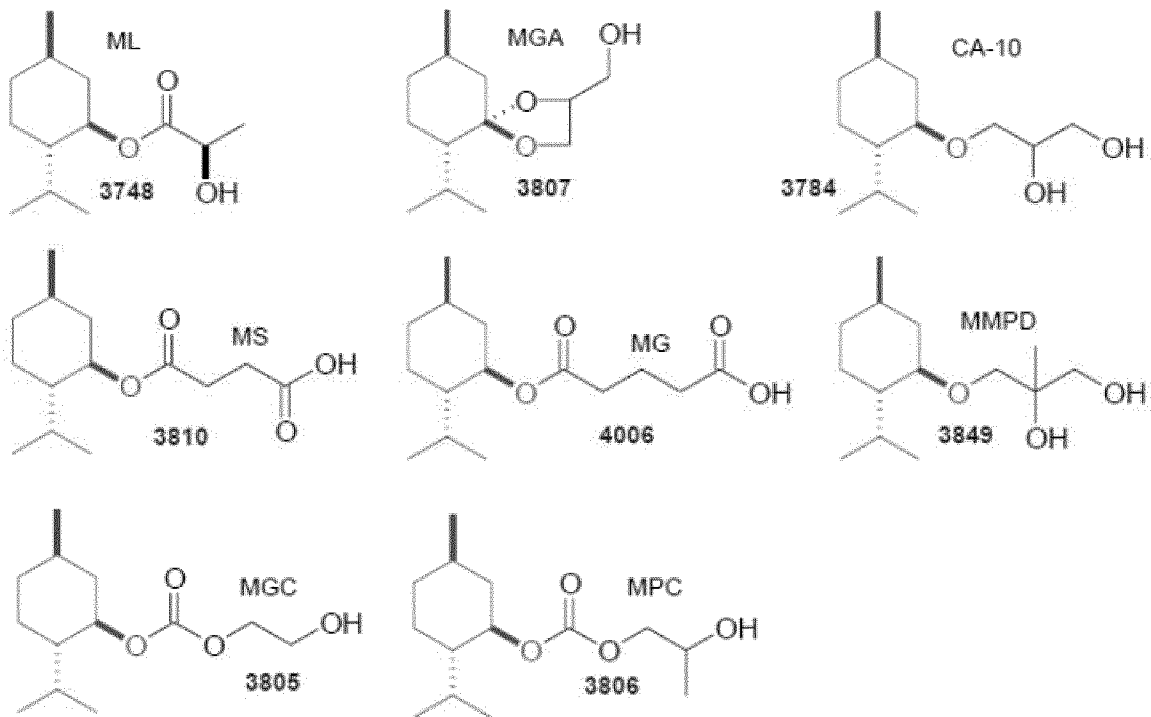
Cooling Agent 10

*l*-Menthoxyl-2-methyl
1,2-propanediol

[0021] Die Herstellung des 3-(*l*-Menthoxyl)-1,2,propandiol erfolgt beispielsweise ausgehend von Menthol nach dem folgenden Schema (vgl. **US 4,459,425**, Takagaso):

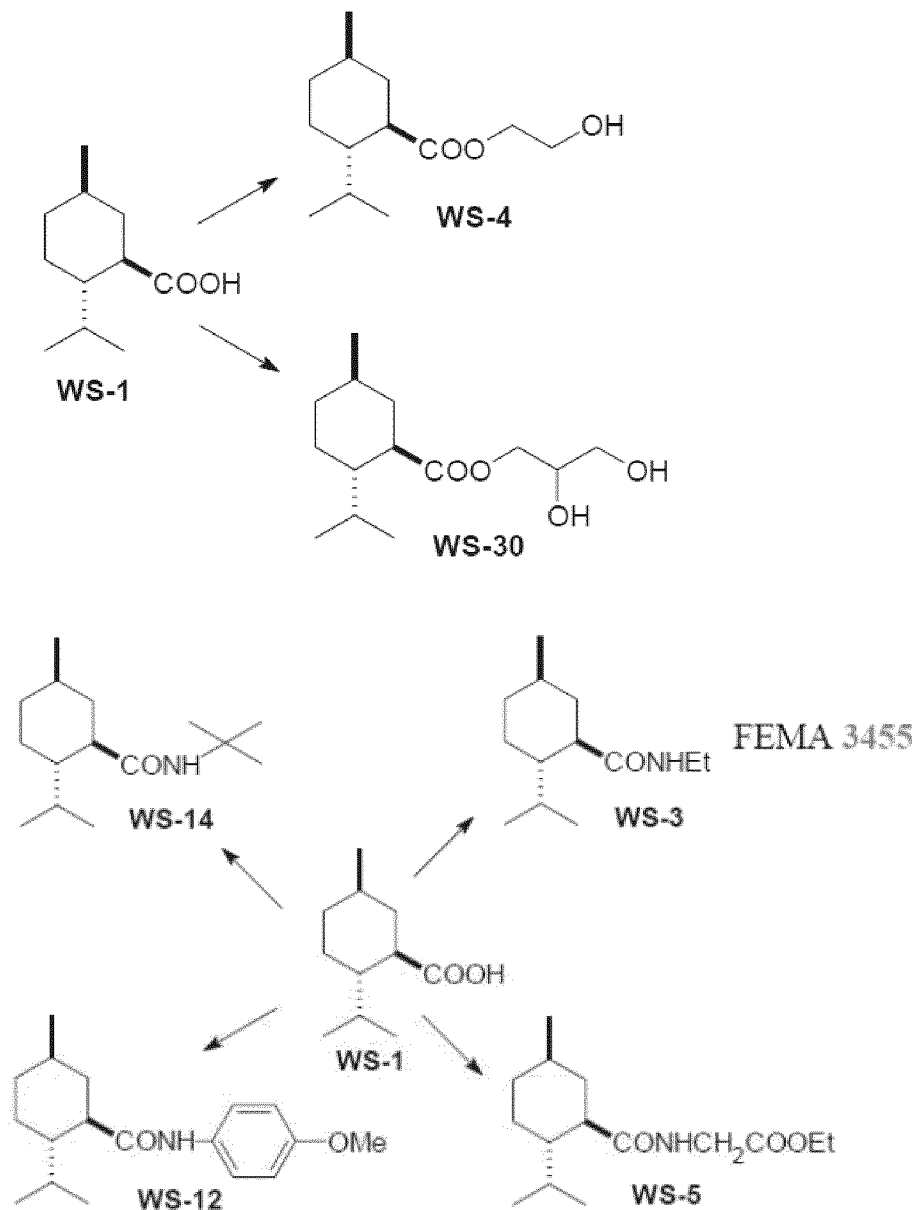


[0022] Alternative Routen, bei denen in der ersten Stufe Menthol mit Epichlorhydrin umgesetzt wird, wird in **US 6,407,293** und **US 6,515,188** (Takagaso) beschrieben. Im Folgenden wird eine Übersicht der bevorzugten Mentholverbindungen gegeben, die sich durch eine CO-Bindung auszeichnen:



[0023] Als ganz besonders vorteilhaft haben sich unter diesen Stoffen Menthone Glyceryl Acetal/Ketal sowie das Menthyl Lactate sowie Menthol Ethylene Glycol Carbonate bzw. Menthol Propylene Glycol Carbonat erwiesen, die die Anmelderin unter den Bezeichnungen Frescolat® MGA, Frescolat® ML, Frescolat® MGC und Frescolat® MPC vertreibt.

[0024] In den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurden erstmals Mentholverbindungen entwickelt, die in der 3-Stellung über eine C-C-Bindung verfügen und von denen ebenfalls eine Reihe von Vertretern im Sinne der Erfindung eingesetzt werden können. Diese Stoffe werden im Allgemeinen als WS-Typen bezeichnet. Grundkörper ist ein Mentholderivat, bei dem die Hydroxyl- gegen eine Carboxylgruppe ersetzt ist (WS-1). Von dieser Struktur leiten sich alle weiteren WS-Typen ab, wie beispielsweise die ebenfalls im Sinne der Erfindung bevorzugten Spezies WS-3, WS-4, WS-5, WS-12, WS-14 und WS-30. Die beiden nachfolgenden Schaubilder zeigen die Synthesewege auf:



[0025] Die sich von WS-1 ableitenden Ester werden beispielsweise in **US 4,157,384**, die entsprechenden N-substituierten Amide in **J. Soc. Cosmet. Chem. S. 185-200 (1978)** beschrieben.

[0026] Nicht alle der oben beschriebenen Kühlstoffe sind bei Umgebungstemperatur fest und lassen sich pastillieren oder kompaktieren. Es ist aber sehr wohl möglich, Gemische der bei Umgebungstemperatur festen und flüssigen Kühlstoffe in das Verfahren einzusetzen und entsprechend feste Endprodukte zu erhalten.

[0027] Als Ausgangsstoff zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt sind Schmelzen von racemischen Menthol, besonders bevorzugt von L-Menthol, wobei das geschmolzene Menthol natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein kann und einen Enantiomerenüberschuß von üblicherweise mindestens 95, 96 oder 97 bis 100 %, bevorzugt 98, 98,5 oder 99 bis 99,9 % aufweist. Insbesondere eignen sich als Ausgangsstoffe im Rah-

men des erfindungsgemäßen Verfahrens auch solche Schmelzen von L-Menthol, die einen Gehalt an L-Menthol von mindestens 95, 96 oder 97 Gew.-% oder darüber, bevorzugt mindestens 98 bis 100 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 98, 98,5 oder 99 bis 99,9 Gew.-% aufweisen (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmelze), neben Verunreinigungen wie beispielsweise Resten von Lösemitteln, Diastereomeren des L-Menthols oder Nebenprodukten aus Synthese- bzw. Isolierverfahren.

[0028] Dabei ist unter dem Begriff L-Menthol-Schmelze vorzugsweise solches L-Menthol zu verstehen, das weitgehend, d.h. zu mindestens 80 oder besser 85 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 90 oder 95 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu mindestens 95, 96, 97, 98 oder 99 Gew.-% in geschmolzener Form vorliegt, wobei die restlichen Gewichtanteile die Menge an festem L-Menthol in der Schmelze ausmachen. Dabei kann es sich bei dem gegebenenfalls enthaltenen Anteil an festem Menthol in der Schmelze um solches handeln, das durch einen noch nicht vollständig abgeschlossenen Schmelzprozess des zur Bereitstellung der Schmelze eingesetzten Material noch in der Schmelze vorliegt oder dem vollständig bzw. teilweise geschmolzenen Menthol in fester Form zugesetzt wird, beispielsweise in Form von Kristallen von L-Menthol in der α -Modifikation. Solche auch als Impfkristalle zu bezeichnenden Kristalle von L-Menthol in der α -Modifikation können beispielsweise auf herkömmliche Weise durch Kristallisation von L-Menthol aus einer L-Menthol-haltigen Lösung oder Schmelze gewonnen werden.

[0029] Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform setzt man solche Kristalle von L-Menthol in der α -Modifikation ein, die durch Behandlung der erfindungsgemäß einzusetzenden L-Menthol Schmelze in einem Kratzkühler gewonnen werden, wobei die Impfkristalle in situ in der zu verfestigenden L-Menthol Schmelze gebildet werden und ein zusätzlicher Arbeitsschritt vermieden wird.

[0030] DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS

[0031] Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine vorgekrätzte Schmelze einer Mentholverbindung mittels einer Pumpe beispielsweise einem so genannten Rotoform-System zugeführt.

[0032] Um eine möglichst vollständige Erstarrung der Schmelzen, vorzugsweise des L-Menthols in der α -Modifikation zu gewährleisten, wird die Schmelze vor dem Einbringen in den Rotoformer und der Aufgabe auf das Kühlband wie vorstehend beschrieben mit Impfkristallen versetzt. Dies kann beispielsweise durch Einrühren in ein Vorlagegefäß oder Aufstreuen von zuvor zerkleinerten Kristallen beispielsweise der α -Modifikation des L-Menthols auf eine eingesetzte L-Menthol-Schmelze (den flüssigen Kristallfilm) erreicht werden. Alternativ ist es möglich, das Kühlband mit α -Mentholkristallen zu bestreuen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Impfung durch Passage der Schmelze durch einen unterhalb des Schmelzpunktes betriebenen Wärmetauscher erreicht, dessen Wände durch ein Abriebsorgan von aufkristallisiertem Material befreit werden. Dem Fachmann sind solche Anordnungen beispielsweise als so genannte „Kratzkühler“ geläufig und werden beispielsweise in **G. Arkenbout: „Melt Crystallization Technology“, Technomic Publishing Co. 1995, p 230** beschrieben. Dementsprechend zeichnet sich eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch aus, dass die Impfkristalle durch Behandlung der einzusetzenden Schmelzen in einem Kratzkühler gebildet werden.

[0033] Vorzugsweise wird eine vorgekrätzte Schmelze von Mentholverbindungen eingesetzt, die eine Temperatur im Bereich von etwa 40 bis etwa 60 °C und insbesondere etwa 43 bis 50 °C aufweist und/oder etwa 0,1 bis 12 Gew.-%, insbesondere etwa 1 bis etwa 5 Gew.-% Impfkristalle enthält. Besonders bevorzugt ist der Einsatz einer vorgekrätzten Schmelze, die etwa 0,1 bis 12 Gew.-% Impfkristalle von L-Menthol enthält. Es können auch bei Temperaturen von 42 bis 43 °C unterkühlte Mentholschmelzen eingesetzt werden. Um zu verhindern, dass sich im Kratzkühler Anbackungen bilden, die dann ungesteuert abplatzen und die Schmelztemperatur beeinflussen, empfiehlt es sich, den Kühler beispielsweise mit einer Begleitheizung auszustatten.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die gleichmäßige Vertropfung mit Hilfe eines so genannten Rotoformers. Der Rotoformer besteht aus einem beheizten zylindrischen Innenkörper, der mit flüssigem Produkt beschickt wird, und einem mit zahlreichen Bohrungen versehenen Außenrohr, das sich konzentrisch um den Innenkörper dreht und dabei Produkttropfen auf die gesamte Länge eines Stahlbandkühlers ablegt. Ein im Innenkörper eingebautes System aus Umlenkungen und Düsen gewährleistet einen gleichmäßigen Druck über die gesamte Breite des Bauteils und somit einen gleichmäßigen Austritt des Produktes durch alle Bohrungen des Außenrohres. Dabei weisen alle Produkte, speziell die so erhältlichen Pastillen von einer Seite des Stahlbandes zur anderen eine gleichmäßige Größe auf. Die Umfangsgeschwindigkeit des Rotoformers ist vorzugsweise synchron zur Geschwindigkeit des Bandes: die Tropfen werden daher ohne Verformung abgelegt. Die während der Verfestigung und Kühlung freigesetzte Wärme wird durch das rostfreie Stahlband an das Kühlwasser, das gegen die Bandunterseite gesprüht wird, abgegeben. Das Wasser wird in Wannen gesammelt und der Rückkühlanlage zugeführt, in keinem Stadium kommt es mit dem Produkt in Berührung. Nach dem Ablegen des Tropfens auf dem Stahlband bleibt eine geringe Menge Produkt an den Außenrändern der Bohrungen des Außenrohres haften. Ein beheizbarer Einweiser drückt dieses Produkt in einen inneren Spalt im Rotoformer, von wo es mit dem Originalprodukt vermischt und erneut auf das Stahlband aufgegeben wird. Um eine Verstopfung des Rotoformers zu vermeiden, empfiehlt sich hier beispielsweise der Einsatz einer Wärmestauhaube. Entsprechende Kombinationen aus Rotoformer und Stahlbandkühler werden beispielsweise von der Firma Sandvik Process Systems GmbH, D-70736 Fellbach im Handel angeboten. Eine sehr ähnliche Technologie wird beispielsweise unter der Bezeichnung Rollomat von der Firma Kaiser Process & Belt Technology GmbH, D-47800 Krefeld angeboten. Grundsätzlich geeignet sind auch rotierende und vibrierende Lochplatten, sofern die Viskosität (entsprechend dem Feststoffanteil in der Schmelze) der Schmelztröpfchen nicht zu hoch ist.

[0035] Vorzugsweise werden die Schmelztropfen vom Rotoformer auf ein gekühltes Band, insbesondere ein gekühltes Stahlband abgelegt welches mehrere Kühlzonen aufweisen kann, die unabhängig voneinander temperiert werden können, beispielsweise auf Temperaturen unterhalb des Schmelz- oder Erstarrungspunktes, für L-Menthol im Bereich von etwa 5 bis etwa 42 °C. Typisch sind beispielsweise Kühlbänder mit drei Kühlzonen, von denen die ersten beiden Temperaturen von etwa 25 bis 30 und die letzte von etwa 15 bis 20 °C aufweisen. Beispielsweise kommen Kühlbänder zum Einsatz, die eine Länge von etwa 2 bis etwa 20 m und eine Breite von etwa 10 bis etwa 200 cm aufweisen. Die Laufgeschwindigkeit der Kühlbänder wird dann vorteilhafterweise so eingestellt, dass unter Berücksichtigung der oben genannten Geometrie der Bänder auf diese Weise eine Kühlzeit eingehalten wird, die eine vollständige Kristallisation der Schmelzen sicherstellt. In Abhängigkeit der gewünschten Ka-

kapazität können selbstverständlich auch größere Einheiten eingesetzt werden, wobei sich die Kapazität proportional zur Breite des Kühlbandes steht und sich die Verweilzeit aus Länge und Geschwindigkeit des Kühlbandes ergibt. Grundsätzlich kann das Verfahren auch auf Anlagen durchgeführt werden, die eine Kapazität von 50 bis 1.000 kg/h oder größer aufweisen.

5 **[0036]** Anschließend werden die festen Kühlstoffe vom Band abgenommen, was beispielsweise mit Hilfe eines Messers erfolgt. Die Abnahme kann dabei entweder nach der einfachen Kühllänge oder unter Zuhilfenahme nach weiterem Verbleib auf dem Kühlband nahe der Aufgabestelle erfolgen. Das Material kann zum Reifen auch länger auf dem Band verbleiben und in einem untertemperierten oder nachtemperierten Bereich verbleiben.

10 **[0037]** Anstelle eines Kühlbandes können auch Kühlteiler oder dergleichen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise als Pastillierhilfen von der Firma Andritz Gouda, NL-2740 Waddingxveen vertrieben werden.

[0038] Aufgabe des Verfahrens ist es möglichst durchkristallisierte feste Kühlstoffe zur Verfügung zu stellen, die während der Lagerung mechanisch stabil bleiben. Dabei gilt es zu berücksichtigen, dass auch die thermodynamisch stabilste Form des L-Menthols sublimiert. Da Sublimation ein Vorgang an der Oberfläche der Partikel ist, ist es vorteilhaft, wenn die Partikel ein kleines Oberflächen-zu-Volumenverhältnis aufweisen. Denn durch Sublimation bilden sich bei Lagerung Brückenverbindungen zwischen den Partikeln, was das Verbacken erklärt. Zudem sind Partikel mit teilweise gewölbten Oberflächen zu bevorzugen, bei denen in der Schüttung weniger Kontaktpunkte auftreten.

[0039] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung – soweit sich diese auf L-Menthol als Einsatzstoff bezieht – wird die Erstarrung bzw. Kristallisation der eingesetzten L-Menthol-Schmelze vorzugsweise erst dann als abgeschlossen betrachtet, wenn das erhaltene L-Menthol in fester Form zu mindestens etwa 80 Gew.-% oder besser 85 bis 100 Gew.-%, bevorzugt zu 90 bis 100 Gew.-%, bevorzugt zu 95 oder 97 bis 99,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 98 bis 99 Gew.-% in der α -Modifikation vorliegt. Derartiges L-Menthol weist nur noch in geringem Maß Veränderungen durch Umwandlung des Materials in die thermodynamisch stabilste Modifikation auf und verändert sich daher bezüglich seiner Oberflächenbeschaffenheit, wenn überhaupt, nur noch in geringem Umfang.

30 **[0040]** Die erfindungsgemäßen Partikel zeichnen sich dadurch aus, dass sie nur noch geringe Feinanteile enthalten, ein günstiges Oberflächen/Volumenverhältnis aufweisen und gleichzeitig gewölbte aber glatte Oberflächen besitzen, die in der Schüttung möglichst kleine Kontaktflächen ergeben und unempfindlich gegen Abrieb sind und zudem möglichst wenig oder keine Bruchkanten aufweisen.

35 **[0041]** Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der Erfindung betrifft daher Mentholpartikel in Pastillenform mit einer gewölbten und einer flachen Seite, die einen Durchmesser von etwa 1 bis etwa 20 mm, bevorzugt 5 bis 12 mm aufweisen und sich des Weiteren dadurch auszeichnen, dass sie

- 40 (i) einen Feinanteil (d.h. einen Anteil von Partikeln mit einem mittleren Durchmesser kleiner 1,6 mm) von weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-% und insbesondere weniger als 1 Gew.-%, ganz bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% aufweisen, und/oder
- (ii) einen alpha-Mentholgehalt von mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise etwa 85 bis etwa 99 Gew.-% und insbesondere etwa 90 bis etwa 95 Gew.-% besitzen; und/oder

- (iii) ein Oberflächen-zu-Volumenverhältnis von kleiner als 2 1/mm, vorzugsweise kleiner als 1,5 1/mm und besonders bevorzugt kleiner als 1,0 1/mm aufweisen.
- (iv) gewölbte Oberflächen aufweisen, so dass das Verhältnis von planer Oberfläche zur Gesamtoberfläche des Partikels maximal 60 %, vorzugsweise weniger als 50 % und bevorzugt weniger als 40 % beträgt.

[0042] Die jeweils vorliegende Modifikation des erhaltenen verfestigten L-Menthols und somit der Abschluss des Erstarrungsvorgangs kann mit dem Fachmann bekannten Verfahren wie Röntgenbeugung oder Pulverdiffraktometrie ermittelt werden (s. z.B. *Joel Bernstein*, „Polymorphism in Molecular Crystals“, Oxford University Press 2002, S. 94-150).

[0043] GEWERBLICHE ANWENDBARKEIT

[0044] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Kühlstoffe in fester Form, die nach dem oben geschilderten Verfahren erhältlich sind und in Form von Schuppen oder vorzugsweise Pastillen vorliegen. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist beispielsweise die Herstellung von Pastillen mit Durchmessern von etwa 1 bis etwa 20 mm, vorzugsweise etwa 5 bis etwa 12 mm problemlos möglich. Da die Partikel nach Lagerung auch leicht in Lösung gebracht werden sollen, stellt die angegebene Partikelgröße eine optimale Balance zwischen Löslichkeit einerseits und Verbackungsneigung andererseits dar.

[0045] Auch diese Kühlstoffen ist vorzugsweise gemeinsam, dass sie

- (i) einen Feinanteil (d.h. einen Anteil von Partikeln mit einem mittleren Durchmesser kleiner 1,6 mm) von weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-% und insbesondere weniger als 1 Gew.-%, ganz bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% aufweisen, und/oder
- (ii) einen alpha-Mentholgehalt von mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise etwa 85 bis etwa 99 Gew.-% und insbesondere etwa 90 bis etwa 95 Gew.-% besitzen; und/oder
- (iii) ein Oberflächen-zu-Volumenverhältnis von kleiner als 2 1/mm, vorzugsweise kleiner als 1,5 1/mm und besonders bevorzugt kleiner als 1,0 1/mm aufweisen.
- (iv) gewölbte Oberflächen aufweisen, so dass das Verhältnis von planer Oberfläche zur Gesamtoberfläche des Partikels maximal 60 %, vorzugsweise weniger als 50 % und bevorzugt weniger als 40 % beträgt.

[0046] Ein letzter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der festen Kühlstoffe bzw. der Mentholpartikel in kosmetischen oder pharmazeutischen Zubereitungen sowie Nahrungsmitteln.

BEISPIELE

[0047] HERSTELLBEISPIELE

- 5 **[0048]** In den folgenden Ausführungsbeispielen sollte die Herstellung von Pastillen mit einem optimalen Oberflächen-zu-Volumenverhältnis und guten Verbackungseigenschaften hergestellt und untersucht werden. Ebenfalls sollten Verfahrensbedingungen ermittelt werden, die die Herstellung von vollständig durchkristallisiertem Material sicherstellt. Eine Nachkristallisation im abgepackten Zustand sollte verhindert werden.

10

[0049] VERSUCHSAUFBAU UND VERFAHRENSDURCHFÜHRUNG

[0050] Die Versuche wurden auf einem Stahlbandkühler mit Rotoformer und vorgeschaltetem Kratzkühler durchgeführt wie in **Abbildung A** schematisch dargestellt. Dabei bedeuten die Bezugszeichen Folgendes:

- | | | |
|----|-----------------|--|
| 15 | 1 Eduktbehälter | 6 Eduktrückführung |
| | 2 Eduktpumpe | 7 Rotoformer |
| | 3 Extruder | 8 Kühlband mit drei Kühlzonen T1, T2, T3 |
| | 4 Wärmetauscher | 9 Granulator |
| | 5 Ventil | 10 Produktvorlage |

20

- [0051]** Eine im Kratzkühler vorgekrätzte Schmelze (d.h. eine Suspension von Impfkristallen in Menthol) wurde hierbei über einen Rotoformer auf ein vorgekühltes Stahlband aufgegeben. Die Kühlbandlänge betrug 12,5 m, die Bandbreite 600 mm. Das Kühlband hatte drei Kühlzonen, welche unabhängig voneinander temperiert werden konnten. Die Abnahme vom Kühlband erfolgte durch ein Messer, entweder nach der einfachen Kühllänge oder unter Zuhilfenahme des Bandrücklaufs nahe der Aufgabestelle. Hierdurch erfuhr das Material auf den 25 12,5 m des Bandrücklaufs eine zusätzliche Abkühlung. Die Laufgeschwindigkeit des Kühlbandes (und somit die Kapazität des Kühlbandes) wurde über die Versuche nur unwesentlich geändert, wodurch über die Versuche ein Durchsatz im Bereich von 150 -165 kg/h resultierte. Das erhaltene Material wurde mit einer Rüttelsiebmaschine (Fa. Allgaier; Siebweite: 30 1,6 mm und 1,25 mm) von anhaftenden Feinanteilen getrennt. Die Abladetemperatur des Materials wurde durch Messung in einem Dewargefäß mit Thermoelement bestimmt. Die Änderung der Temperatur nach Abnahme vom Band wird im Folgenden als Nachkristallisationswärme bezeichnet. Der Durchsatz wurde mit Stoppuhr und Waage im Mittelteil eines Versuchsdurchlaufes bestimmt. Pro Versuch wurden etwa 20 bis 30 kg Pastillen als Vorlauf 35 genommen. Die erhaltenen Materialien wurden während des Versuchs in F1 Kartons mit PE-Innenbeutel (Symrise Standard Packmittel für Menthol kompaktiert) verpackt.

[0052] BEISPIEL 1

Als Starttemperatur wurden 30°C auf T1 und T2 gewählt, da diese Temperatur des Metallbandes nahe an der Erstarrungstemperatur der α -Modifikation liegt (siehe Bild 1) und bei einer überlagerten spontanen Kristallisation nur wenig γ -Modifikation zu erwarten war. Die Erstarrungstemperatur in der Pastille sollte durch den schlechteren Wärmeübergang durch das erstarrte Menthol höher liegen und somit bevorzugt zur Bildung von α -Modifikation führen. Auf T3 wurden 15°C gewählt um den Wärmetransport durch das bereits verfestigte Menthol zu forcieren und so eine vollständige Kristallisation zu gewährleisten. Die Versuchsbedingungen sind in **Tabelle 1** wiedergegeben

[0053] Tabelle 1

Versuchsbedingungen

Temperaturzonen des Kühlband	T1: 30 °C; T2: 30 °C; T3: 15 °C
Temperatur Kratzkühler	41,5 °C
Durchsatz	150 kg/h
Gewichte (Kartons)	15,6 kg / 12,45 kg / 19,50 kg / 21,05 kg / 20,6 kg
Feinanteile	41,8 g auf 89,2 kg (469 g / t Pastillen)
Abladetemperatur	25,2 °C
Nachkristallisationswärme	1°C über 1 h Raumtemperatur: 27°C

Nach kurzem Vorlauf wurden rein weiße Pastillen erhalten (**Abbildung 1**) Die Pastillen waren vollständig durchkristallisiert und nur schwer mit Spatel/Messer zu zerteilen.

[0055] BEISPIEL 2

Nach Durchlaufen des Kühlbandes waren die Pastillen bei T2 noch nicht vollständig durchkristallisiert. Am Ende des Kühlbandes bei T3 waren die Pastillen am oberen Ende noch leicht weich und mit dem Messer gut zu zerteilen. Die Versuchsbedingungen sind in **Tabelle 2** wiedergegeben; die Pastillen sind in **Abbildung 2** zu sehen.

[0057] Tabelle 2

Versuchsbedingungen

Temperaturzonen des Kühlband	T1: 30 °C; T2: 30 °C; T3: 18 °C
Temperatur Kratzkühler	41,4 – 41,6 °C
Durchsatz	165 kg/h
Gewichte (Kartons)	19,82 kg / 20,48 kg / 20,93 kg / 20,27 kg
Feinanteile	106,4 g auf 81,5 kg (1305 g / t Pastillen)
Abladetemperatur	24,4 °C
Nachkristallisationswärme	1°C über 30 min Raumtemperatur: 27°C

[0058] BEISPIEL 3

[0059] Im Laufe von Versuch 3 wurde das Abnahmemesser am Ende des Kühlbandes entfernt. Der Bandrücklauf wurde als zusätzliche Nachkühlstrecke verwendet. Die Pastillen waren nach Abnahme hart und durchkristallisiert. Die Versuchsbedingungen sind in **Tabelle 3** wiedergegeben; die Pastillen sind in **Abbildung 3** zu sehen.

[0060] Tabelle 3

Versuchsbedingungen

Temperaturzonen des Kühlband	T1: 30 °C; T2: 30 °C; T3: 18 °C; Bandrücklauf Nachkühlung
Temperatur Kratzkühler	41,4 – 41,6 °C
Durchsatz	165 kg/h
Gewichte (Kartons)	20,57 kg / 20,49 kg / 19,36 kg
Feinanteile	48,6 g auf 60,42 kg (804 g / t Pastillen)
Abladetemperatur	24,4 °C
Nachkristallisationswärme	1°C über 30 min Raumtemperatur: 27°C

[0061] BEISPIEL 4

[0062] Die Pastillen waren vergleichbar zu Beispiel 1. Die Versuchsbedingungen sind in **Tabelle 4** wiedergegeben; die Pastillen sind in **Abbildung 4** zu sehen.

[0063] Tabelle 4

Versuchsbedingungen

Temperaturzonen des Kühlband	T1: 30 °C; T2: 30 °C; T3: 15 °C
Temperatur Kratzkühler	41,5 – 41,6 °C
Durchsatz	150 kg/h
Gewichte (Kartons)	18,85 kg / 18,75 kg / 19,45 kg / 19,65 kg
Feinanteile	106,1 g auf 76,7 kg (1383 g / t Pastillen)
Abladetemperatur	25,2 °C
Nachkristallisationswärme	1,0°C über 30 min Raumtemperatur: 28°C

[0064] BEISPIEL 5

[0065] Im Laufe von Beispiel 5 wurde das Abnahmemesser am Ende des Kühlbandes entfernt. Der Bandrücklauf wurde als zusätzliche Nachkühlstrecke verwendet. Die Pastillen waren nach Abnahme hart und durchkristallisiert. Die Versuchsbedingungen sind in **Tabelle 5** wiedergegeben; die Pastillen sind in **Abbildung 5** zu sehen.

[0066] Tabelle 5

Versuchsbedingungen

Temperaturzonen des Kühlband	T1: 30 °C; T2: 30 °C; T3: 15 °C; Bandrücklauf Nachkühlung
Temperatur Kratzkühler	41,4 – 41,6 °C
Durchsatz	165 kg/h
Gewichte (Kartons)	15,4 kg
Abladetemperatur	22,2 °C
Nachkristallisationswärme	1,0°C über 30 min Raumtemperatur: 28°C

[0067] BEISPIEL 6, VERGLEICHBSBEISPIEL V1

[0068] Beispiel 1 wurde wiederholt, die Kühlung jedoch mit Hilfe eines Doppelbandkühlers mit gekühlten Stahloberflächen und einer Spaltweite von 0,3 cm (Länge 12 m, Breite 35 cm) durchgeführt. Der Doppelbandkühler wies ebenfalls 3 Kühlzonen (30°C, 30 °C, 15 °C) auf; das Produkt wurde in Form von Schuppen mit Hilfe eines Messers abgenommen.

[0069] Jeweils 5 kg der Pastillen nach dem erfindungsgemäßen Beispiel 1 (Durchmesser: 5 mm) sowie dem Vergleichsbeispiel V1 wurden in Kunststoffbeutel abgefüllt und diese in Kartons über einen Zeitraum von 6 Wochen bei 20 °C gelagert. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 6** zusammengefasst.

[0070] Tabelle 6

Lagertests

Lagerzeit	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel V1
1 Woche	Material an der Oberfläche leicht vereinzelbar. Keine Verklumpung.	Material an der Oberfläche leicht vereinzelbar. Keine Verklumpung.
2 Wochen	Material an der Oberfläche leicht vereinzelbar. In der Mitte der Füllung geringe Menge zu Klumpen verbacken, die sich von Hand vereinzeln lassen.	Material an der Oberfläche vereinzelbar. In der Mitte der Füllung Klumpenbildung, die sich mit einer Schaufel vereinzeln lassen.
3 Wochen	Material an der Oberfläche leicht vereinzelbar. In der Mitte der Füllung geringe Menge zu Klumpen verbacken, die sich von Hand vereinzeln lassen.	Material an der Oberfläche vereinzelbar. In der Mitte der Füllung deutliche Klumpenbildung, die sich mit einer Schaufel vereinzeln lassen.

4 Wochen	Material an der Oberfläche leicht vereinzelbar. In der Mitte der Füllung geringe Menge zu Klumpen verbacken, die sich mit von Hand vereinzeln lassen.	Material an der Oberfläche vereinzelbar. In der Mitte der Füllung deutliche Klumpenbildung, die sich mit einer Schaufel vereinzeln lassen.
5 Wochen	Material an der Oberfläche vereinzelbar. In der Mitte der Füllung Klumpenbildung, die sich mit einer Schaufel vereinzeln lassen.	Material an der Oberfläche schwer vereinzelbar. In der Mitte der Füllung deutliche Klumpenbildung, die sich mit einer Schaufel vereinzeln lassen. An der Oberfläche geringe Nadelbildung durch Sublimation.
6 Wochen	Material an der Oberfläche vereinzelbar. In der Mitte der Füllung deutliche Klumpenbildung, die sich mit einer Schaufel vereinzeln lassen. An der Oberfläche geringe Nadelbildung durch Sublimation.	80 % verklumpt, deutliche Nadelbildung durch Sublimation.

BEISPIEL 7

Um zu belegen, dass die Kristallmodifikation alleine nicht ausschlaggebend für die Verbackungsneigung ist, wurden 20 kg über 8 Monate abgelagertes L-Menthol, das vollständig in seiner α -Modifikation vorlag, über eine Siebmühle mit 3 mm Sieblocheinsatz zu Kristallpulver zerkleinert. Dabei wurde keine Temperaturerhöhung durch den Zerkleinerungsvorgang gemessen. Anschließend wurde das Kristallpulver wieder gelagert. Nach bereits zwei Wochen war das Pulver zu einem Block verklumpt, der nur durch starkes Kneten lokal aufgelockert werden konnte.

PATENTANSPRÜCHE

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von festen Kühlstoffen, bei dem man eine vorgekrätzte, d.h. mit Impfkristallen versetzte Schmelze von Mentholverbindungen durch gleichmäßige Vertropfung auf eine vorgekühlte Fläche aufgibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Impfkristalle einsetzt, die durch Behandlung der einzusetzenden Schmelzen in einem Kratzkühler gebildet werden.
- 10 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Mentholverbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Menthol, Racemischem Menthol, Menthol Methyl Ether, Menthone Glyceryl Acetal (FEMA GRAS 3807), Menthone Glyceryl Ketal (FEMA GRAS 3808), Menthyl Lactate (FEMA GRAS 3748), Menthol Ethylene Glycol Carbonate (FEMA GRAS 3805), Menthol Propylene Glycol Carbonate (FEMA GRAS 3806), Menthyl-N-ethyloxamat, Monomethyl Succinate (FEMA GRAS 3810), Monomenthyl Glutamate (FEMA GRAS 4006), Menthoxo-1,2-propanediol (FEMA GRAS 3784), Menthoxo-2-methyl-1,2-propandiol (FEMA GRAS 3849) sowie den Menthancarbonsäureestern und -amiden WS-3, WS-4, WS-5, WS-12, WS-14 und WS-30 sowie deren Gemischen.
- 15 4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass man eine vorgekrätzte Schmelze von Mentholverbindungen einsetzt, die eine Temperatur im Bereich von etwa 40 bis etwa 60 °C aufweist.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass man eine vorgekrätzte Schmelze einsetzt, die etwa 0,1 bis 12 Gew.-% Impfkristalle enthält.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass man eine vorgekrätzte Schmelze einsetzt, die etwa 0,1 bis etwa 12 Gew.-% Impfkristalle von L-Menthol enthält.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Schmelze auf einem Stahlband abkühlt, wobei die Kühlzonen jeweils unabhängig voneinander Temperaturen unterhalb des jeweiligen Schmelzpunktes, für L-Menthol im Bereich von etwa 15 bis etwa 42 °C aufweisen.
- 25 8. Kühlstoffe in fester Form, erhältlich nach dem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7.
- 30 9. Kühlstoffe nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie
 - (i) einen Feinanteil von Partikeln mit einem mittleren Durchmesser kleiner 1,6 mm von weniger als 5 Gew.-% aufweisen; und/oder
 - (ii) einen alpha-Mentholgehalt von mindestens 80 Gew.-%; und/oder
 - (iii) ein Oberflächen-zu-Volumenverhältnis von kleiner als 2 1/mm aufweisen; und/oder
- 35 40

- (iv) gewölbte Oberflächen aufweisen, so dass das Verhältnis von planer Oberfläche zur Gesamtoberfläche des Partikels maximal 60 beträgt.

10. Mentholpartikel in Pastillenform mit einer gewölbten und einer flachen Seite, und sich des Weiteren dadurch auszeichnen, dass sie

- (i) einen Feinanteil von Partikeln mit einem mittleren Durchmesser kleiner 1,6 mm von weniger als 5 Gew.-% aufweisen, und/oder
- (ii) einen alpha-Mentholgehalt von mindestens 80 Gew.-%; und/oder
- (iii) ein Oberflächen-zu-Volumenverhältnis von kleiner als 2 1/mm aufweisen; und/oder

- (iv) gewölbte Oberflächen aufweisen, so dass das Verhältnis von planer Oberfläche zur Gesamtoberfläche des Partikels maximal 60 % beträgt.

11. Partikel nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie einen Feinanteil von Partikeln mit einem mittleren Durchmesser kleiner 1,6 mm von weniger als 2 Gew.-% aufweisen.

12. Partikel nach den Ansprüchen 10 und/oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie einen α -Mentholgehalt von etwa 85 bis etwa 99 Gew.-% besitzen.

13. Partikel nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Oberflächen-zu-Volumenverhältnis von kleiner 1,5 1/mm aufweisen.

14. Partikel nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie gewölbte Oberflächen aufweisen, so dass das Verhältnis von planer Oberfläche zur Gesamtoberfläche des Partikels weniger als 50 % beträgt.

15. Verwendung von festen Kühlstoffen nach den Ansprüchen 8 und/oder 9 oder von Mentholpartikeln nach den Ansprüchen 10 bis 14 in kosmetischen oder pharmazeutischen Zubereitungen oder Nahrungsmitteln.

ABBILDUNGEN

5

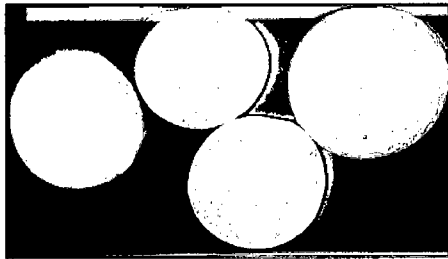


Abbildung 1
Pastillen nach Beispiel 1

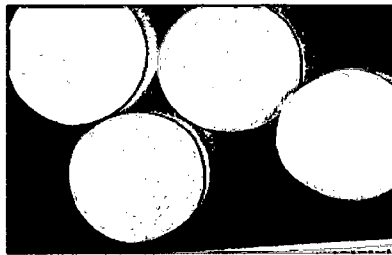


Abbildung 2
Pastillen nach Beispiel 2

10

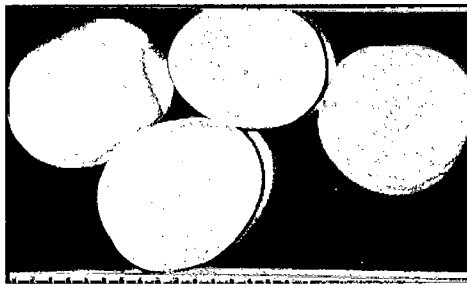


Abbildung 3
Pastillen nach Beispiel 3

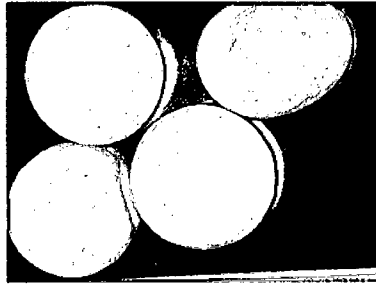


Abbildung 4
Pastillen nach Beispiel 4

15

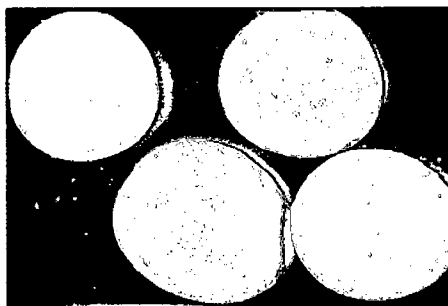


Abbildung 5
Pastillen nach Beispiel 5

20

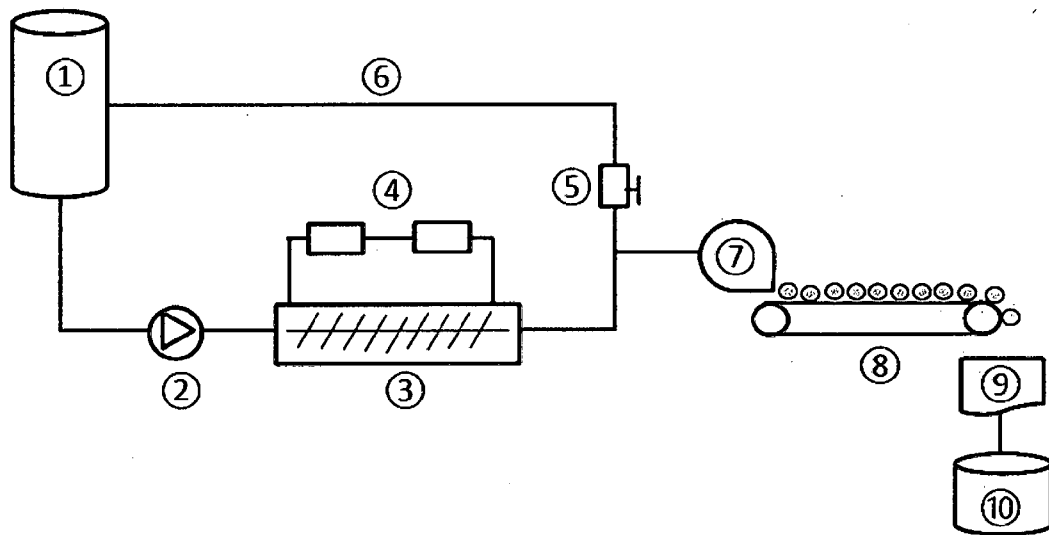


Abbildung 6
Versuchsaufbau

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/067093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J2/26 A61K9/20 C07C35/12 ADD.														
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) B01J A61K C07C Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2008/152009 A1 (BASF SE [DE]; RAULS MATTHIAS [DE]; BAYER ROBERT [DE]; HEYDRICH GUNNAR) 18 December 2008 (2008-12-18) cited in the application claim 1; examples 1,2 -----</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 03/101924 A1 (SYMRISE GMBH & CO KG [DE]; KOERBER ALFRED [DE]) 11 December 2003 (2003-12-11) claim 1; example 1 -----</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2010/095034 A1 (NAGAOKA KK [JP]; NAGAOKA RYOSUKE [JP]; IZUKURA HIDEAKI [JP]; TOKITA SU) 26 August 2010 (2010-08-26) paragraphs [0053], [0101]; claims 1,10; figure 4C ----- -/--</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	WO 2008/152009 A1 (BASF SE [DE]; RAULS MATTHIAS [DE]; BAYER ROBERT [DE]; HEYDRICH GUNNAR) 18 December 2008 (2008-12-18) cited in the application claim 1; examples 1,2 -----	1-15	A	WO 03/101924 A1 (SYMRISE GMBH & CO KG [DE]; KOERBER ALFRED [DE]) 11 December 2003 (2003-12-11) claim 1; example 1 -----	1-15	A	WO 2010/095034 A1 (NAGAOKA KK [JP]; NAGAOKA RYOSUKE [JP]; IZUKURA HIDEAKI [JP]; TOKITA SU) 26 August 2010 (2010-08-26) paragraphs [0053], [0101]; claims 1,10; figure 4C ----- -/--	1-15
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	WO 2008/152009 A1 (BASF SE [DE]; RAULS MATTHIAS [DE]; BAYER ROBERT [DE]; HEYDRICH GUNNAR) 18 December 2008 (2008-12-18) cited in the application claim 1; examples 1,2 -----	1-15												
A	WO 03/101924 A1 (SYMRISE GMBH & CO KG [DE]; KOERBER ALFRED [DE]) 11 December 2003 (2003-12-11) claim 1; example 1 -----	1-15												
A	WO 2010/095034 A1 (NAGAOKA KK [JP]; NAGAOKA RYOSUKE [JP]; IZUKURA HIDEAKI [JP]; TOKITA SU) 26 August 2010 (2010-08-26) paragraphs [0053], [0101]; claims 1,10; figure 4C ----- -/--	1-15												
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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		Date of mailing of the international search report												
31 August 2015		10/09/2015												
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gilliquet, J												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/067093

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/071512 A1 (SYMRISE GMBH & CO KG [DE]; RHEINLAENDER HEINZ-DIETER [DE]; NIEKERKEN J) 28 June 2007 (2007-06-28) claims 1,18; figure 1 -----	1-15
X	US 3 023 253 A (BAIN JOSEPH P ET AL) 27 February 1962 (1962-02-27) cited in the application claim 1; figure 1 -----	1-15
X	US 3 064 311 A (BAIN JOSEPH P ET AL) 20 November 1962 (1962-11-20) cited in the application claim 1; figure 1 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/067093

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 2008152009	A1	18-12-2008	CN	101679163	A	24-03-2010
			EP	2155638	A1	24-02-2010
			ES	2529551	T3	23-02-2015
			JP	5421905	B2	19-02-2014
			JP	5671725	B2	18-02-2015
			JP	2010529160	A	26-08-2010
			JP	2014065709	A	17-04-2014
			US	2010185024	A1	22-07-2010
			WO	2008152009	A1	18-12-2008

WO 03101924	A1	11-12-2003	AT	418530	T	15-01-2009
			AU	2003242568	A1	19-12-2003
			CN	1656051	A	17-08-2005
			DE	10224087	A1	11-12-2003
			EP	1513790	A1	16-03-2005
			JP	2005528436	A	22-09-2005
			US	2005169987	A1	04-08-2005
			WO	03101924	A1	11-12-2003

WO 2010095034	A1	26-08-2010	CN	102356055	A	15-02-2012
			EP	2398755	A1	28-12-2011
			JP	5603884	B2	08-10-2014
			JP	2012517993	A	09-08-2012
			KR	20110129390	A	01-12-2011
			TW	201031461	A	01-09-2010
			US	2011313205	A1	22-12-2011
			US	2014290290	A1	02-10-2014
			WO	2010095034	A1	26-08-2010

WO 2007071512	A1	28-06-2007	EP	1968926	A1	17-09-2008
			JP	5270366	B2	21-08-2013
			JP	2009519992	A	21-05-2009
			US	2009011238	A1	08-01-2009
			WO	2007071512	A1	28-06-2007

US 3023253	A	27-02-1962	NONE			

US 3064311	A	20-11-1962	NONE			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01J2/26 A61K9/20 C07C35/12 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J A61K C07C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2008/152009 A1 (BASF SE [DE]; RAULS MATTHIAS [DE]; BAYER ROBERT [DE]; HEYDRICH GUNNAR) 18. Dezember 2008 (2008-12-18) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele 1,2 -----	1-15
A	WO 03/101924 A1 (SYMRISE GMBH & CO KG [DE]; KOERBER ALFRED [DE]) 11. Dezember 2003 (2003-12-11) Anspruch 1; Beispiel 1 -----	1-15
A	WO 2010/095034 A1 (NAGAOKA KK [JP]; NAGAOKA RYOSUKE [JP]; IZUKURA HIDEAKI [JP]; TOKITA SU) 26. August 2010 (2010-08-26) Absätze [0053], [0101]; Ansprüche 1,10; Abbildung 4C ----- -/-	1-15
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 31. August 2015		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 10/09/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Gilliquet, J

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2007/071512 A1 (SYMRISE GMBH & CO KG [DE]; RHEINLAENDER HEINZ-DIETER [DE]; NIEKERKEN J) 28. Juni 2007 (2007-06-28) Ansprüche 1,18; Abbildung 1 -----	1-15
X	US 3 023 253 A (BAIN JOSEPH P ET AL) 27. Februar 1962 (1962-02-27) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Abbildung 1 -----	1-15
X	US 3 064 311 A (BAIN JOSEPH P ET AL) 20. November 1962 (1962-11-20) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Abbildung 1 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/067093

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2008152009 A1	18-12-2008	CN 101679163 A	24-03-2010
		EP 2155638 A1	24-02-2010
		ES 2529551 T3	23-02-2015
		JP 5421905 B2	19-02-2014
		JP 5671725 B2	18-02-2015
		JP 2010529160 A	26-08-2010
		JP 2014065709 A	17-04-2014
		US 2010185024 A1	22-07-2010
		WO 2008152009 A1	18-12-2008
WO 03101924 A1	11-12-2003	AT 418530 T	15-01-2009
		AU 2003242568 A1	19-12-2003
		CN 1656051 A	17-08-2005
		DE 10224087 A1	11-12-2003
		EP 1513790 A1	16-03-2005
		JP 2005528436 A	22-09-2005
		US 2005169987 A1	04-08-2005
		WO 03101924 A1	11-12-2003
WO 2010095034 A1	26-08-2010	CN 102356055 A	15-02-2012
		EP 2398755 A1	28-12-2011
		JP 5603884 B2	08-10-2014
		JP 2012517993 A	09-08-2012
		KR 20110129390 A	01-12-2011
		TW 201031461 A	01-09-2010
		US 2011313205 A1	22-12-2011
		US 2014290290 A1	02-10-2014
		WO 2010095034 A1	26-08-2010
WO 2007071512 A1	28-06-2007	EP 1968926 A1	17-09-2008
		JP 5270366 B2	21-08-2013
		JP 2009519992 A	21-05-2009
		US 2009011238 A1	08-01-2009
		WO 2007071512 A1	28-06-2007
US 3023253 A	27-02-1962	KEINE	
US 3064311 A	20-11-1962	KEINE	