

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-111948

(P2012-111948A)

(43) 公開日 平成24年6月14日(2012.6.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 B 9/00 (2006.01)	C 1 1 B 9/00 D	4 B 0 1 4
A 6 1 K 8/34 (2006.01)	A 6 1 K 8/34	4 B 0 4 7
A 6 1 Q 11/00 (2006.01)	A 6 1 Q 11/00	4 C 0 7 6
A 6 1 Q 5/12 (2006.01)	A 6 1 Q 5/12	4 C 0 8 3
A 6 1 Q 19/00 (2006.01)	A 6 1 Q 19/00	4 H 0 5 9

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L 外国語出願 (全 84 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-271709 (P2011-271709)	(71) 出願人	511008850
(22) 出願日	平成23年11月24日 (2011.11.24)		シムライズ アーゲー
(31) 優先権主張番号	10192468.6		ドイツ連邦共和国 37603 ホルツミ
(32) 優先日	平成22年11月24日 (2010.11.24)		ンデン ミューレンフェルトシュトラッセ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		1
(31) 優先権主張番号	61/416, 941	(74) 代理人	100092093
(32) 優先日	平成22年11月24日 (2010.11.24)		弁理士 辻居 幸一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100119013
			弁理士 山崎 一夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メントール含有混合物

(57) 【要約】

【課題】本発明は、20℃なる温度および常圧において既に液体状態にある、メントール含有混合物を提供することを課題とする。

【解決手段】101325Paなる圧力および20℃またはそれ以上の温度にて液体である混合物であって、ラセミ型d,l-メントールおよび場合により付随的なl-メントールを、合計量として72.0～85.0質量%なる範囲の量で；d,l-イソメントールを、7.5～20.0質量%なる範囲の量で；第一のアルキレンジオールおよび場合により1または複数の更なるアルキレンジオールを、全体として7.0～11.0質量%なる範囲の量で；および更なる成分を、0～2.0質量%なる範囲の合計量にて含むか、あるいはこれらのみからなり、前記質量%で表される量が、前記混合物の全質量を基準とするものであることを特徴とする、前記混合物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

101325Paなる圧力および20℃またはそれ以上の温度にて液体である混合物であって、ラセミ型d,l-メントールおよび任意に含まれていてもよい付随的なl-メントールを、合計量として72.0～85.0質量%なる範囲の量で；

d,l-イソメントールを、7.5～20.0質量%なる範囲の量で；

第一のアルキレンジオールおよび任意に1または複数の更なるアルキレンジオールを、全体として7.0～11.0質量%なる範囲の量で；および

更なる成分を、0～2.0質量%なる範囲の合計量にて含むか、あるいはこれらのみからなり、

前記質量%で表される量が、前記混合物の全質量を基準とするものであることを特徴とする、前記混合物。

【請求項 2】

前記1種のアルキレンジオール、または1種の、複数のまたは全ての前記アルキレンジオールが、2～6個の炭素原子を持つアルキレングリコールからなる群から選択される、請求項1記載の混合物。

【請求項 3】

前記アルキレンジオール、前記1種の、複数のまたは全てのアルキレンジオールが、エチレングリコール、プロピレングリコールおよびヘキシレングリコールからなる群から選択される、請求項1または2記載の混合物。

【請求項 4】

前記d,l-メントール対前記l-メントールの質量比が、1:4よりも大きく、好ましくは1:2よりも大きい、請求項1～3の何れか1項に記載の混合物。

【請求項 5】

前記混合物が、

- ・72.0～85.0質量%なる範囲の量の前記ラセミ型d,l-メントール；
- ・7.5～20.0質量%なる範囲の量の前記d,l-イソメントール；
- ・7.0～11.0質量%なる範囲の量の1,2-プロピレングリコール；および
- ・全体として0～2.0質量%なる範囲の量の前記更なる成分

のみからなり、またはこれら成分を含み、前記質量%で表される量が、前記混合物の全質量を基準とするものである、請求項1～4の何れか1項に記載の混合物。

【請求項 6】

前記混合物が、

- ・48～57質量%なる範囲の量の前記ラセミ型d,l-メントール；
- ・21.0～32.0質量%なる範囲の量の前記付随的なl-メントール；
- ・8.0～14.0質量%なる範囲の量の前記d,l-イソメントール；
- ・7.0～11.0質量%なる範囲の量の1,2-プロピレングリコール；および
- ・全体として0～2.0質量%なる範囲の量の前記更なる成分

を含み、前記質量%で表される量が、前記混合物の全質量を基準とするものである、請求項1～4の何れか1項に記載の混合物。

【請求項 7】

(i) 請求項1～6の何れか1項に記載の混合物および更なる成分を含むか、あるいは

(ii) 請求項1～6の何れか1項に記載の混合物と更なる成分とを混合または接触させることによって製造することができ、

該生成物の更なる成分が、メントールおよび/またはイソメントールを含まず、また好ましくはアルキレンジオールを含まないことを特徴とする、前記生成物。

【請求項 8】

前記生成物が、着香製剤、化粧品製剤、栄養摂取および/または快適さを得るためのおよび好ましくは直ぐに消費できる製剤、特に飲料および咀嚼可能な食品、特にチューインガム及び咀嚼性スイーツ、口腔衛生用製品および歯科衛生用製品、特に練歯磨粉および歯

10

20

30

40

50

科衛生用チューインガム、香料(芳香放出性物質の混合物)、調剤化学的および皮膚科学的製品、カプセル化されたメントール-含有製剤、家庭用品からなる群から選択される、請求項7記載の生成物。

【請求項9】

請求項7または8に記載の生成物の製造方法であって、以下の諸工程：

- ・請求項1～6の何れか1項に記載の混合物を準備または調製する工程；
- ・該混合物と更なる成分とを混合しまたはこれらを接触させる工程；

を含み、該更なる成分が、メントールおよび/またはイソメントールを含まず、また好ましくはアルケレンジオールを含まないものである、ことを特徴とする、前記方法。

【請求項10】

前記混合物と前記更なる成分とを混合し、またはこれらを接触させる前記工程が、該混合物の融点よりも高く、かつ25℃未満、好ましくは23℃未満の温度にて行われる、請求項9記載の方法。

【請求項11】

請求項1～6の何れか1項に記載の混合物の製造方法であって、以下の諸工程：

- ・全体として72.0～85.0質量%なる範囲の量の、ラセミ型d,l-メントールおよび任意に含まれていてもよい付随的なl-メントールを準備または調製する工程；
- ・該ラセミ型d,l-メントールおよび該任意に含まれていてもよい付随的l-メントールを、以下の成分：

- ・7.5～20.0質量部なる範囲の量のd,l-イソメントール；

- ・全体として7.0～11.0質量部なる範囲の量の、第一のアルケレンジオールおよび任意の1種または複数の更なるアルケレンジオール；および

- ・全体として0～2.0質量部なる範囲の量の、更なる成分

と混合する工程を含み、前記質量部で表された量が、前記混合物の全質量を基準とするものであり、得られる前記混合物が、101325Paなる圧力および20℃またはそれ以上の温度にて液体となるように、割合を調節することを特徴とする、前記方法。

【請求項12】

前記第一のアルケレンジオールまたは前記1種の、複数のまたは全てのアルケレンジオールが、2～6個の炭素原子を持つアルケングリコールからなる群から選択される、請求項11記載の方法。

【請求項13】

前記1種の、複数のまたは全てのアルケンジオールが、エチングリコール、プロピレングリコールおよびヘキシングリコールからなる群から選択される、請求項11または12記載の方法。

【請求項14】

前記d,l-メントール対前記l-メントールの質量比が、1:4よりも大きく、好ましくは1:2よりも大きい、請求項11～13の何れか1項に記載の方法。

【請求項15】

第一のアルケンジオールおよび任意に含まれていてもよい1種または複数の更なるアルケレンジオールと混合されたd,l-メントールの、任意にl-メントールの存在下で、該d,l-メントールの融点を、101325Paなる圧力にて、好ましくは20℃またはそれ以下の温度まで下げるための手段としての使用。

【請求項16】

請求項1～6の何れか1項に記載の混合物の、浸透増強剤としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主として新規な混合物に係り、該混合物は、該混合物の全質量に対して、以下の成分：

- ・全体として72.0～85.0質量%なる範囲の量の、ラセミ型d,l-メントールおよび随意的付

随的なl-メントール；

- ・7.5～20.0質量%なる範囲の量のd,l-イソメントール；
 - ・全体として7.0～11.0質量%なる範囲の量の、第一のアルケンジオールおよび随意の1種のまたは複数の更なるアルケンジオール；および
 - ・全体として0～2.0質量%なる範囲の量の更なる成分；
- を含むか、またはこれら成分のみからなり、また以下において「常圧」とも呼ばれる101325Paなる圧力および20℃またはそれ以上の温度にて液体である。

【0002】

本発明は、更に(i) 本発明の混合物および更なる成分を含むか、あるいは(ii) 本発明の混合物および更なる成分を混合し、あるいはこれら成分を相互に接触させることにより製造できる生成物にも係り、ここで該生成物の更なる成分は、メントールおよび/またはイソメントールを含まず、また好ましくはアルケンジオールを含まないものである。

本発明は、更にメントール-含有製品、好ましくは本発明による生成物を製造するための方法にも係る。

本発明のもう一つの局面は、第一のアルケンジオールおよび随意の1種または複数の更なるアルケンジオールと混合されたd,l-メントールの、場合により付随的なl-メントールの存在下で、該d,l-メントールの融点を、101325Paなる圧力にて、即ち常圧下で、好ましくは20℃またはそれ以下の温度まで下げるとしての使用に関する。

本発明の更なる局面は、以下の説明、例示的实施態様および添付した特許請求の範囲から理解することができる。

【背景技術】

【0003】

該着香材料であるメントールは、特に、皮膚および粘膜における涼味を持つ爽快感を生出すという、その優れた性質のために、風味付与製品、特に歯科衛生製品、チューインガムおよび清涼感を与えるスイーツに対して使用される、最も重要な物質の一つである。

メントールは、所望の用途に応じて、主としてエナンチオマー的に純粋なl-型(l-メントール)として使用されるが、ラセミ体(d,l-型；d,l-メントール)としても使用される。(純粋な)l-メントールは、42.5℃なる融点を有する。d,l-メントールの融点は、34～36℃なる範囲にある(Beilstein, Hdb. Org. Chem., 第4版, 第2追補, 第VI巻, スプリングーベルリン(Springer Berlin), 1944, p.40; p.49)。

迅速な冷却により、l-メントールおよびd,l-メントール両者から、第一に、上記のものよりも低い融点を持つ、準安定な変性体を製造することが可能である。該(準安定な)変性体は、しかし保存中にあるいは熱処理によって、より高い融点を持つ、より安定性の高い変性体に変換される(F.E. Wright, J. Amer. Chem. Soc., 1917 (39), 1515; M. Kuhnert-Brandstatter, R. Ulmer, L. Langhammer, Arch. Pharm., 1974 (307), 497-503)。

【0004】

通常の保存温度において、即ち特に0～30℃なる範囲の温度において、l-メントールおよびd,l-メントールは、結晶性固体形状にある。

メントール、特にl-メントールおよびd,l-メントールの加工においては、その用途に依存して、固体、結晶状態にあるのではなく、寧ろ液体状態にあるメントールを使用することが、しばしば必要となる。集合体のこの液体状態は、特に着香物質の製剤(例えば、香料濃縮物)の製造においてメントールを添加する際の、より単純かつより正確な計量および着香した製品を製造するために、着香すべき媒体またはペーストへのより良好な配合を可能とする。

液体形状で使用するために、現在までは、メントールはしばしば最初に溶融され、次いで高温度下で、(液体状態にて)供給されていた。しかし、この操作は、特別な装置の使用を必要とし、また著しくエネルギー消費量の高いものである。

その結果、該着香材料の加工工業においては、20℃程度の周囲温度にて、既に液体状態で処理し得る、メントールまたはメントール混合物を提供する必要がある。

【0005】

このための様々な方法が、公知技術において記載されているが、これらの方法は、しばしばかなりの欠点を有している。

例えば、所定の加工温度においてメントールを液体状態で使用することを可能とする溶液を得るために、メントールを適当な溶媒に溶解することは周知である。しかし、この方法の欠点の一つは、比較的多量の溶媒を必要とする点にある。一方において、得られるメントールの希薄液は、その所望の効果を減じてしまう。他方において、着香物質の製剤(例えば、香料濃縮物)の製造において、または着香した製品(例えば、練歯磨粉およびチューインガム)を製造するために、着香すべき媒体またはペーストに対して配合する際に、この多量の溶媒使用の必要性は、多くの問題をもたらす。従って、この極めて多量の溶媒の使用は、例えばしばしば幾つかの製品の流動性または粘度における望ましくならぬ変動をもたらす。

10

【0006】

従って、例えば(僅かに)10質量%なる量での、食品の香味付けにとって許容される溶媒である1,2-プロピレングリコールの、d,l-メントールへの添加は、常圧(101325Pa)および25℃以下の温度にて固体状態にある混合物を生成する。常圧および20℃なる温度にて既に液体状態にある混合物を得るためには、1,2-プロピレングリコールの量を大幅に高めることが必要である。しかし、これは、該出発物質に対して、即ち純粋なメントールに対して、望ましくならぬ程度にまで、メントールの官能特性を減じてしまうという欠点を持つ。その上、このように高い比率の溶媒は、(完成された)製品の配合に係る問題へと導く恐れがある。

20

従って、該着香物質の加工工業においては、特に、20℃なる温度および常圧において既に液体状態にあり、しかも該着香物質の官能効果が、純粋なメントール、特に純粋なl-メントールまたはd,l-メントールに対して減じられず、または実質的に減じられることのない、メントール-含有混合物に対する需要がある。ここでは更に、該混合物の全質量に対する該溶媒の比率は、好ましくは10質量%またはそれ以下の範囲内にある。

メントールの融点を下げることの、公知技術から知ることのできる一つの可能性は、異なるメントール異性体の混合物を使用することである。

【0007】

例えば、d,l-メントールとl-メントールとを混合することにより得ることのできる最低融点(共融点)が、約30℃であることが、d-メントールおよびl-メントールの融点図から理解することができる(M. Kuhnert-Brandstatter, R. Ulmer, L. Langhammer, Arch. Pharm., 1974 (307), 497-503を参照のこと)。これに比して、該純粋なエナンチオマーの融点は、42.5℃である。該共融点における組成は、68質量%のl-メントールおよび32質量%のd-メントールなる混合比に相当し、これは更に64質量%のd,l-メントール(ラセミ型)および36質量%の(純粋な)l-メントールなる混合比に相当する。

30

しかし、本発明者等の独自の検討によれば、所定量の溶媒、即ち最大10質量%なる量の1,2-プロピレングリコールを、共融点における該組成物(前章を参照のこと)に添加したとしても(以下の実施例1.3、第三の混合物参照)、その融点を23℃まで下げ得るに過ぎず、所望の範囲： $\leq 20^{\circ}\text{C}$ まで下げることはいできない。

【0008】

もう一つの方法が、JP2008-220048に記載されている。そこにおいては、l-メントールに対してd-ネオメントールを添加することにより、l-メントールの晶出を回避できることが報告されている。そのために、該組成物中のl-メントールの質量割合に対して、約4質量%なる比率のd-ネオメントールの使用が推奨されている。しかし、このような手順は、メントールの爽快な冷却効果が、ネオメントールの顕著な土-カビ臭さという特徴のために、認知不可能なまでに劣化されるという欠点を持つ(cf. R. Emberger, R. Hopp, 風味研究における問題(Topics in Flavor Research), R.G. Berger, S. Nitz, P. Schreier, H. Eichhorn編, マルツリング-ハンゲアム(Marzlring-Hangenhau), 1985, p. 201-218)。従って、l-メントールまたはd,l-メントールに対するd-ネオメントールの添加は、官能上の考察によれば望ましくない。

40

50

WO 2007/115593は、+5℃以下の凝固点を持つ冷却または香味付与剤として、メンチルラクテート、ネオメントールおよびメントールの混合物を開示している。ここで、ネオメントール対メントールの質量比は、1:1.25~1:2.5なる範囲内にある。

US 2004/018954は、メントールとメンチルラクテートとを含む組成物および該組成物の冷却または香味付与剤としての使用を開示している。該組成物は、メントールおよびメンチルラクテートを、1:4~4:1なる範囲の質量比にて含み、またその結晶点は、25℃なる周囲温度以下である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

10

従って、本発明が達成しようとする第一の目的は、20℃なる温度および常圧において既に液体状態にある、メントール-含有混合物を提供することにある、ここでこの混合物の更なる成分は、好ましくはメントールの官能効果(上記のような)を全く劣化させず、最悪でも僅かに劣化させるに過ぎない。より好ましくは、溶媒の割合が、上記の問題を引起す程高いものであってはならない、このような混合物が、提供されるべきである。

本発明のもう一つの目的は、新規なメントール-含有製品および新規なメントール-含有製品の製法を提供することにある。

本発明との関連で実現すべき更なる目的は、以下の説明、添付した実施例および特許請求の範囲から理解することができる。

【課題を解決するための手段】

20

【0010】

本発明により実現すべき上記第一の目的は、101325Paなる圧力、即ち常圧および20℃またはそれ以上の温度にて液体である混合物によって実現され、該混合物は以下の成分：

合計量として72.0~85.0質量%なる範囲の量の、ラセミ型d,l-メントールおよび場合により付随的にl-メントール；

7.5~20.0質量%なる範囲の量の、d,l-イソメントール；

全体として7.0~11.0質量%なる範囲の量の、第一のアルキレンジオールおよび場合により1または複数の更なるアルキレンジオール；および

全体として0~2.0質量%なる範囲の量の更なる成分；

含むか、あるいはこれらのみからなり、

30

ここで、前記質量%で表される量は、前記混合物の全質量を基準とするものである。

従って、本発明の混合物は、d-メントールおよびl-メントール両者を含み、ここでl-メントールの量は、d-メントールの量に対して、等モル量または等モル量を越えるものである。

本発明の混合物は、20℃またはそれ以上の温度にて、即ち20℃なる温度、およびそれ以上の温度両者において液体(常圧で)である。(本件明細書に記載されるような)本発明による混合物の特に好ましい態様においては、しばしば20℃未満の融点さえも実現される。しかし、これは予想されることではなく、寧ろ以下において更に詳細に説明するように、極めて驚くべきことであった。

【発明を実施するための形態】

40

【0011】

イソメントールは、明らかに、官能的目的に対して、d-メントールよりも適切なプロフィールを持つ(上記記載を参照のこと)が、メントールの融点よりも実質的に高い融点を有している。即ち、(本発明の混合物中に含まれているような)d,l-メントールの融点は、52~53℃なる範囲内にあり、d-メントールの融点は、実に82.5℃である(Beilstein, Hdb. Org. Chem., 第4版, 第2追補, Vol. VI, スプリングーベルリン(Springer Berlin), 1944, p.51)。従って、7.5~20質量%なる範囲の量でd,l-メントールを含む、(上記の如き)本発明の混合物は、常圧、20℃なる温度において、既に液体状態にあることは、予想もされなかった。特に、d,l-メントールの添加が、d,l-メントールおよび随意的付随的なl-メントールを含有する混合物の融点を、所定の程度まで低下するのに寄与し得ることは予想もさ

50

れなかった。比較例において我々が確立したように、50質量%のd,l-メントールと50質量%のd,l-イソメントールとの混合物(付随的な溶媒なし)は、36.5℃なる融点を持つ。80質量%のd,l-メントールと20質量%のd,l-イソメントールとの混合物(付随的な溶媒なし)に関して、常圧におけるその融点は、34.5℃であることが分かった。25~50質量%のl-メントール、65~40質量%のd,l-メントールおよび10質量%のd,l-イソメントールを含む混合物の融点も、我々独自の検討によれば、同様に33~34℃なる範囲内であった。

【0012】

特に、d,l-メントールおよび場合により付随的なl-メントールを含む混合物の融点が、7.5~20質量%のd,l-イソメントールおよび更に7.0~11質量%のアルケンジオールを添加することにより下げることができ、結果として(本発明による)混合物が得られ、この混合物が、常圧(101325Pa)の下で、20℃なる温度において既に液体状態にあることは驚くべきことであった。このことは、例えばd,l-メントールに対する10質量%の1,2-プロピレングリコールの添加が、最大で10℃の融点降下を導くに過ぎず、またd,l-メントールとl-メントールとの共融混合物に対する10質量%の1,2-プロピレングリコールの添加が、最大で7℃の融点降下を導くに過ぎないことから、驚くべきことである(以下に与えられる実施例1.2および1.3を参照のこと)。

(本件明細書に記載されるような)本発明の混合物に関して、その融点は、有利には、追加のd,l-イソメントールを含まない、l-メントール(および場合によりd,l-メントール)およびプロピレングリコールの混合物に対して、約15℃またはそれ以上低下する。

本発明の目的にとって、特に、d,l-メントールおよび場合によりl-メントールの合計量に対するd,l-イソメントールの量は、5~25質量%なる範囲にあることが好ましく、該d,l-イソメントールの量は、より好ましくは10~20質量%なる範囲にある。7.5~10質量%のアルケンジオール、例えば1,2-プロピレングリコールとの組合せにおいて、本発明の混合物が有利に得られ、その融点は実に20℃以下である。

【0013】

本発明の目的にとって、該1種のアルケンジオールまたは1種の、複数のまたは全ての該アルケンジオールが、2~6個の炭素原子を持つアルキレングリコールからなる群から選択される、本発明の混合物が、特に好ましい。

特に好ましくは、前記の、または前記1種の、複数のまたは全てのアルケンジオールは、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコールおよび1,2-ヘキシレングリコールからなる群から選択される。

一般的に、本発明の混合物における該アルケンジオールまたは該1種の、複数のまたは全てのアルケンジオールは、エチレングリコール、プロピレングリコールおよびヘキシレングリコールからなる群から選択される。

本発明の混合物が、d,l-メントールと共に追加のl-メントールを含む場合、該d,l-メントールとl-メントールとの質量比は、1:4より大きく、好ましくは1:2より大きいことが特に好ましい。

【0014】

本発明の特に好ましい一局面によれば、本発明の混合物において、該混合物中のd,l-メントールおよびl-メントールの全質量に対して、該l-メントールの質量基準での割合は、好ましくは0~80質量%なる範囲、特に好ましくは0~60質量%なる範囲内にある。より好ましくは、本発明の混合物中の該l-メントールの割合は、該混合物の全質量に対して、0~51質量%なる範囲内にある。

本発明に係るもう一つの局面によれば、全体として61~89質量%なる範囲、好ましくは71~84質量%なる範囲の量の、(ラセミ型)d,l-メントールおよび随意的付随的な(純粋)l-メントール；4~24質量%なる範囲、好ましくは6~24質量%なる範囲の量のd,l-イソメントール；および全体として6~19質量%なる範囲の量の第一のアルケンジオール(例えば、1,2-プロピレングリコール)および場合により1種または複数種の更なるアルケンジオール、好ましくは6~11質量%なる範囲の量の1,2-プロピレングリコールを含むか、ある

いはこれら成分のみからなる混合物が提供される。従って、このような混合物の好ましい態様に関連して、以下のことが当てはまる。

【0015】

本発明の目的にとって、本発明の(上記の如き)混合物は、以下のような成分：

- ・72.0～85.0質量%なる範囲の量のラセミ型d,l-メントール；
- ・7.5～20.0質量%なる範囲の量のd,l-イソメントール；
- ・7.0～11.0質量%なる範囲の量の1,2-プロピレングリコール；および
- ・全体で0～2.0質量%なる範囲の量の更なる成分

のみからなり、あるいはこれら成分を含み、ここで該質量%表示された量は、該混合物の全質量を基準とするものである。該混合物は、好ましくはd,l-メントールと共に、如何なる追加の(純粋な)l-メントールをも含むことはない。

10

本発明のもう一つの好ましい態様は、以下のような本発明の混合物に係り、即ち該混合物は、以下に列挙する成分：

- ・48～57質量%なる範囲の量のラセミ型d,l-メントール；
- ・21.0～32.0質量%なる範囲の量の付随的なl-メントール；
- ・8.0～14.0質量%なる範囲の量のd,l-イソメントール；
- ・7.0～11.0質量%なる範囲の量の1,2-プロピレングリコール；および
- ・全体で0～2.0質量%なる範囲の量の更なる成分

のみからなり、あるいはこれら成分を含み、ここで該質量%表示された量は、該混合物の全質量を基準とするものである。

20

【0016】

本発明の好ましい一態様によれば、本発明の混合物は、更なる成分を全く含まず(0質量%)、即ち本発明のこの局面によれば、本発明の混合物は、好ましくは上記の量のラセミ型d,l-メントールおよび場合により付随的な純l-メントール、上記の量のd,l-イソメントールおよび上記の量の1種または複数のアルキレンジオールからなる。

有利には、本発明の混合物は、着香製剤、特に香味料濃縮物の製造において容易に処理でき、また正確に秤量でき、また更には着香すべき媒体およびペースト中に配合する際の良い取り扱い性を与える。本発明の混合物のもう一つの利点は、これらが11質量%またはそれ以下のアルキレンジオールを含むに過ぎないことにある。というのは、上記の如く、多量の溶媒の使用が、幾つかの媒体およびペーストに係る、あるいは(最終)製品の処方における問題を生じる可能性があるからである。

30

比較テストにおいて示されるように、本発明による混合物のもう一つの利点は、これらが、純粋なd,l-メントールに匹敵する、全体としての官能上の印象を与える点にある。

【0017】

従って、本発明の混合物は、着香製剤の成分として、あるいは着香すべき製品の成分として有利かつとりわけ適したものである。本発明の混合物は、着香製剤、化粧品、および栄養補給しおよび/または爽快感を得るために使用される調製物、特に従来は(結晶性)メントールを含んでいた調製物において使用するのに、特に適している。

従って、本発明のもう一つの局面は、

- (i) 本発明の混合物および更なる成分を含む製品、あるいは
- (ii) 本発明の混合物と更なる成分とを混合するか、あるいはこれらを接触させることにより製造できる製品に係り、ここで該製品の更なる成分は、メントールおよび/またはイソメントールを含まず、また好ましくはアルキレンジオールを含まないものである。

40

【0018】

好ましくは、該製品は、着香製剤、化粧用製剤、栄養摂取および/または快適さを得るために使用される調製物(例えば、タバコ製品)、好ましくは直ぐに消費または使用できる調製物、特に飲料および咀嚼可能な食糧品、特にチューインガムおよび咀嚼性スイーツ(例えば、清涼性スイーツ)、口腔衛生製品および歯科衛生製品、特に練歯磨粉および歯科衛生用チューインガム、香料(芳香放出性物質の混合物)、調剤化学的および皮膚科学的製品、カプセル化されたメントール-含有調剤、家庭用品からなる群から選択される。

50

調剤化学的および皮膚科学的製品および化粧用調剤において、好ましくは本発明の混合物は、浸透増強剤として機能する。浸透増強剤は、活性物質の皮膚障壁またはその部分への浸透性、または活性物質の皮膚障壁またはその部分に対する透過性を改善する物質である。ここで、該皮膚障壁またはその部分とは、特に角質層である。

従って、本発明の製品は、第一の局面によれば、好ましくは着香製剤であり、これは本発明の混合物とは別に、1種または複数の更なる成分、1種または複数の更なる着香物質を含む。

【0019】

本発明による着香製剤は、好ましくは口腔衛生用製品、歯科衛生用製品およびチューインガムを着香するために使用される、着香製剤である。

本発明のもう一つの局面によれば、上記のような本発明の製品は、好ましくは化粧用調剤、栄養摂取および/または快適さを得るために使用される調製物である。このような本発明の製品は、また(本発明による)着香製剤をも含むことができ、従って(上記の如き)本発明の混合物を含む。該製品は、好ましくは口腔衛生用製品、歯科衛生用製品またはチューインガムである。

特に好ましくは、上記の如き(本発明による)着香製剤は、ユーカリ、ペパーミント、スペアミント、シナモン、冬緑油および/または柑橘類香味特性を持つ。

本発明の混合物と有利に組合せることのできる着香物質(例えば、(上記のような)本発明による着香製剤における)を以下に述べる：

使用に適した着香物質は、基本的に天然の原料物質、例えば植物から得られる抽出物および精油、またはこれらから得られる画分およびこれらから単離された物質、並びに合成によりあるいはバイオテクノロジーにより得られる個々の着香物質である。

【0020】

好ましい天然産の原料物質は、ペパーミント油、スペアミント油、薄荷油、アニス油、クローブ油、シトラス油、桂皮油、冬緑油、カシヤ油、ダバナ(davana)油、トウヒ油、ユーカリ油、ウイキョウ油、ガルバナム油、ジンジャー油、カミルレ油、キャラウエー油、ローズ油、ゼラニウム油、セージ油、ヤロー(ノコギリソウ)油、スターアニス油、タイム油、杜松油、ローズマリー油、アンジェリカ油、およびこれらオイルの画分からなる群から選択される。

本発明の混合物と共に、更なる着香物質または更なる着香物質の混合物として使用し得る、好ましい個々の化合物は、好ましくはアネトール、メントン、イソメントン、メントルアセテート、メントフラン、メントルメチルエーテル、ミント-ラクトン、ユーカリプトル、リモネン、オイゲノール、ピネン、サビネン水和物、3-オクタノール、カルボン、 γ -オクタラクトン、 γ -ノナラクトン、ゲルマクレン(germacrene)-D、ビリジフロロール(viridiflorol)、1,3E,5Z-ウンデカトリエン、イソプレゴール、ピペリトン、2-ブタノン、エチルフォルメート、3-オクチルアセテート、イソアミルイソバレレート、ヘキサノール、ヘキサナール、cis-3-ヘキセノール、リナロオール、 α -テルピネオール、cis-およびtrans-カルビル(carvyl)アセテート、p-シメン、チモール、4,8-ジメチル-3,7-ノナジエン-2-オン、ダマセノン、ダマスコン、ローズオキシド、ジメチルスルフィド、フェンコール、アセタルデヒド-ジエチルアセタール、cis-4-ヘプテナール、イソブチルアルデヒド、イソバレールアルデヒド、cis-ジャスモン、アニスアルデヒド、メチルサリチレート、ミルテニル(myrtenyl)アセテート、8-オシメニルアセテート、2-フェニルエチルアルコール、2-フェニルエチルイソブチレート、2-フェニルエチルイソバレレート、シンナムアルデヒド、ゲラニオール、およびネロールからなる群から選択される。キラル化合物の場合において、上記の着香物質は、ラセミ体の形状、個々のエナンチオマーとして、あるいはエナンチオマーに富む混合物として存在し得る。

【0021】

本発明において使用するのに好ましい追加の着香物質は、1,8-シネオール(ユーカリプトル)、メントン、カルボン、シンナムアルデヒドおよび/またはメチルサリチレートである。

10

20

30

40

50

当然、上記着香物質は、その混合物として使用することができる。従って、(本発明による)着香物質の製剤は、更なる成分として以下に列挙する物質を含むものであることが好ましい：

- ・ユーカリプトールを含むユーカリ樹香料；および/または
- ・メントンを含む、ペパーミント香料；および/または
- ・カルボンを含む、スペアミント香料；および/または
- ・シンナムアルデヒドを含む、シナモン香料；および/または
- ・メチルサリチレートを含む、ウインターグリーン香料。

【0022】

幾つかの場合において、本発明の製品、特に着香物質の製剤は、付随的に、強いまたは鮮明な風味を持つか、あるいは皮膚および粘膜に対して温かみまたは辛味を生じ、あるいは口腔および咽頭口にピリピリ感またはヒリヒリ感を生じる着香物質、例えばパプリカ粉末、チリペッパー粉末、パプリカ抽出物、トウガラシ抽出物、チリペッパー抽出物、ジンジャー抽出物、パラダイス種子[アフラモマムメレゲタ(*Aframomum melegueta*)]抽出物、オランダセンニチ[ジャンブルオレオレジン(*jambul oleoresin*)、センニチモドキ(*Spilanthus acmella*)、またはキバナノオランダセンニチ(*Spilanthus oleracea*)]の抽出物、サンショウ[キサントキシラムピペリタム(*Xanthoxylum piperitum*)]の抽出物、ケンペリアガラ10
ランガ(*Kaempferia galanga*)の抽出物、アルピニアガラ20
ランガ(*Alpinia galanga*)の抽出物、ヤナギタデ[ポリゴニウムヒドロピパー(*Polygonium hydropiper*)]の抽出物、カブサイシン、ジヒドロカブサイシン、ジゲロール(*gingerol*)、パラドール(*paradol*)、ショーガオール、ピペリン、サーンシュール(*saanshool*)-I、サーンシュール-II、サンショアミド、スピラントール、カルボン酸-N-バニリルアミド、特にノナン酸-N-バニリルアミド、2-ノネン酸アミド、特に2-ノネン酸-N-イソブチルアミド、2-ノネン酸-N-4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニルアミド、4-ヒドロキシ-3-メトキシベンジルアルコールのアルキルエーテル、特に4-ヒドロキシ-3-メトキシベンジル-n-ブチルエーテル、3-ヒドロキシ-4-メトキシベンジルアルコールのアルキルエーテル、3,4-ジメトキシベンジルアルコールのアルキルエーテル、3-エトキシ-4-ヒドロキシベンジルアルコールのアルキルエーテル、3,4-メチレンジオキシベンジルアルコールのアルキルエーテル、バニリンのアセタール、エチルバニリンのアセタール、イソバニリンのアセタール、(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)酢酸アミド、特に(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)酢酸-N-n-オクチルアミド、アリルイソチオシアネート、ニコチンアルデヒド、メチルニコチネート、プロピルニコチネート、2-ブトキシエチルニコチネート、ベンジルニコチネート、1-アセトキシカビコールを含むことが好ましい。30

【0023】

更に、本発明による(上記の)混合物は、皮膚および/または粘膜に生理的な冷却効果をもたらす物質と有利に組合せることができる。

【0024】

従って、本発明の製品は、好ましくは、生理的な冷却効果を持つ、1種または複数の(更なる)物質を付随的に含む。該1または複数の更なる物質は、好ましくは以下に列挙する化合物からなる群から選択される：メンチルエーテル(例えば、(1-メントキシ)-1,2-プロパンジオール、(1-メントキシ)-2-メチル-1,2-プロパンジオール、1-メンチルメチルエーテル)、メンチルエステル(例えば、メンチルフォルメート、メンチルアセテート、メンチルイソブチレート、メンチルラクテート、好ましくはL-メンチルラクテート、L-メンチル-L-ラクテート、L-メンチル-D-ラクテート、メンチル-(2-メトキシ)アセテート、メンチル-(2-メトキシエトキシ)アセテート、メンチルピログルタメート)、メンチルカーボネート(例えば、メンチルアルキルカーボネート、メンチルプロピレングリコールカーボネート、メンチルエチレングリコールカーボネート、メンチルグリセロールカーボネートまたはこれらの混合物)、メントールとジカルボン酸またはその誘導体との半-エステル(例えば、モノ-メンチルサクシネート、モノ-メンチルグルタレート、モノ-メンチルマロネート、O-メンチルコハク酸エステル-N,N-(ジメチル)アミド、O-メンチルコハク酸エステルアミド40
50

)、メントンカルボン酸アミド(例えば、メントンカルボン酸-N-エチルアミド[WS-3]、メントンカルボン酸-N-(4-メトキシフェニル)-アミド[WS-12]、N^α-(メントン-カルボニル)グリシンエチルエステル[WS-5]、メントンカルボン酸-N-(4-シアノフェニル)アミド、メントンカルボン酸-N-(アルコキシアルキル)アミド)、メントンおよびメントン誘導体(例えば、L-メントングリセロケタル等のメントンケタル)、2,3-ジメチル-2-(2-プロピル)ブタン酸誘導体(例えば、2,3-ジメチル-2-(2-プロピル)ブタン酸-N-メチルアミド[WS-23])、イソプレゴールまたはそのエステル(例えば、1-(-)-イソプレゴール、1-(-)-イソプレゴールアセテート)、メントン誘導体(例えば、p-メントン-3,8-ジオール)、クベボル(cubebol)またはクベボルを含有する合成または天然産混合物、シクロアルキルジオン誘導体のピロリドン誘導体(例えば、3-メチル-2-(1-ピロリジニル)-2-シクロペンテン-1-オン)またはテトラヒドロピリミジン-2-オン(例えば、WO 2004/026840に記載されているようなイシリン(icilin)または関連化合物)、N-(4-シアノメチルフェニル)-p-メントン-カルボキサミド、N-(2-(ピリジン-2-イル)エチル)-3-p-メントン-カルボキサミド、酢酸-2-(メチルアミノ)-2-オキソ-, 5-メチル-2-(1-メチルエチル)シクロヘキシルエステル、酢酸-2-(エチルアミノ)-2-オキソ-, 5-メチル-2-(1-メチルエチル)シクロヘキシルエステル。メントール骨格構造に基づく冷却効果を持つ物質は、好ましくは、特に1-メントールの誘導体である。

【0025】

生理的な冷却効果を持つが、何らかのまたは何らかの重要な味覚作用を同時に与えることのない、1種または複数の生理的な冷却効果を持つ(更なる)物質を使用することが好ましい。生理的な冷却効果を持つ好ましい物質は、従って以下に列挙する化合物からなる群から選択される：メンチルエーテル(例えば、(1-メントキシ)-1,2-プロパンジオール、(1-メントキシ)-2-メチル-1,2-プロパンジオール)、より極性の高いメンチルエステル(例えば、メンチルラクテート、L-メンチル-L-ラクテート、L-メンチル-D-ラクテート、メンチル-(2-メトキシ)アセテート、メンチル-(2-メトキシエトキシ)アセテート、メンチルピログルタメート)、メンチルカーボネート(例えば、メンチルプロピレングリコールカーボネート、メンチルエチレングリコールカーボネート、メンチルグリセロールカーボネート)、メントールとジカルボン酸またはその誘導体との半-エステル(例えば、モノ-メンチルサクシネート、モノ-メンチルグルタレート、モノ-メンチルマロネート、0-メンチルコハク酸エステル-N,N-(ジメチル)アミド、0-メンチルコハク酸エステルアミド)、本発明によらないメントンカルボン酸アミド(例えば、メントンカルボン酸-N-エチルアミド[WS-3]、メントンカルボン酸-N-(4-メトキシフェニル)-アミド[WS-12]、N^α-(メントン-カルボニル)グリシンエチルエステル[WS-5]、メントンカルボン酸-N-(4-シアノフェニル)アミド、メントンカルボン酸-N-(アルコキシアルキル)アミド)、メントン誘導体(例えば、L-メントングリセロケタル)、2,3-ジメチル-2-(2-プロピル)ブタン酸誘導体(例えば、2,3-ジメチル-2-(2-プロピル)ブタン酸-N-メチルアミド)、シクロアルキルジオン誘導体のピロリドン誘導体(例えば、3-メチル-2-(1-ピロリジニル)-2-シクロペンテン-1-オン)、2,2,2-トリ酢酸アミド(例えば、2,2-ジイソプロピルプロピオン酸メチルアミド)またはテトラヒドロピリミジン-2-オン(例えば、WO 2004/026840に記載されているようなイシリン、イシリン誘導体または関連化合物)。

本発明の製品が、(随意に)含むことのできる物質および賦形剤は、例えば以下に列挙するものである：

【0026】

保存剤、好ましくはUS2006/0089413において述べられている保存剤、研磨剤、抗-挫創剤および皮脂を減じるための薬剤、好ましくはWO 2008/046791に述べられているもの、皮膚の老化を防止する薬剤、好ましくはWO 2005/123101に述べられているもの、抗菌剤、抗-小胞炎剤、フケ防止剤、好ましくはWO 2008/046795に述べられているもの、抗炎症剤、刺激を防止する薬剤、抗-刺激剤(抗-炎症剤、刺激防止剤および刺激を防止する薬剤)、好ましくはWO 2007/042472およびUS 2006/0089413に述べられているもの、抗菌薬、好ましくはWO 2005/123101に述べられているもの、酸化防止剤、好ましくはWO 2005/123101に述

10

20

30

40

50

べられているもの、収斂薬、防腐剤、帯電防止剤、バインダ、バッファー、担体、好ましくはWO 2005/123101に述べられているもの、キレート剤、好ましくはWO 2005/123101に述べられているもの、細胞刺激剤、清浄化剤、手当て用薬剤、脱毛剤、界面活性物質、脱臭薬および発汗抑制剤、好ましくはWO 2005/123101に述べられているもの、可塑剤、乳化剤、好ましくはWO 2005/123101に述べられているもの、酵素、精油、好ましくはUS 2008/0070825に述べられているもの、防虫薬、好ましくはWO 2005/123101に述べられているもの、繊維、フィルム-形成剤、定着剤、発泡剤、泡安定化剤、消泡剤、泡増強剤、抗-真菌薬、ゲル化剤およびゲル形成剤、好ましくはWO 2005/123101に述べられているもの、ヘアケア剤、整髪剤、縮毛矯正剤、モイスチャー調節剤(水和剤、モイスチャライザーおよび/または保湿剤)、好ましくはWO 2005/123101に述べられているもの、オスモライト(osmolytes)、好ましくはWO 2005/123101に述べられているもの、相溶化性溶質、好ましくはWO 01/76572およびWO 02/15686に述べられているもの、漂白剤、強化剤、染み除去剤、蛍光増白剤、含浸剤、汚れ防止剤、摩擦を減じる薬剤、潤滑剤、モイスチャライジングクリーム、軟膏、不透明化剤、可塑剤、被覆剤、研磨剤、光沢剤、ポリマー、好ましくはWO 2008/046676に述べられているもの、粉末、タンパク質およびタンパク質水解物、好ましくはWO 2005/123101およびWO 2008/046676に述べられているもの、リファッティング(refatting)剤、摩耗剤、皮膚鎮静薬、皮膚清浄化剤、皮膚手当て剤、皮膚治癒剤(皮膚修復剤)、好ましくはコレステロールおよび/または脂肪酸および/またはセラミドおよび/または擬似セラミドを含有するものおよび好ましくはWO 2006/053912に述べられているもの、皮膚明度改善剤、好ましくはWO 2007/110415に述べられているもの、皮膚保護剤、皮膚柔軟化剤、皮膚冷却剤、好ましくはWO 2005/123101に述べられているもの、皮膚加温剤、好ましくはWO 2005/123101に述べられているもの、安定化剤、UV-吸収剤およびUVフィルタ、好ましくはWO 2005/123101に述べられているもの、ベンジリデン-β-ジカルボニル化合物、好ましくはWO 2005/107692に述べられているもの、α-ベンゾイル桂皮酸ニトリル、好ましくはWO 2006/015954に述べられているもの、Ahrレセプタアンタゴニスト、好ましくはWO 2007/128723およびWO 2007/060256に述べられているもの、洗浄剤、織物柔軟剤、懸濁剤、皮膚日焼け剤、好ましくはWO 2006/045760に述べられているもの、増粘剤、ビタミン類、好ましくはWO 2005/123101に述べられているもの、オイル、ワックスおよび脂肪、好ましくはWO 2005/123101に述べられているもの、リン脂質、好ましくはWO 2005/123101に述べられているもの、脂肪酸(飽和脂肪酸、モノ-またはポリ不飽和脂肪酸、α-ヒドロキシ酸、ポリヒドロキシ脂肪酸)、好ましくはWO 2005/123101に述べられているもの、液化剤、染料および色彩-保護剤および顔料、好ましくはWO 2005/123101に述べられているもの、防錆剤、香料および香味物質および芳香性物質、好ましくはS. Arctanderの、香水および芳香性化学物質(Perfume and Flavor Chemicals)と題する刊行物、自己出版物、N.J.州、モンクレール(Montclair), 1969およびSurburg, Pantenの、一般的な芳香性および香味物質(Common Fragrance and Flavor Materials), 第5版、ワイリー(Wiley)-VCH, ワインハイム(Weinheim)2006に列挙されているもの、特にUS 2008/0070825に明瞭に記載されているもの、アルコールおよびポリオール、好ましくはWO 2005/123101に述べられているもの、界面活性剤、好ましくはWO 2005/123101に述べられているもの、動物抽出物、酵母抽出物、藻類または微小藻類の抽出物、電解質、液化剤、有機溶媒、好ましくはWO 2005/123101に述べられているもの、あるいはシリコーンおよびシリコーン誘導体、好ましくはWO 2008/046676に述べられているもの。

【0027】

経口摂取可能な本発明の製品は、また例えば錠剤(例えば、フィルム-被覆錠剤)、糖衣錠剤、カプセル剤(例えば、ゼラチンカプセル剤)、顆粒剤、ジュース、液剤、エマルション、マイクロエマルション、スプレー剤または他の形状でまたは他の食品として経口摂取し得る製品(これらは、そこに含まれる他の適当な活性物質と共に、「内側からの美」をもたらす)等においても有利である。

更に、本発明による混合物または上記製品、特に着香物質の製剤は、カプセル化された形状であり得、ここで該製剤は、好ましくは固体シェル材料でカプセル化され、該固体シ

10

20

30

40

50

ェル材料は、好ましくはデンプン、分解されたまたは化学的もしくは物理的に変性されたデンプン(特にデキストリンおよびマルトデキストリン)、ゼラチン、アラビアゴム、寒天、ガッチガム、ジェランガム、変性および未変性セルロース、プルラン、カードラン、カラギーナン、アルギン酸、アルギン酸塩、ペクチン、イヌリン、ザンタンガムおよび2種またはそれ以上の複数の上記物質の混合物から選択される。

【0028】

好ましくは、該固体シェルの材料は、ゼラチン(豚、牛、鶏および/または魚類ゼラチンおよびこれらの混合物が有利であり、好ましくは、200またはそれ以上のブルーム値を持つ、好ましくは240またはそれ以上のブルーム値を持つ、少なくとも1種のゼラチンを含むことが好ましい)、マルトデキストリン(好ましくは、トウモロコシ、小麦、タピオカまたは馬鈴薯から得られるもの；好ましくは、マルトデキストリンは、10~20なる範囲のDE値を持つ)、変性セルロース(例えば、セルロースエーテル)、アルギン酸塩(例えば、Na-アルギネート)、カラギーナン(β -、 ι -、 λ -および/または κ -カラギーナン)、アラビアゴム、カードランおよび/または寒天から選択される。ゼラチンは、特に様々なブルーム値を持つものとしての、その容易な入手性のために、好ましく使用される。シームレスゼラチンまたはアルギネートカプセル(そのシェルは、口腔内で極めて迅速に溶解し、あるいは咀嚼した際に崩壊する)が特に好ましく、また特に経口投与用途に対して好ましい。該カプセルは、例えばEP 0 389 700、US 4,251,195、US 6,214,376、WO 03/055587またはWO 2 004/050069に記載されているような方法で製造することができる。

【0029】

上で述べた如く、本発明の一面によれば、本発明の製品は、好ましくは化粧品調剤である。本発明において好ましい化粧品調剤の一つは、皮膚科学的な調剤であり、これは(そこに含まれる本発明の混合物とは別に)、通常の組成を有し、また好ましくは、皮膚および/または毛髪のトリートメント、ケアおよび清浄化のための化粧品、特に皮膚科学的な明度の保護用化粧品として、あるいは装飾的な化粧品におけるメイキャップ製品として機能する。同様に、このような調剤は、その構造に依存して、例えば皮膚保護用クリーム、デイクリームまたはナイトクリーム、アイクリーム、サンスクリーンまたはアフターサンローション、ナリシングクリーム、ケアマスク、ゲル-パッド、フェイスローション、モイストケア、クリーニングワイプ、クレンジングミルク、クレンジング石鹸、フォームまたはシャワーゲル、デオドラント製品、発汗抑制剤、ヘアシャンプー、ヘアケア剤、ヘアコンディショナー、ヘアカラーリング剤、ヘアスタイリング剤および好ましくはエマルション、ローション、ミルク、フルイド化粧品、クリーム、水性分散ゲル、バルサム剤、スプレー剤、アルコールまたは水性アルコール溶液、フォーム、パウダー、液体石鹸、ソープバー、シャンプー、ロール-オン剤、スティックまたはメイキャップとして使用することができる。ヘアトリートメント剤において、これは、頭皮に対して直接使用することが好ましい。

【0030】

本発明によるこれら化粧品調剤を使用するためには、該調剤を、十分な量にて、化粧品の通常の方法に従って、皮膚および/または毛髪に適用する。

同様に、本発明による化粧品調剤は、その構造に依存して、好ましくは皮膚ケア剤、例えば皮膚保護クリーム、デイクリームまたはナイトクリーム、サンスクリーン剤、アフターサン調剤(例えば、アフターサンローション)、ケアマスク、ゲル-パッド、フェイスローション、モイストケアおよび/または含浸液、化粧ワイプ、クリーニングワイプ、クレンジング石鹸、フォームまたはシャワーゲル、液体石鹸、ソープバー、シャンプー(例えば、2-イン-1シャンプー、フケ防止シャンプー、ボディーシャンプー、乾燥性頭皮用シャンプー、シャンプー濃縮物)、ヘアケア剤、ヘアコンディショナー、ヘアカラーリング剤、ヘアリンス、ヘアスタイリング剤(例えば、ヘアゲル)、デオドラント剤、発汗抑制剤(例えば、ロール-オンまたはスティック)、シェービング用調剤(例えば、アフターシェーブバルサム剤、プレ-シェーブまたはアフターシェーブローション)またはメイキャップ除去剤等として使用することができる。

【0031】

本発明による化粧料調剤は、エマルション、ローション、フルイド、クリーム、マイクロエマルション、ゲル(例えば、水性ゲルまたは水性-分散ゲル)、バルサム、ポンプスプレー、アルコール性または水性-アルコール性溶液の形状にある。

本発明のもう一つの局面は、メントール-含有製品、好ましくは(上記の如き)本発明の製品の製造方法に係り、該方法は、以下の諸工程：

- ・(上記の如き)本発明による混合物を準備または調製する工程；
 - ・該混合物と更なる成分とを混合しまたはこれらを相互に接触させる工程；
- を含む。ここで、該更なる成分は、メントールおよび/またはイソメントールを含まず、また好ましくはアルキレンジオールを含まないものである。

(本発明による)混合物の好ましい態様については、対応的に上記事項が当てはまる。更に、相応的に、本発明による製品中に含まれる更なる成分に関連する上記の見解が、該更なる成分に対して当てはまる。

上記の如き方法、即ち該混合物と該更なる成分との混合またはこれらの間の接触が、該混合物の融点よりも高いが、25℃未満であり、好ましくは23℃未満である温度にて起る上記方法が、本発明によれば好ましい。

【0032】

更に、101325Paなる圧力、即ち常圧において、および20℃またはそれ以上の温度において液体状態にある混合物、またラセミ型d,l-メントールおよび場合により付随的なl-メントールを、該混合物の全質量に対して72.0～85.0質量%なる範囲の量で含む該混合物、また好ましくは(上記の如き)本発明による混合物の製法であって、以下の諸工程：

- ・全体として72.0～85.0質量%なる範囲の量の、ラセミ型d,l-メントールおよび場合により付随的なl-メントールを準備または調製する工程；
- ・該ラセミ型d,l-メントールおよび該随意的付随的l-メントールを、以下の成分：
 - ・7.5～20.0質量部なる範囲の量のd,l-イソメントール；
 - ・全体として7.0～11.0質量部なる範囲の量の、第一のアルケンジオールおよび随意的1種または複数の更なるアルキレンジオール；および
 - ・全体として0～2.0質量部なる範囲の量の、更なる成分

と混合する工程を含み、ここにおいて該質量部で表された量が、該混合物の全質量を基準とするものであり、また得られる該混合物が、101325Paなる圧力および20℃またはそれ以上の温度にて液体となるように、前記割合が調節されることを特徴とする、上記方法が好ましい。

【0033】

特に好ましくは、使用する1またはそれ以上の該アルキレンジオールに係る上記の事項および好ましく使用される該成分の量は、相応的にここでも当てはまる。

従って、該第一のアルキレンジオールまたは1種の、複数のまたは全ての該アルキレンジオールが、2～6個の炭素原子を持つアルキレングリコールから選択されるような、(上記の如き)本発明の方法が、特に好ましい。

特に好ましくは、該第一のアルキレンジオールまたは該1種の、複数のまたは全てのアルキレンジオールは、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコールおよび1,2-ヘキシレングリコールから選択される。

該第一のアルキレンジオールまたは該1種の、複数のまたは全てのアルキレンジオールが、エチレングリコール、プロピレングリコールおよびヘキシレングリコールからなる群から選択される、(上記の如き)本発明の方法が一般的に好ましい。

【0034】

上記d,l-メントール対l-メントールの質量基準での比が、1:4よりも大きく、好ましくは1:2よりも大きいような、上記の如き本発明の方法が、特に好ましい。更に、上記のようなd,l-メントール対l-メントールの質量比に関する上記事項は、相応的にここでも当てはまる。

本発明のもう一つの局面は、第一のアルケンジオールおよび随意の1種または複数の更なるアルケンジオールと混合されたd,l-メントールの、場合により付随的なl-メントールの存在下で、該d,l-メントールの融点を、好ましくは101325Paなる圧力にて20℃またはそれ以下の温度まで下げるための手段としての使用に係る。

医薬製品において、本発明による混合物は、例えば浸透増強剤として作用する。従って、本発明のもう一つの局面は、本発明による混合物の、浸透増強剤としての使用に係る。

【実施例】

【0035】

以下、本発明を、実施例を基にして更に詳細に説明する。特に述べない限り、全ての量は質量基準の値である。

10

実施例：

1. 本発明による混合物および比較混合物の調製およびこれら混合物の融点の測定

1.1 一般的な手順：

本発明による混合物または比較例混合物の調製：

所定量のd,l-メントール、l-メントールおよびd,l-イソメントール(以下の章1.2~1.6を参照のこと)を溶融し、一緒に併合し、かつ(これらが依然として液体状態にある間に)、1,2-プロピレングリコールを添加した。

以下に記載する全ての量は、各混合物の全質量に対する質量%なる単位で表されているものと理解すべきである。

【0036】

20

融点測定用のサンプルの調製：

該混合物を室温まで冷却した後、該混合物に少量のd,l-メントール結晶を接種し、また場合により該混合物を、顕著な結晶化が開始するまで冷却した。次いで、該混合物を冷却装置内で5℃にて24時間に渡り保存した。

各場合において、サンプルとして、約1gを該混合物から取出し、径1.5cmを持つ丸型の10-g容量のサンプル容器中に入れた。次に、このサンプル容器を、該サンプル量が水位以下となるように、15℃に加熱された水浴に入れた。

融点の測定：

10分間なる期間に渡り、第一段階において、該水浴の温度を0.5℃だけ増大させ、次いでこの温度にて30分間維持した。次に、更なる諸段階において、該水浴の温度を、各場合において0.5℃だけ、対応する時間間隔で増大させた。該混合物または該サンプルの融点は、結晶残渣が、該サンプル内において、最早観測し得なくなった時点の温度として定義される。

30

以下の混合物を、(上記の如く)調製した。ここで、記載された融点は、(上記のようにして)測定された。

【0037】

【表1】

1.2：d,l-メントールと1,2-プロピレングリコールとの混合物(比較例の混合物)：		
d,l-メントール	1,2-プロピレングリコール	m.p. [°C]
95	5	28
92.5	7.5	27.5
90	10	25

40

【0038】

【表 2】

1.3 : d,l-メントールと、l-メントールと1,2-プロピレングリコールとの混合物(比較例の混合物) :			
d,l-メントール	l-メントール	1,2-プロピレングリコール	m.p. [°C]
60.8	34.2	5	27.5
59.2	33.3	7.5	24.5
57.6	32.4	10	23

【0039】

10

【表 3】

1.4 : d,l-メントールと、l-メントールとd,l-イソメントールとの混合物(比較例の混合物) :			
l-メントール	d,l-メントール	d,l-イソメントール	m.p. [°C]
0	50	50	36.5
0	80	20	34.5
25	60	15	33
35	55	10	33.5
50	42	8	34

20

【0040】

【表 4】

1.5 : d,l-メントール、d,l-イソメントールおよび1,2-プロピレングリコールの混合物(本発明による混合物No.2、3および5 ; 比較例混合物No.1、4および6-9)				
混合物No.	d,l-メントール	d,l-イソメントール	1,2-プロピレングリコール	m.p. [°C]
1	85.5	4.5	10	22.5
2	81	9	10	18.5
3	83.25	9.25	7.5	19.5
4	85.5	9.5	5	23
5	72	18	10	19.5
6	76	19	5	26
7	67.5	22.5	10	22
8	63	27	10	22.5
9	58.5	31.5	10	23

30

【0041】

【表 5】

1.6 : l-メントール、d,l-メントール、d,l-イソメントールおよび1,2-プロピレングリコールの混合物				
l-メントール	d,l-メントール	d,l-イソメントール	1,2-プロピレングリコール	m.p. [°C]
23	55	12	10	20
30	50	10	10	20

40

【0042】

2. 本発明の混合物の官能的評価

2.1 本発明の混合物とd,l-メントール(比較例サンプル)との直接的な比較 :

50

以下の成分を、砂糖ペースト(フォンダン)に、0.05%なる濃度にて配合した：

- (1) d,l-メントール(比較例サンプル)または
 (2) 81質量%のd,l-メントール、9質量%のd,l-イソメントールおよび10質量%の1,2-プロピレングリコールを含有する本発明の混合物(実施例1.5、No. 2)。

熟練したパネルによる該砂糖ペーストの試食テストは、両サンプル間で極めて類似した評価、即ち典型的なメントール-様の清々しい味覚を与えた。その上、有利なことに、如何なる妨害的な特徴もしくは低下された清涼化効果は、本発明による混合物を含む該砂糖サンプルには見いだされなかった。

【0043】

2.2 香味付けされた最終製品における、本発明による混合物とd,l-メントール(比較例サンプル)との比較：

各場合において、0.5質量%の標準的な練歯磨粉用香料[オプタミント(Optamint™) FLO 10529AA、シムライズ社(Symrise AG)、ホルツミンデン(Holzminden)]および以下の成分：

- (1) 0.5質量%のd,l-メントール、または
 (2) 81質量%のd,l-メントール、9質量%のd,l-イソメントールおよび10質量%の1,2-プロピレングリコールを含有する、0.5質量%の本発明による混合物(実施例1.5、No. 2)、を、サッカリン含有率0.2質量%の、標準的な練歯磨粉用混合物に配合した。これら練歯磨粉を、実際上の条件下で、熟練したパネルによる味覚テストに付した。これらサンプル両者に関する該評価の結果、これらは、夫々匹敵する、混じり気のない、メントール-様の、強力かつ清々しい味覚を与えた。

3. 処方例F1-F14：

【0044】

【表6】

F1：ゲル状練歯磨			
	I (%)	II (%)	III (%)
Na-カルボキシメチルセルロース	0.40	0.40	0.40
ソルビトール；70%水性溶液	72.00	72.00	72.00
ポリエチレングリコール (PEG) 1500	3.00	3.00	3.00
Na-サッカリン	0.07	0.07	0.07
Na-フルオリド	0.24	0.24	0.24
p-ヒドロキシ安息香酸 (PHB)-エチルエステル	0.15	0.15	0.15
ペパーミント油香味料	0.90	0.56	0.30
実施例1.5由来の本発明による混合物No. 2、3または5	0.125	0.50	0.90
シリカ研磨剤	11.00	11.00	11.00
シリカ増粘剤	6.00	6.00	6.00
ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)	1.40	1.40	1.40
蒸留水	100.00まで	100.00まで	100.00まで

【0045】

【表 7】

F2：歯垢に対する練歯磨			
	I (%)	II (%)	III (%)
Na-カルボキシメチルセルロース	1.00	1.00	1.00
グリセロール	12.50	12.50	12.50
ソルビトール；70%水性溶液	29.00	29.00	29.00
Na-サッカリン	0.20	0.20	0.20
Na-フルオリド	0.22	0.22	0.22
アザシクロヘプタン-2,2-二リン酸・二ナトリウム塩	1.00	1.00	1.00
ブロモクロロフェン	0.10	0.10	0.10
スペアミント香料	1.00	0.60	0.20
実施例1.5由来の本発明の混合物No. 2、3または5	0.125	0.56	1.00
シリカ研磨剤	15.00	15.00	15.00
シリカ増粘剤	5.00	5.00	5.00
ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)	1.50	1.50	1.50
蒸留水	100.00まで	100.00まで	100.00まで

10

【0046】

【表 8】

F3：歯垢に対する練歯磨粉			
	I (%)	II (%)	III (%)
カラギーナン	0.90	0.90	0.90
グリセロール	15.00	15.00	15.00
ソルビトール；70%水性溶液	25.00	25.00	25.00
PEG 1000	3.00	3.00	3.00
Na-フルオリド	0.24	0.24	0.24
二リン酸テトラカリウム	4.50	4.50	4.50
二リン酸テトラナトリウム	1.50	1.50	1.50
Na-サッカリン	0.40	0.40	0.40
沈降シリカ	20.00	20.00	20.00
二酸化チタン	1.00	1.00	1.00
PHB-メチルエステル	0.10	0.10	0.10
ユーカリ-スペアミント香料	1.00	0.60	0.20
実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5	0.125	0.56	1.00
ドデシル硫酸ナトリウム	1.30	1.30	1.30
蒸留水	100.00まで	100.00まで	100.00まで

20

30

40

【0047】

【表 9】

F4：知覚過敏歯の手当て用練歯磨			
	I (%)	II (%)	III (%)
Na-カルボキシメチルセルロース	0.70	0.70	0.70
ゼンタンガム	0.50	0.50	0.50
グリセロール	15.00	15.00	15.00
ソルビトール；70%水性溶液	12.00	12.00	12.00
K-ニトレート	5.00	5.00	5.00
Na-モノフルオロホスフェート	0.80	0.80	0.80
PHB-メチルエステル	0.15	0.15	0.15
PHB-プロピルエステル	0.05	0.05	0.05
Na-サッカリン	0.20	0.20	0.20
ハーブ香料	1.00	0.60	0.20
実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5	0.125	0.56	1.00
Ca-カーボネート	35.00	35.00	35.00
シリカ	1.00	1.00	1.00
ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)	1.50	1.50	1.50
蒸留水	100.00まで	100.00まで	100.00まで

10

20

【0048】

【表 10】

F5：知覚過敏歯の手当て用練歯磨			
	I (%)	II (%)	III (%)
ヒドロキシエチルセルロース	1.40	1.40	1.40
グアーガム	0.60	0.60	0.60
グリセロール	18.00	18.00	18.00
ソルビトール；70%水性溶液	12.00	12.00	12.00
Na-サッカリン	0.35	0.35	0.35
着色剤	0.01	0.01	0.01
PHB-メチルエステル	0.15	0.15	0.15
PHB-プロピルエステル	0.04	0.04	0.04
Sr-クロライド	10.50	10.50	10.50
シナモン香料	1.00	0.60	0.30
実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5	0.225	0.56	1.00
沈降シリカ	15.00	15.00	15.00
シリカ	1.60	1.60	1.60
ドデシル硫酸ナトリウム	1.30	1.30	1.30
蒸留水	100.00まで	100.00まで	100.00まで

30

40

【0049】

【表 1 1】

F6：そのまま使用できる、フッ化物を含むマウスウォッシュ			
	I (%)	II (%)	III (%)
エタノール	7.00	7.00	7.00
グリセロール	12.00	12.00	12.00
Na-フルオリド	0.05	0.05	0.05
プルロニックF-127(Pluronic F-127™)(バspf(BASF)社製の界面活性物質)	1.40	1.40	1.40
Na-ホスフェートバッファー pH 7.0	1.10	1.10	1.10
ソルビン酸	0.20	0.20	0.20
Na-サッカリン	0.10	0.10	0.10
チモール-ウインターグリーン香料	1.00	0.60	0.20
実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5	0.125	0.56	1.00
着色剤	0.01	0.01	0.01
蒸留水	100.00まで	100.00まで	100.00まで

10

【0050】

【表 1 2】

F7：口臭に対して効果的なマウスウォッシュ濃厚物			
	I (%)	II (%)	III (%)
エタノール；95%	80.00	80.00	80.00
Na-シクラメート	0.15	0.15	0.15
スペアミント-チモール香料	3.50	3.50	3.50
着色剤	0.01	0.01	0.01
実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5	0.50	1.0	3.0
蒸留水	100.00まで	100.00まで	100.00まで

20

30

【0051】

【表 1 3】

F8：砂糖含有チューインガム			
	I (%)	II (%)	III (%)
チューインガムベース	21.00	21.00	21.00
グルコースシロップ	16.50	16.50	16.50
グリセロール	0.50	0.50	0.50
パウダーシュガー	60.45	60.40	60.30
スペアミント香料	1.40	1.00	0.50
実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5	0.15	0.60	1.20

40

【0052】

【表 1 4】

F9：砂糖を含まないチューインガム			
	I (%)	II (%)	III (%)
チューインガムベース	30.00	30.00	30.00
ソルビトール、粉末	38.45	38.40	38.30
パラチナイト(Palatinite)	9.50	9.50	9.50
キシリトール	2.00	2.00	2.00
マニトール	3.00	3.00	3.00
アスパルテーム	0.10	0.10	0.10
アセスルファム K	0.10	0.10	0.10
エマルガム(Emulgum)/乳化剤	0.30	0.30	0.30
ソルビトール；70%水性溶液	14.00	14.00	14.00
グリセロール	1.00	1.00	1.00
シナモン-メントール香料	1.40	1.00	0.50
実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5	0.15	0.60	1.20

10

【0053】

【表 1 5】

F10：チューインガム被覆錠剤、砂糖を含まない；Q1：チューインガム原料ペースト			
	I (%)	II (%)	III (%)
チューインガムベース	37.00	37.00	37.00
ソルビトール、粉末	50.50	50.50	50.50
アスパルテーム	0.20	0.20	0.20
可塑剤(エマルガム(Emulgum))	0.50	0.50	0.50
アセスルファム K	0.20	0.20	0.20
ソルビトール；70%水性溶液	5.00	5.00	5.00
グリセロール	4.00	4.00	4.00
ペパーミント油香料(オプタミント(Optamint™)、シムライズ(Symrise)社製)	1.60	1.60	1.60
メントール、噴霧乾燥	1.00	1.00	1.00

20

30

【0054】

該チューインガム原料ペースト(Q1)の全ての成分を混合し、型押ししてチューインガムストランドとし、次いで個々のチューインガムのクッション状の製品に成型した。次に、該チューインガムクッションを、回転式被覆ドラム内で、40質量%のアラビアガム溶液で湿潤(ガム化)させた。次いで、このガム化したチューインガムクッションを、混合物A(配合用の混合物、以下を参照のこと)により、回転式被覆ドラム内で被覆した。低温空気で十分に乾燥した後、該被覆されたチューインガムクッションを、一夜乾燥した。該乾燥され、被覆されたチューインガムクッションに該被膜を適用するために、先ず15層の被覆溶液Bを、パン-塗布法により適用した。第16層においては、成分Cと混合物Bとの混合物を適用した。次いで、該被膜(Q2)の全質量が、該元のチューインガムクッション(Q1)の質量の約35質量%となるまで、更なる層を、混合物Bを用いて適用した。チューインガム-被覆錠剤に光沢を付与するために、等質量割合のカルナウバワックスとミツロウとの混合物に基づく光沢剤を用いて、最終的な処理を行った。咀嚼した際に、該そのまま使用できるチューインガム-被覆錠剤は、極めて鮮明で、光沢があり、新鮮かつ新規なメントールの風味を、口腔内に生成する。

40

Q2：被膜

50

上で述べた質量基準での割合は、該チューインガムクッション(Q1)上に適用した、該被膜(Q2)の全質量を意味し；Q2の全質量は、Q1の質量に対して約35%であった。

【0055】

【表16】

	I (%)	II (%)	III (%)
混合物 A			
イソマルト(Isomalt)	0.20	0	0
ソルビトール	0	0.40	0
マニトール	0	0	0.80
実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5	0.20	0.60	1.00
混合物 B			
イソマルト	68.00	67.70	67.40
水	26.7	26.6	26.5
アラビアガムの40%水性分散物(この割合は、ガム化のために使用した量をも含む)	2.50	2.50	2.50
アセスルファム K	0.05	0.05	0.05
アスパルテーム	0.05	0.05	0.05
二酸化チタン	1.50	1.50	1.50
構成成分 C			
ペパーミント油香料[オプタミント(Optamint™)、シムライズ(Symrise)製]	0.80	0.60	0.20

10

20

【0056】

【表17】

F11：直接消費するためのゼラチンカプセル			
	I (%)	II (%)	III (%)
ゼラチンシェル:			
グリセロール	2.014	2.014	2.014
ゼラチン、240ブルーム	7.91	7.91	7.91
スクラロース	0.065	0.065	0.065
アルラレッド(Allura Red)	0.006	0.006	0.006
ブリリアントブルー	0.005	0.005	0.005
コア組成:			
植物油トリグリセライド	85.0	80.0	73.0
香料 B	4.0	6.0	10.0
実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5	1.0	4.0	7.0

30

40

【0057】

上記表において、香料Bは、以下のような組成を持つ(各場合において質量%単位で表されている)：

0.1%のネオタム(neotame)粉末；0.05%のアスパルテーム；29.3%のレモンオイル；29.3%のオレンジオイル；2.97%のスクラロース；2.28%のトリアセチン；5.4%のジエチルタルタレート；12.1%のペパーミントオイルヤキマ(yakima)；0.7%のエタノール；3.36%の2-ヒドロキシエチルメンチルカーボネート；3.0%の2-ヒドロキシプロピルメチルカーボネート；0.27%のバニリン；5.5%のD-リモネン；5.67%のL-メンチルアセテート。

直接消費するのに適したゼラチンカプセルは、径5mmを有し、またコア材料対シェル材料の質量比は90:10であった。該カプセルは、口腔内で10秒未満にて開放され、また50秒

50

未満の期間内に完全に溶解した。

【 0 0 5 8 】

【表 1 8】

F12：咀嚼性スイーツ		
水		7.5%
砂糖	精製糖 C4	41.2%
グルコースシロップ	デキストロース 40	36.2%
硬化植物脂肪	融点32-36° C	6.5%
レシチン	乳化剤（大豆レシチン）	0.3%
ゼラチン	豚ゼラチン	0.8%
フォンダン	タイプ(Type)- S30	4.8%
レモン香料		0.6%
実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5		2.1%

10

【 0 0 5 9 】

製造のための指針：

- 前記ゼラチンを、水(ゼラチンの量の1.8倍量)により、70℃にて2時間膨潤させる；
- 前記砂糖、シロップ、水、脂肪およびレシチンを、123℃にて調理する；
- 該ゼラチン溶液および該調理バッチを、ゆっくりと混合する；
- 該混合物に、本発明の混合物および上記随意の着色剤を入れて攪拌する；
- 得られた塊状物の温度を、冷却テーブル上で、約70℃に調節し、次いで上記フォンダンを添加し、約3分間に渡り引張装置内で空気混和処理する；
- 次に、得られた該咀嚼性スイーツの塊状物を裁断し、包装する。

20

該咀嚼性スイーツを消費するに際して、これを咀嚼している際に、強いメントールの風味が感知され、またこの咀嚼性スイーツは、快適な口当たりを有していた。

【 0 0 6 0 】

【表 1 9】

F13：砂糖含有または砂糖を含まない、圧縮製品		
デキストロース(砂糖含有)またはソルビトール(砂糖含まず)		98.5 - 98.8%
ステアリン酸マグネシウム	潤滑剤	1.0%
実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5		0.2 - 0.5%

30

【 0 0 6 1 】

製造のための指針：

上記全ての成分を混合し、適当な装置内で加圧して、圧縮製品を製造する。

【 0 0 6 2 】

【表 2 0】

F14：押出物		
グルコースシロップ、噴霧乾燥品(DE値: 31-34)	グルシデックス(Glucidex)IT33W (ロケット(Roquette)社製)	60.0%
マルトデキストリン (DE値: 17-20)	(セレスター(Cerestar)社製)	26.0%
モノマルス(Monomuls)乳化剤	硬化パーム油を主成分とする乳 化剤; 融点: 64°C (グルノウ(Gr ünau)社製)	1.5%
デキストロースー水和物(DE値: 99.5)	結晶水を含むデキストロース(セレスター(Cerestar)社製)	1.5%
水		1.5%
実施例1.5の、本発明の混合物No. 2、3または5		9.5%

10

【0063】

製造のための指針(WO 03/092412をも参照のこと)：

上記成分の全てを混合し、一点計量用の二軸スクリュウ押出機内に供給する。この押出しの温度は、100～120℃なる範囲にあり、比エネルギー投入量は、0.2kWh/kgである。1-mmの孔を持つ、該押出機のノズルプレートから出てくるストランドを、回転ブレードにより、該ノズルから出て来た直後に、径約1mmを持つ粒子に裁断する。得られるこれらの顆粒は、10質量%なるメントール含有率を持つ。

20

【0064】

【表 2 1】

F15：粘稠な液状充填物を含む咽喉用スイーツ(中心-充填型硬質キャンディー)		
	I (質量%)	II (質量%)
<u>混合物 A (シェル) (上記スイーツの80%)</u>		
砂糖 (スクロース)	58.12	49.37
グルコースシロップ (固形分含有率：80%)	41.51	49.37
実施例5由来の香料混合物	0.17	0.25
実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5	0.10	—
レモンオイル	0.10	0.10
クエン酸	—	0.91
総量:	100	100
<u>混合物B (コア) (上記スイーツの20%)</u>		
高フルクトーストウモロコシシロップ(固形糖含有率：85%、丁度 15%の水)	84.38	84.36
グリセロール	15.0	15.0
レシチン	0.02	0.02
シナモンオイル	—	0.32
スペアミントオイル	0.28	—
カプサイシン	0.05	—
バニルアルコール-n-ブチルエーテル	—	0.10
赤色染料、5%水性溶液として	0.20	0.20
バニリン	0.07	—
総量	100	100

30

40

【0065】

50

US 6,432,441(そこに含まれる実施例1)およびUS 5,458,894またはUS 5,002,791に記載された方法に基いて、粘稠な液状コアを持つスイーツを製造した。上記混合物AおよびB両者を、夫々別々に加工して、該シェル用のベース(混合物A)または該コア用のベース(混合物B)を得た。同時押出しにより得られたこれらの充填式咽喉用スイーツは、咳、咽頭炎(痛)および声のしゃがれに対して、罹患したヒトにより消費された場合に、効果的であった。

【0066】

【表22】

F16：スイーツ(ハードボイルドキャンディー)		
成分	I (質量%)	II (質量%)
水	2.75	2.50
砂糖	60.1	100まで
グルコースシロップ	36.9	36.0
マルトース	—	2.00
パーム核油	—	0.80
クエン酸	—	0.25
チョウセンニンジン抽出物	—	0.40
青色染料	—	0.01
スペアミントオイル	0.25	0.35
実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5	0.5	0.75

【0067】

【表23】

F17：ヘアローション		
	%	成分
A	適量	香料オイル
	1.00	PEG-40 水添蓖麻子油
B	65.0	アルコール
	1.0	パンテノール
	0.5	ポリクオータニウム(Polyquaternium)-16
	0.1	実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5
	2.00	(1R,2S,5R)-5-メチル-2-(プロパン-2-イル)シクロヘキシル-N-エチルオキサメート
	3.00	ペンチレングリコール
	27.4	蒸留水

【0068】

【表 2 4】

F18：ヘアローション		
	%	成分
A	適量	香料オイル
	1.00	PEG-40水添蓖麻子油
B	65.0	アルコール
	1.0	パンテノール
	0.5	ポリクォータニウム(Polyquaternium)-16
	0.1	実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5
	2.00	(1R,2S,5R)-5-メチル-2-(プロパン-2-イル)シクロヘキシル-N-エチルオキサメート
	3.00	ペンチレングリコール
	1.00	4-t-ブチルシクロヘキサノール
	26.4	蒸留水

10

【0069】

【表 2 5】

F19：フットバルサム		
	%	成分
A	2.0	セテアレス(Ceteareth)-6, ステアリルアルコール
	2.0	セテアレス(Ceteareth)-25
	5.0	セテアリル(Cetearyl)-エチルヘキサノエート
	4.0	セチルアルコール
	4.0	グリセリルステアレート
	5.0	ミネラルオイル
	0.2	実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5
	0.5	カンフル
B	65.3	蒸留水
	適量	保存剤
C	1.0	ビサボロール
	1.0	トコフェリルアセテート
D	0.5	(1R,2S,5R)-5-メチル-2-(プロパン-2-イル)シクロヘキシル-N-エチルオキサメート
	4.5	ペンチレングリコール
	5.0	マンサク(Hamamelis)抽出物

20

30

【0070】

40

製造のための指針：

上記AおよびBの成分を、別々に約80℃なる温度にて加熱する。均質化しつつ、該成分A内に該成分Bを混合する。攪拌しつつ、この混合物を約40℃まで冷却する。上記成分CおよびDを添加し、また得られる混合物を短期間に渡り再度均質化する。次いで、攪拌しつつ室温まで冷却する。

【0071】

【表 2 6】

F20：フットバルサム		
	%	成分
A	2.0	セテアレス(Ceteareth)-6, ステアリルアルコール
	2.0	セテアレス(Ceteareth)-25
	5.0	セテアリルエチル-ヘキサノエート
	4.0	セチルアルコール
	4.0	グリセリルステアレート
	5.0	ミネラルオイル
	0.2	実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5
	0.5	カンフル
	65.3	蒸留水
B	適量	保存剤
C	1.0	ピサボロール
	1.0	トコフェリルアセテート
D	0.5	(1R,2S,5R)-5-メチル-2-(プロパン-2-イル)シクロヘキシル-N-エチルオキサメート
	4.5	ペンチレングリコール
	0.3	4- <i>t</i> -ブチルシクロヘキサノール
	4.7	マンサク(Hamamelis)抽出物

10

20

【0072】

製造のための指針：

上記AおよびBに従う成分を、別々に、約80℃まで加熱する。均質化しつつ、該成分Bおよび該成分Aを混合する。得られる混合物を、攪拌しつつ約40℃まで冷却する。上記成分CおよびDをこれに添加し、得られる混合物を、短期間に渡り再度均質化する。これを、攪拌しつつ室温まで冷却する。

【0073】

30

【表 27】

F21：フェースクレンジングローション；O/W型		
	%	成分
A	10.0	セテアリルエチルヘキサノエート
	10.0	カプリル酸/カプリン酸トリグリセライド
	1.5	シクロペンタシロキサン、シクロヘキサシロキサン
	2.0	PEG-40 水添蓖麻子油
B	3.5	カプリル酸/カプリン酸トリグリセライド、Na-アクリレートコポリマー
C	1.0	トコフェリルアセテート
	0.2	ビサボロール
	適量	保存剤
	適量	香料オイル
D	3.0	ポリクオータニウム(Polyquaternium)-44
	0.5	ココトリモニウム(Cocotrimonium)メトサルフェート
	0.5	セテアレス(Ceteareth)-25
	2.0	パンテノール、プロピレングリコール
	4.0	ペンチレングリコール
	0.1	EDTA二ナトリウム
	0.3	実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5
	61.4	蒸留水

10

20

【0074】

製造のための指針：

上記成分Aを溶解する。該成分Aと上記成分Bとを混合する。該併合した成分AおよびBに、上記成分Cを配合する。該併合した成分A、BおよびCに、上記成分Dを溶解し、かつ均質化する。攪拌を、更に15分間継続する。

【0075】

30

【表 28】

F22：ボディースプレー		
	%	成分
A	3.0	エチルヘキシルメトキシシンナメート
	2.0	ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル-ヘキシルベンゾエート
	1.0	ポリクォータニウム(Polyquaternium)-44
	3.0	ペンチレングリコール
	2.0	パンテノール、プロピレングリコール
	1.0	シクロペンタシロキサン、シクロヘキサシロキサン
	10.0	オクチルドデカノール
	0.5	PVP
	10.0	カプリル酸/カプリン酸トリグリセライド
	3.0	C ₁₂₋₁₅ アルキルベンゾエート
	3.0	グリセロール
	1.0	トコフェリルアセテート
	0.3	ビサボロール
	0.2	実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5
	60.0	アルコール

10

20

【0076】

製造のための指針：

上記成分Aの各原料を秤量し、次いで透明となるまでこれら成分を溶解する。

【0077】

【表 29】

F23：皮膚ケア用ゲル		
	%	成分
A	3.6	PEG-40 水添蓖麻子油
	15.0	アルコール
	0.1	ビサボロール
	0.5	トコフェリルアセテート
	適量	香料オイル
B	3.0	パンテノール
	0.6	カーボマー(Carbomer)
	4.0	ペンチレングリコール
	0.1	実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5
	72.3	蒸留水
C	0.8	トリエタノールアミン

30

40

【0078】

【表 3 0】

F24：アフターシェーブローション		
	%	成分
A	10.0	セテアリルエチルヘキサノエート
	5.0	トコフェリルアセテート
	1.0	ビサボロール
	0.1	香料オイル
	0.3	アクリレート/C ₁₀₋₃₀ アルキルアクリレートコポリマー(crosspolymer)
B	15.0	アルコール
	1.0	パンテノール
	3.0	グリセロール
	0.3	実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5
	4.0	ペンチレングリコール
	0.1	トリエタノールアミン
	60.2	蒸留水

10

【0079】

製造のための指針：

20

上記成分Aの各原料を混合する。これに、上記成分Bを溶解し、次いでこれを該成分Aに配合し、更に均質化する。

【0080】

【表 3 1】

F25：日焼け後ローション		
	%	成分
A	0.4	アクリレート/C ₁₀₋₃₀ アルキルアクリレートコポリマー(crosspolymer)
	15.0	セテアリルエチルヘキサノエート
	0.2	ビサボロール
	1.0	トコフェリルアセテート
	適量	香料オイル
B	1.0	パンテノール
	15.0	アルコール
	3.0	グリセロール
	0.3	実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5
	4.0	ペンチレングリコール
	59.9	蒸留水
C	0.2	トリエタノールアミン

30

40

【0081】

製造のための指針：

上記成分Aの原料を混合する。均質化しつつ、成分Bを成分Aと混合する。再度均質化しつつ、得られる混合物を、成分Cで中和する。

【0082】

【表 3 2】

F26：サンローション		
	%	成分
A	4.5	エチルヘキシルメトキシ桂皮酸
	2.0	ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル-ヘキシルベンゾエート
	3.0	オクトクリレン(Octocrylene)
	2.5	ジ-C12-13アルキルマレート
	0.5	トコフェリルアセテート
	4.0	ポリグリセリル-3-メチルグルコースジステアレート
B	3.5	セテアリルイソノナノエート
	1.0	VP/エイコセンコポリマー
	5.0	イソヘキサデカン
	2.5	ジ-C12-13アルキルマレート
	3.0	二酸化チタン、トリメトキシカプリリルシラン
C	5.0	グリセロール
	1.0	セテアリル硫酸ナトリウム
	0.5	ザンタンガム
	56.4	蒸留水
D	0.3	実施例1.5由来の、本発明の混合物No. 2、3または5
	4.0	ペンチレングリコール
	1.0	フェノキシエタノール、メチルパラベン、エチルパラベン、ブチルパラベン、プロピルパラベン、イソブチルパラベン
	0.3	ビスボロール

10

20

【0083】

製造のための指針：

上記成分AおよびBに従う各原料を、別々に約80℃に加熱する。均質化しつつ、成分Bと成分Aとを混合する。上記成分Cを約80℃に加熱し、これを、均質化しつつ、該併合された成分AおよびBと混合する。この全体を、攪拌しつつ約40℃まで冷却し、上記成分Dを添加し、再度均質化する。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
A 6 1 Q	19/10	(2006.01)	A 6 1 Q 19/10
A 6 1 Q	17/04	(2006.01)	A 6 1 Q 17/04
A 6 1 K	9/48	(2006.01)	A 6 1 K 9/48
A 6 1 K	47/10	(2006.01)	A 6 1 K 47/10
A 2 3 G	4/00	(2006.01)	A 2 3 G 3/30
A 2 3 L	1/226	(2006.01)	A 2 3 L 1/226 D

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100168631

弁理士 佐々木 康匡

(72)発明者 クラウス ゴルゲ

ドイツ連邦共和国 3 7 6 0 3 ホルツミンデン ヴァイシュドルンヴェーク 1 0

(72)発明者 フーベルト ロゲス

ドイツ連邦共和国 3 7 6 7 1 ヘクスター ヴェゼルブリック 9

(72)発明者 アルノルト マヒネク

ドイツ連邦共和国 3 7 6 0 3 ホルツミンデン エルザーブランドシュトレムヴェーク 1 7

(72)発明者 ウルリケ ジムヘン

ドイツ連邦共和国 3 7 6 0 3 ホルツミンデン コケンハンマー 6

(72)発明者 ホルシュト ズルブルク

ドイツ連邦共和国 3 7 6 0 3 ホルツミンデン マイエルンベルク 9

F ターム(参考) 4B014 GB13 GK05 GL03

4B047 LB08 LF09 LG06

4C076 AA11 AA17 AA53 AA54 BB01 BB31 CC18 DD37 DD37T DD38

FF12 FF15 FF52

4C083 AA112 AA122 AB172 AB242 AB272 AB312 AB472 AC012 AC072 AC092

AC102 AC111 AC112 AC121 AC122 AC132 AC182 AC302 AC342 AC352

AC422 AC532 AC542 AC552 AC642 AC692 AC782 AC812 AC862 AC902

AD042 AD092 AD132 AD172 AD202 AD222 AD272 AD352 AD412 AD432

AD531 AD532 AD662 BB41 CC03 CC04 CC19 CC23 CC33 CC41

DD08 DD14 DD15 DD22 DD23 DD27 DD33 DD41 EE06 EE07

EE18 EE34 KK01 KK03

4H059 BA13 BA14 BB13 BB45 BB55 DA09 EA36

【外国語明細書】

Mixture containing menthol

The present invention relates primarily to a novel mixture, which comprises or consists of, relative to the total weight of the mixture,

- racemic d,l-menthol and optionally additionally l-menthol, in a total amount from 72.0 through 85.0 wt.%,
- d,l-isomenthol in an amount from 7.5 through 20.0 wt.%,
- a first alkylene diol and optionally one or a plurality of further alkylene diols in a total amount from 7.0 through 11.0 wt.%,
- further ingredients in a total amount from 0 through 2.0 wt.%,

and is liquid at a pressure of 101325 Pa, also called "normal pressure" hereinafter, and a temperature of 20°C or higher.

The present invention further relates to products which (i) comprise a mixture according to the invention and further ingredients or (ii) are preparable by mixing or contacting a mixture according to the invention with further ingredients, wherein the further ingredients

- 2 -

of the product do not contain menthol and/or isomenthol and preferably do not contain an alkylene diol.

The invention further relates to a process for preparing a menthol-containing product, preferably a product according to the invention.

Another aspect of the present invention relates to the use of d,l-isomenthol mixed with a first alkylene diol and optionally one or a plurality of further alkylene diols as means for lowering the melting point of d,l-menthol, optionally in the presence of additional l-menthol, preferably to a temperature of 20°C or lower at a pressure of 101325 Pa, i.e. at normal pressure.

Further aspects of the present invention can be seen from the following description, the exemplary embodiments and the claims.

In particular owing to its excellent property of producing a refreshing sensation of coolness on the skin and mucosae, the flavoring material menthol is among the most important substances used for flavoring products, in particular dental hygiene products, chewing gums and refreshing sweets.

Menthol is mainly used in the enantiomerically pure l-form (l-menthol), depending on the desired use, but also as racemate (d,l-form; d,l-menthol). (Pure) l-menthol has a melting point of 42.5°C. The melting point of d,l-menthol is in the range from 34 through 36°C (Beilstein, Hdb. Org. Chem. 4th ed., 2nd Supplement Vol. VI, Springer Berlin 1944, p. 40; p. 49).

Both from l-menthol, and from d,l-menthol, by rapid cooling it is first possible to produce metastable modifications with lower melting points than those stated above. The (metastable) modifications are, however, transformed e.g. during storage or by thermal treatment, into more stable modifications with higher melting point (F.E. Wright, J. Amer. Chem. Soc. 1917 (39), 1515; M. Kuhnert-Brandstätter, R. Ulmer, L. Langhammer, Arch. Pharm 1974 (307), 497-503).

At ordinary storage temperatures, i.e. in particular at a temperature in the range from 0 through 30°C, l-menthol and d,l-menthol are in the form of crystalline solids.

- 3 -

In the processing of menthol, in particular of l-menthol and d,l-menthol, depending on the use it is often necessary to use menthol in liquid form, rather than in solid, crystalline form. The liquid state of aggregation advantageously permits simpler and more accurate dosing when adding menthol, in particular in the production of flavoring material preparations (e.g. flavor concentrates), and better incorporation into media or pastes that are to be flavored, for the production of flavored products.

For use in liquid form, up until now menthol has often first been melted and then supplied (in liquid form) at elevated temperature. However, this operation requires the use of special equipment and is particularly energy-consuming.

In the flavor materials processing industry there is therefore a need to provide menthol or menthol mixtures that can already be processed in the liquid state at an ambient temperature in the region of 20°C.

Various approaches for this have already been described in the prior art, but these sometimes have considerable drawbacks.

For example, the taking up of menthol in a suitable solvent, in order to obtain a solution that makes it possible to use menthol in liquid form at a desired processing temperature, is well known. However, a drawback of this procedure is that it requires relatively large amounts of solvent. On the one hand, the resultant dilution of menthol reduces its desired effect. On the other hand, in the production of flavoring material preparations (e.g. flavor concentrates) or during incorporation into media or pastes that are to be flavored for the production of flavored products (e.g. toothpastes and chewing gums), it leads to various problems. Thus, the use of quite large amounts of solvent for example sometimes leads to undesirable changes in the fluidity or the viscosity of certain products.

Thus, for example, addition of (only) 10 wt.% of 1,2-propylene glycol, a permitted solvent for food flavorings, to d,l-menthol produces a mixture that is in the form of a solid at normal pressure (101325 Pa) and at a temperature of below 25°C. In order to obtain a mixture that is already liquid at a temperature of 20°C at normal pressure, it is necessary to increase the amount of 1,2-propylene glycol considerably. This has the drawback, however, that the solvent reduces the sensory properties of menthol to an undesirable extent relative to the starting material, i.e. relative to pure menthol. Moreover, such a high proportion of solvent can lead to problems in the formulation of (finished) products.

- 4 -

Therefore in the flavor materials processing industry there is in particular a need for menthol-containing mixtures that are already liquid at a temperature of 20°C at normal pressure and whose sensory effect is not, or not substantially, reduced relative to pure menthol, in particular relative to pure l-menthol or d,l-menthol, wherein moreover the proportion of solvent, relative to the total weight of the mixture, is preferably in the region of 10 wt.% or less.

One possibility that is known from the prior art for lowering the melting point of menthol is to use a mixture of different menthol isomers.

For example, it can be seen from the melting diagram of d-menthol and l-menthol (see M. Kuhnert-Brandstätter, R. Ulmer, L. Langhammer, Arch. Pharm 1974 (307), 497-503) that the lowest melting point (eutectic point) that can be obtained by mixing d,l-menthol and l-menthol is approx. 30°C. In comparison, the melting temperature of the pure enantiomers is 42.5°C. The composition at the eutectic point corresponds to a mixture ratio of 68 wt.% l-menthol and 32 wt.% d-menthol, which in its turn corresponds to a mixture ratio of 64 wt.% of (racemic) d,l-menthol and 36 wt.% of (pure) l-menthol.

However, even by adding an amount of solvent of max. 10 wt.% of 1,2-propylene glycol to the composition at the eutectic point (see previous paragraph), according to our own investigations (see below, example 1.3, third mixture) the melting point can only be lowered to 23°C, but not to the desired range of $\leq 20^{\circ}\text{C}$.

Another approach is described in JP 2008-220048. It is reported there that by adding d-neomenthol to l-menthol it is possible to prevent l-menthol crystallizing out. For this, a proportion of d-neomenthol of about 4 wt.%, relative to the proportion by weight of l-menthol in the composition, is recommended. However, such a procedure has the drawback that the refreshing, cooling effect of menthol is perceptibly impaired by the pronounced earthy-musty note of neomenthol (cf. R. Emberger, R. Hopp, in Topics in Flavor Research, eds. R.G. Berger, S. Nitz, P. Schreier, H. Eichhorn, Marzling-Hangenharn 1985, p. 201-218). Therefore addition of d-neomenthol to l-menthol or d,l-menthol is undesirable from sensory considerations.

WO 2007115593 discloses a mixture of menthyl lactate, neomenthol and menthol as cooling or aromatizing agent with a solidification point below + 5°C, wherein the weight ratio of neomenthol to menthol is in the range from 1:1.25 through 1:2.5.

- 5 -

US 2004/018954 discloses a composition containing menthol and menthyl lactate, and use thereof as cooling and aromatizing agent. The composition contains menthol and menthyl lactate in a weight ratio in the range from 1:4 through 4:1, and the crystallization point is below an ambient temperature of 25°C.

The primary object to be achieved by the present invention is therefore to provide a menthol-containing mixture that is already in the liquid state at a temperature of 20°C at normal pressure, wherein the further ingredients of this mixture preferably do not, or at best barely, impair the sensory effect of methanol [*sic*]. More preferably, such a mixture should be provided in which the proportion of solvent does not have to be so high that the aforementioned problems occur.

Another object to be achieved by the present invention is to provide novel menthol-containing products and a method for preparing a novel menthol-containing product.

Further objects to be achieved in connection with the present invention can be seen from the following description, the accompanying examples and the patent claims.

The primary object to be achieved by the present invention is achieved with a mixture that is liquid at a pressure of 101325 Pa, i.e. at normal pressure, and a temperature of 20°C or higher, consisting of or comprising

- racemic d,l-menthol and optionally additionally l-menthol, in a total amount from 72.0 through 85.0 wt.%,
- d,l-isomenthol in an amount from 7.5 through 20.0 wt.%,
- a first alkylene diol and optionally one or a plurality of further alkylene diols in a total amount from 7.0 through 11.0 wt.%,
- further ingredients in a total amount from 0 through 2.0 wt.%,

wherein the percentages by weight are relative to the total weight of the mixture.

- 6 -

A mixture according to the invention accordingly comprises both d-menthol and l-menthol, wherein the amount of l-menthol is either an equimolar or an above-equimolar amount relative to the amount of d-menthol.

A mixture according to the invention is (at normal pressure) liquid at a temperature of 20°C or higher, i.e. both at a temperature of 20°C, and at a higher temperature. In particularly preferred embodiments of a mixture according to the invention (as described in the present text) sometimes even melting points of less than 20°C are attained. However, this was not to be expected, but rather was particularly surprising, as will be explained in greater detail hereunder.

Isomenthol admittedly has a more suitable profile for sensory purposes than d-neomenthol (see above), but it has melting points that are significantly higher than those of menthol. Thus, the melting temperature of d,l-isomenthol (as contained in a mixture according to the invention) is in the range from 52 through 53°C; the melting temperature of d-isomenthol is even 82.5°C (Beilstein, Hdb. Org. Chem. 4th ed., 2nd Supplement Vol. VI, Springer Berlin 1944, p. 51). Therefore it was unexpected that a mixture according to the invention (as described above) comprising 7.5 through 20 wt.% d,l-isomenthol is, at normal pressure, already liquid at a temperature of 20°C. In particular it was not to be expected that the addition of d,l-isomenthol can contribute to lowering the melting point of d,l-menthol and optionally additionally l-menthol-containing mixture to the required extent. For as we established in comparative tests, a mixture of 50 wt.% d,l-menthol and 50 wt.% d,l-isomenthol (without additional solvent) has a melting temperature of 36.5°C. For a mixture of 80 wt.% d,l-menthol and 20 wt.% d,l-isomenthol (without additional solvent), a melting temperature of 34.5°C was found at normal pressure. The melting temperatures of mixtures of 25 through 50 wt.% l-menthol, 65 through 40 wt.% d,l-menthol and 10 wt.% d,l-isomenthol were, according to our own investigations, also in the range from 33 through 34°C.

It was particularly surprising that the melting point of a mixture containing d,l-menthol and optionally additionally l-menthol could be reduced by adding 7.5 through 20 wt.% d,l-isomenthol and in addition 7.0 through 11 wt.% alkylene diol, so that a mixture (according to the invention) is obtained which, at normal pressure (101325 Pa), is already liquid at a temperature of 20°C. This is surprising since, for example, addition of 10 wt.% of 1,2-propylene glycol to d,l-menthol only leads to a melting point depression of max. 10°C and an addition of 10 wt.% of 1,2-propylene glycol to a eutectic mixture of d,l-menthol and l-

- 7 -

menthol only leads to a melting point depression of max. 7°C (cf. examples 1.2 and 1.3 given below).

For the mixtures according to the invention (as described in the present text), the melting point is advantageously lowered by about 15°C or more relative to mixtures of l-menthol (and optionally d,l-menthol) and propylene glycol without additional d,l-isomenthol.

For the purposes of the present invention it is particularly preferable for the amount of d,l-isomenthol relative to the total amount of d,l-menthol and optionally l-menthol to be 5 through 25 wt.%, more preferably 10 through 20 wt.%. In combination with 7.5 through 10 wt.% of alkylene diol, e.g. 1,2-propylene glycol, advantageously a mixture according to the invention is obtained whose melting point is even below 20°C.

For the purposes of the present invention, a mixture according to the invention is particularly preferred wherein the one alkylene diol or one, a plurality of or all of the alkylene diols are selected from the group consisting of alkylene glycols with 2 through 6 carbon atoms.

Particularly preferably, the or one, a plurality of or all of the alkylene diols are selected from the group consisting of ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,3-propylene glycol, 1,2-butyleneglycol, 1,4-butyleneglycol and 1,2-hexyleneglycol.

Generally it is preferable if the or one, a plurality of or all of the alkylene diols in the mixture according to the invention are selected from the group consisting of ethylene glycol, propylene glycol and hexylene glycol.

If a mixture according to the invention comprises, along with d,l-menthol, additionally l-menthol, it is particularly preferable if the weight ratio of d,l-menthol to l-menthol is greater than 1:4, preferably greater than 1:2.

According to an particularly preferred aspect of the present invention the proportion by weight of l-menthol, relative to the total weight of d,l-menthol and l-menthol in the mixture, in a mixture according to the invention, is preferably in the range from 0 through 80 wt.%, particularly preferably in the range from 0 through 60 wt.%. More preferably the proportion of l-menthol in a mixture according to the invention, relative to the total weight of the mixture, is in the range from 0 through 51 wt.%.

- 8 -

According to another aspect in connection with the present invention, a mixture is provided, consisting of or comprising a total amount of (racemic) d,l-menthol and optionally additionally (pure) l-menthol in the range from 61 through 89 wt.%, preferably in the range from 71 through 84 wt.%, an amount of d,l-isomenthol in the range from 4 through 24 wt.%, preferably in the range from 6 through 24 wt.%, and a total amount of a first alkylene diol (e.g. 1,2-propylene glycol) and optionally one or a plurality of further alkylene diols in the range from 6 through 19 wt.%, preferably an amount of 1,2-propylene glycol in the range from 6 through 11 wt.%. For preferred embodiments of such a mixture, the foregoing applies correspondingly.

For the purposes of the present invention, a mixture according to the invention (as described above) is particularly suitable that consists of or comprises

- racemic d,l-menthol in an amount from 72.0 through 85.0 wt.%,
- d,l-isomenthol in an amount from 7.5 through 20.0 wt.%,
- 1,2-propylene glycol in an amount from 7.0 through 11.0 wt.%,
- further ingredients in a total amount from 0 through 2.0 wt.%,

wherein the percentages by weight are relative to the total weight of the mixture. Said mixture preferably does not comprise any additional (pure) l-menthol along with d,l-menthol.

Another preferred embodiment of the present invention relates to a mixture according to the invention, consisting of or comprising

- racemic d,l-menthol in an amount from 48 through 57 wt.%,
- additionally l-menthol in an amount from 21.0 through 32.0 wt.%,
- d,l-isomenthol in an amount from 8.0 through 14.0 wt.%,
- 1,2-propylene glycol in an amount from 7.0 through 11.0 wt.%,
- further ingredients in a total amount from 0 through 2.0 wt.%,

wherein the percentages by weight are relative to the total weight of the mixture.

According to a preferred embodiment of the present invention a mixture according to the invention does not comprise any further ingredients (0 wt.%), i.e. according to this aspect of the present invention a mixture according to the invention preferably consists of racemic d,l-menthol and optionally additionally pure l-menthol in the aforementioned amount, d,l-isomenthol in the aforementioned amount and one or a plurality of alkylene diols in the aforementioned amount.

The mixtures according to the invention advantageously permit an easily manageable and precise metering in the production of flavoring material preparations, in particular flavor concentrates, and moreover offer better handling during incorporation into media and pastes that are to be flavored. Another advantage of mixtures according to the invention is that these only comprise 11 wt.% or less of alkylene diol, since solvents in larger amounts, as described above, can lead to problems with certain media and pastes or in the formulation of (finished) products.

As shown in comparative tests, another advantage of mixtures according to the invention is that they impart an overall sensory impression that is comparable to pure d,l-menthol.

Accordingly, the mixtures according to the invention are advantageously particularly suitable as an ingredient of flavoring material preparations or as an ingredient of products that are to be flavored. The mixtures according to the invention are suitable in particular for use in flavoring material preparations, in cosmetic preparations and preparations used for nutrition and/or pleasure, in particular those that conventionally contain (crystalline) menthol.

Another aspect of the present invention accordingly relates to a product,

- (i) comprising a mixture according to the invention and further ingredients or
- (ii) is preparable by mixing or contacting a mixture according to the invention with further ingredients,

wherein the further ingredients of the product do not contain menthol and/or isomenthol and preferably do not contain an alkylene diol.

- 10 -

Preferably the product is selected from the group consisting of flavoring material preparations, cosmetic preparations, preparations used for nutrition and/or pleasure (e.g. tobacco products), preferably preparations ready for consumption or use, in particular beverages and chewable foodstuffs, in particular chewing gums and chewable sweets (e.g. refreshing sweets), oral hygiene products and dental hygiene products, in particular toothpaste and dental-hygiene chewing gums, perfumes (mixtures of odoriferous substances), pharmaceutical and dermatological products, encapsulated menthol-containing preparations, household products.

In pharmaceutical and dermatological products and cosmetic preparations, a mixture according to the invention preferably acts as a penetration enhancer. A penetration enhancer is a substance that improves the entry of an active substance into or passage of an active substance through the skin barrier or portions of the skin barrier, in particular the stratum corneum.

Accordingly, a product according to the invention is, according to a first aspect, preferably a flavoring material preparation, which apart from the mixture according to the invention, comprises, as one or a plurality of further ingredients, one or a plurality of further flavoring materials.

A flavoring material preparation according to the invention is preferably a flavoring material preparation that is used for flavoring oral hygiene products, dental hygiene products and chewing gums.

According to another aspect of the present invention, a product according to the invention, as described above, is preferably a cosmetic preparation, a preparation used for nutrition and/or pleasure. Such a product according to the invention can also contain a flavoring material preparation (according to the invention), which in its turn comprises the mixture according to the invention (as described above). Said product is preferably an oral hygiene product, a dental hygiene product or a chewing gum.

Particularly preferably, a flavoring material preparation (according to the invention) described above has a eucalyptus, a peppermint, a spearmint, a cinnamon, a wintergreen and/or a citrus flavor note.

- 11 -

Flavoring materials (e.g. in a flavoring material preparation according to the invention (as described above)) that can be combined advantageously with a mixture according to the invention are mentioned below:

Flavoring materials that are suitable for use are basically natural raw materials such as extracts and essential oils obtained from plants, or fractions obtained therefrom and substances isolated therefrom, as well as individual flavoring materials obtained synthetically or biotechnologically.

Preferred natural raw materials are selected from the group consisting of: peppermint oils, spearmint oils, *Mentha-arvensis* oils, anise oils, clove oils, citrus oils, cinnamon bark oils, wintergreen oils, cassia oils, davana oils, spruce needle oils, eucalyptus oils, fennel oils, galbanum oils, ginger oils, chamomile oils, caraway oils, rose oils, geranium oils, sage oils, yarrow oils, star anise oils, thyme oils, juniper berry oils, rosemary oils, angelica root oils, and the fractions of these oils.

Preferred individual compounds, which can be used as further flavoring material or further flavoring materials with a mixture according to the invention, are preferably selected from the group consisting of: anethole, menthone, isomenthone, menthyl acetate, menthofuran, menthyl methyl ether, mint-lactone, eucalyptol, limonene, eugenol, pinene, sabinene hydrate, 3-octanol, carvone, gamma-octalactone, gamma-nonolactone, germacrene-D, viridiflorol, 1,3E,5Z-undecatriene, isopulegol, piperitone, 2-butanone, ethyl formate, 3-octyl acetate, isoamylisovalerate, hexanol, hexanal, cis-3-hexenol, linalool, alpha-terpineol, cis and trans carvyl acetate, p-cymene, thymol, 4,8-dimethyl-3,7-nonadien-2-one, damascenone, damascone, rose oxide, dimethylsulphide, fenchol, acetaldehyde-diethylacetal, cis-4-heptenal, isobutyraldehyde, isovaleraldehyde, cis-jasmone, anisaldehyde, methylsalicylate, myrtenyl acetate, 8-ocimenyl acetate, 2-phenylethyl alcohol, 2-phenylethylisobutyrate, 2-phenylethylisovalerate, cinnamaldehyde, geraniol, nerol. In the case of chiral compounds, the aforementioned flavoring materials can be in the form of racemate, as individual enantiomer or as enantiomer-enriched mixtures.

Additional flavoring materials that are preferably to be used are 1,8-cineol (eucalyptol), menthone, carvone, cinnamaldehyde and/or methylsalicylate.

Naturally, the aforementioned flavoring materials can be used in the form of mixtures of flavorings. Therefore a flavoring material preparation (according to the invention) is preferred that comprises, as further ingredient(s)

- 12 -

- eucalyptus flavorings, containing eucalyptol; and/or
- peppermint flavorings, containing menthone; and/or
- spearmint flavorings, containing carvone; and/or
- cinnamon flavorings, containing cinnamaldehyde; and/or
- wintergreen flavorings, containing methylsalicylate.

In some cases products according to the invention, in particular flavoring material preparations are preferred that additionally contain flavoring materials that have a sharp taste or produce a sensation of warmth or heat on the skin and mucosae or a tingling or prickling sensation in the oral and pharyngeal cavity, e.g. paprika powder, chilli-pepper powder, extracts of paprika, extracts of pepper, extracts of chilli-pepper, extracts of ginger root, extracts of paradise seeds (*Aframomum melegueta*), extracts of paracress (jambul oleoresin; *Spilanthes acmella*, or *Spilanthes oleracea*), extracts of Japanese pepper (*Xanthoxylum piperitum*), extracts of *Kaempferia galanga*, extracts of *Alpinia galanga*, extracts of water pepper (*Polygonium hydropiper*), capsaicin, dihydrocapsaicin, gingerol, paradol, shogaol, piperine, saanshool-I, saanshool-II, sanshoamide, spilanthol, carboxylic acid-N-vanillyl amides, in particular nonanoic acid-N-vanillyl amide, 2-nonenoic acid amides, in particular 2-nonenoic acid-N-isobutyl amide, 2-nonenoic acid-N-4-hydroxy-3-methoxyphenyl amide, alkyl ethers of 4-hydroxy-3-methoxybenzyl alcohol, in particular 4-hydroxy-3-methoxybenzyl-n-butyl ether, alkyl ethers of 3-hydroxy-4-methoxybenzyl alcohol, alkyl ethers of 3,4-dimethoxybenzyl alcohol, alkyl ethers of 3-ethoxy-4-hydroxybenzyl alcohol, alkyl ethers of 3,4-methylene dioxybenzyl alcohol, acetals of vanillin, acetals of ethylvanillin, acetals of isovanillin, (4-hydroxy-3-methoxyphenyl)acetic acid amides, in particular (4-hydroxy-3-methoxyphenyl)acetic acid-N-n-octyl amide, allyl isothiocyanate, nicotinaldehyde, methylnicotinate, propylnicotinate, 2-butoxyethylnicotinate, benzylnicotinate, 1-acetoxychavicol.

Furthermore, mixtures according to the invention (as described above) can be combined excellently with substances that produce a physiological cooling effect on the skin and/or mucosae.

Accordingly, a product according to the invention preferably additionally contains one or a plurality of (further) substances with a physiological cooling effect. Said further substance or substances with a physiological cooling effect are preferably selected from the group consisting of: menthyl ether (e.g. (l-menthoxy)-1,2-propanediol, (l-menthoxy)-2-methyl-

- 13 -

1,2-propanediol, l-menthyl-methyl ether), menthyl esters (e.g. menthyl formate, menthyl acetate, menthyl isobutyrate, menthyl lactates, preferably L-menthyl lactate, L-menthyl-L-lactate, L-menthyl-D-lactate, menthyl-(2-methoxy)acetate, menthyl-(2-methoxyethoxy)acetate, menthyl pyroglutamate), menthyl carbonates (e.g. menthyl alkyl carbonates, menthyl propylene glycol carbonate, menthyl ethylene glycol carbonate, menthyl glycerol carbonate or mixtures thereof), the semi-esters of menthols with a dicarboxylic acid or derivatives thereof (e.g. mono-menthyl succinate, mono-menthyl glutarate, mono-menthyl malonate, O-menthyl succinic acid ester-N,N-(dimethyl)amide, O-menthyl succinic acid ester amide), menthane-carboxylic acid amides (e.g. menthane-carboxylic acid-N-ethyl amide [WS-3], menthane-carboxylic acid-N-(4-methoxyphenyl)-amide [WS-12], N^o-(menthane-carbonyl)glycine ethyl ester [WS-5], menthane-carboxylic acid-N-(4-cyanophenyl)amide, menthane-carboxylic acid-N-(alkoxyalkyl)amides), menthone and menthone derivatives (e.g. menthone ketals such as L-menthone glycerolketal), 2,3-dimethyl-2-(2-propyl)-butanoic acid derivatives (e.g. 2,3-dimethyl-2-(2-propyl)-butanoic acid-N-methyl amide [WS-23]), isopulegol or esters thereof (l-(-)-isopulegol, l-(-)-isopulegol acetate), menthane derivatives (e.g. p-menthane-3,8-diol), cubebol or synthetic or natural mixtures containing cubebol, pyrrolidone derivatives of cycloalkyldione derivatives (e.g. 3-methyl-2-(1-pyrrolidinyl)-2-cyclopenten-1-one) or tetrahydropyrimidin-2-ones (e.g. icilin or related compounds, as described in WO 2004/026840), N-(4-cyanomethylphenyl)-p-menthane-carboxamide, N-(2-(pyridin-2-yl)ethyl)-3-p-menthane-carboxamide, acetic acid-2-(methylamino)-2-oxo-, 5-methyl-2-(1-methylethyl)cyclohexyl ester, acetic acid-2-(ethylamino)-2-oxo-, 5-methyl-2-(1-methylethyl)cyclohexyl ester. Substances with a cooling effect based on a menthol skeleton structure are preferable, in particular derivatives of l-menthol.

It is preferable to use one or a plurality of further substances with a physiological cooling effect, which although producing a physiological cooling effect, do not simultaneously produce any or any important gustatory effect. Preferred substances with a physiological cooling effect are therefore selected from the group consisting of: menthyl ether (e.g. (l-menthoxy)-1,2-propanediol, (l-menthoxy)-2-methyl-1,2-propanediol), more-polar menthyl esters (e.g. menthyl lactates, L-menthyl-L-lactate, L-menthyl-D-lactate, menthyl-(2-methoxy)acetate, menthyl-(2-methoxyethoxy)acetate, menthyl pyroglutamates), menthyl carbonates (e.g. menthyl propylene glycol carbonate, menthyl ethylene glycol carbonate, menthyl glycerol carbonate), the semi-esters of menthols with a dicarboxylic acid or derivatives thereof (e.g. mono-menthyl succinate, mono-menthyl glutarate, mono-menthyl malonate, O-menthyl succinic acid ester-N,N-(dimethyl)amide, O-menthyl succinic acid

ester amide), menthane-carboxylic acid amides not according to the invention (e.g. menthane-carboxylic acid-N-ethyl amide [WS-3], menthane-carboxylic acid-N-(4-methoxyphenyl)-amide [WS-12], N^a-(menthane-carbonyl)glycine ethyl ester [WS-5], menthane-carboxylic acid-N-(4-cyanophenyl)amide, menthane-carboxylic acid-N-(alkoxyalkyl)amides), menthone derivatives (e.g. L-menthone glycerolketal), 2,3-dimethyl-2-(2-propyl)-butanoic acid derivatives (e.g. 2,3-dimethyl-2-(2-propyl)-butanoic acid-N-methyl amide), pyrrolidone derivatives of cycloalkyldione derivatives (e.g. 3-methyl-2-(1-pyrrolidinyl)-2-cyclopenten-1-one), 2,2,2-trialkylacetic acid amides (e.g. 2,2-diisopropylpropionic acid methyl amides) or tetrahydropyrimidin-2-ones (e.g. icilin, icilin derivatives or related compounds, which are described in WO 2004/026840).

Substances and excipients that a product according to the invention can (additionally) contain are for example:

Preservatives, preferably those mentioned in US 2006/0089413, abrasives, anti-acne agents and agents for reducing sebum, preferably those mentioned in WO 2008/046791, agents against skin ageing, preferably those mentioned in WO 2005/123101, antibacterial agents, anticellulitis agents, antidandruff agents, preferably those mentioned in WO 2008/046795, anti-inflammatory agents, agents preventing irritation, anti-irritants (anti-inflammatory agents, irritation-inhibiting agents and agents preventing irritation), preferably those mentioned in WO 2007/042472 and US 2006/0089413, antimicrobial agents, preferably those mentioned in WO 2005/123101, antioxidants, preferably those mentioned in WO 2005/123101, astringents, antiseptics, antistatic agents, binders, buffers, carriers, preferably those mentioned in WO 2005/123101, chelating agents, preferably those mentioned in WO 2005/123101, cell stimulants, cleansing agents, care agents, depilatory agents, surface active substances, deodorants and antiperspirants, preferably those mentioned in WO 2005/123101, plasticizers, emulsifiers, preferably those mentioned in WO 2005/123101, enzymes, essential oils, preferably those mentioned in US 2008/0070825, insect repellents, preferably those mentioned in WO 2005/123101, fibers, film-forming agents, fixatives, foaming agents, foam stabilizers, antifoaming agents, foam boosters, fungicides, gelling agents and gel-forming agents, preferably those mentioned in WO 2005/123101, hair care agents, hair shaping agents, hair-straightening agents, moisture regulators (hydrating agents, moisturizers and/or humectants), preferably those mentioned in WO 2005/123101, osmolytes, preferably those mentioned in WO 2005/123101, compatible solutes, preferably those mentioned in WO 01/76572 and WO 02/15686, bleaching agents, strengthening agents, stain removers,

- 15 -

optical brighteners, impregnating agents, dirt-repelling agents, agents reducing friction, lubricants, moisturizing creams, ointments, opacifiers, plasticizers, covering agents, polishes, gloss agents, polymers, preferably those mentioned in WO 2008/046676, powders, proteins and protein hydrolysates, preferably those mentioned in WO 2005/123101 and WO 2008/046676, refatting agents, abrading agents, skin calmatives, skin cleansing agents, skin care agents, skin healing agents (skin repair agents), preferably containing cholesterol and/or fatty acids and/or ceramides and/or pseudoceramides, and preferably those mentioned in WO 2006/053912, skin lightening agents, preferably those mentioned in WO 2007/110415, skin protectants, skin softening agents, skin cooling agents, preferably those mentioned in WO 2005/123101, skin warming agents, preferably those mentioned in WO 2005/123101, stabilizers, UV-absorbing agents and UV filters, preferably those mentioned in WO 2005/123101, benzylidene-beta-dicarbonyl compounds, preferably those mentioned in WO 2005/107692, alpha-benzoylcinnamic acid nitriles, preferably those mentioned in WO 2006/015954, AhR receptor antagonists, preferably those mentioned in WO 2007/128723 and WO 2007/060256, detergents, fabric softeners, suspending agents, skin tanning agents, preferably those mentioned in WO 2006/045760, thickeners, vitamins, preferably those mentioned in WO 2005/123101, oils, waxes and fats, preferably those mentioned in WO 2005/123101, phospholipids, preferably those mentioned in WO 2005/123101, fatty acids (saturated fatty acids, mono- or polyunsaturated fatty acids, α -hydroxy acids, polyhydroxyfatty acids), preferably those mentioned in WO 2005/123101, liquefiers, dyes and color-protecting agents and pigments, preferably those mentioned in WO 2005/123101, anticorrosive agents, flavorings and flavoring substances and odoriferous substances, preferably those listed in S. Arctander, *Perfume and Flavor Chemicals*, self-published, Montclair, N.J., 1969 and Surburg, Panten, *Common Fragrance and Flavor Materials*, 5th edition, Wiley-VCH, Weinheim 2006, in particular those explicitly mentioned in US 2008/0070825, alcohols and polyols, preferably those mentioned in WO 2005/123101, surfactants, preferably those mentioned in WO 2005/123101, animal extracts, yeast extracts, extracts of algae or microalgae, electrolytes, liquefiers, organic solvents, preferably those mentioned in WO 2005/123101, or silicones and silicone derivatives, preferably those mentioned in WO 2008/046676.

Products according to the invention that can be taken orally are also advantageous, e.g. in the form of tablets (e.g. film-coated tablets), sugar-coated tablets, capsules (e.g. gelatin capsules), granules, juices, solutions, emulsions, micro-emulsions, sprays or products

- 16 -

consumable orally in other forms or in the form of foodstuffs, which together with other appropriate active substances contained therein bring about "beauty from inside".

Furthermore, the mixtures according to the invention or the products described above, in particular flavoring material preparations, can be in encapsulated form, wherein they are preferably encapsulated with a solid shell material, which is preferably selected from starch, degraded or chemically or physically modified starch (in particular dextrans and maltodextrins), gelatins, gum arabic, agar-agar, ghatti gum, gellan gum, modified and unmodified celluloses, pullulan, curdlan, carrageenans, alginic acid, alginates, pectin, inulin, xanthan gum and mixtures of two or a plurality of the aforementioned substances.

Preferably the solid shell material is selected from gelatin (porcine, bovine, chicken and/or fish gelatins and mixtures thereof are advantageous, preferably comprising at least one gelatin with a Bloom value greater than or equal to 200, preferably with a Bloom value greater than or equal to 240), maltodextrin (preferably obtained from maize, wheat, tapioca or potato; preferred maltodextrins have a DE value from 10 through 20), modified cellulose (e.g. cellulose ethers), alginates (e.g. Na-alginate), carrageenan (beta, iota, lambda and/or kappa carrageenan), gum arabic, curdlan and/or agar-agar. Gelatin is preferably used in particular owing to its good availability in different Bloom values. Seamless gelatin or alginate capsules, the shell of which dissolves very quickly in the mouth or disintegrates on chewing, are particularly preferred, particularly for oral use. They can be produced as described for example in EP 0 389 700, US 4,251,195, US 6,214,376, WO 03/055587 or WO 2004/050069.

As mentioned above, according to one aspect of the present invention, a product according to the invention is preferably a cosmetic preparation. A cosmetic preparation that is preferred according to the invention is a dermatological preparation, which (apart from the mixture according to the invention that it contains) has the usual composition and preferably serves for cosmetic, in particular dermatological light protection, for the treatment, care and cleaning of the skin and/or of the hair or as make-up product in decorative cosmetics. Correspondingly, such preparations can, depending on their structure, be used for example as skin protective cream, day cream or night cream, eye cream, sunscreen or after-sun lotion, nourishing cream, care mask, gel-pads, face lotion, moist care and cleaning wipes, cleansing milk, cleansing soap, foam or shower gel, deodorants, antiperspirants, hair shampoos, hair care agents, hair conditioners, hair colorings, hair styling agents and preferably as emulsion, lotion, milk, fluid, cream,

- 17 -

aqueous-dispersion gel, balm, spray, alcoholic or aqueous-alcoholic solution, foam, powder, liquid soap, soap bar, shampoo, roll-on, stick or make-up. In hair treatment agents, use is preferably directed towards the scalp.

For use, the cosmetic preparations according to the invention are applied in sufficient amount, in the usual manner for cosmetics, on the skin and/or the hair.

Correspondingly, cosmetic preparations according to the invention can, depending on their structure, preferably be used as skin care agents, e.g. skin protective cream, day cream or night cream, sunscreen agents, after-sun preparations (e.g. after-sun lotion), care mask, gel-pads, face lotion, moist care and/or impregnating solution, e.g. for cosmetic wipes, cleaning wipes, cleansing soap, foam or shower gel, liquid soap, soap bar, shampoo (e.g. 2-in-1 shampoo, anti-dandruff shampoo, baby shampoo, shampoo for dry scalp, shampoo concentrate), hair care agents, hair conditioners, hair colorings, hair rinse, hair styling agents (e.g. hair gel), deodorants, antiperspirants (e.g. roll-on or stick), shaving preparations (e.g. aftershave balm, pre-shave or aftershave lotion) or as make-up remover.

A cosmetic preparation according to the invention is in the form of an emulsion, lotion, fluid, cream, micro-emulsion, gel (e.g. aqueous or aqueous-dispersion gel), balsam, pump spray, alcoholic or aqueous-alcoholic solution.

Another aspect of the present invention relates to a process for producing a menthol-containing product, preferably a product according to the invention (as described above), comprising the following steps:

- providing or preparing a mixture according to the invention (as described above),
- mixing or contacting the mixture with further ingredients,

wherein the further ingredients do not contain menthol and/or isomenthol and preferably do not contain an alkylene diol.

For preferred embodiments of a mixture (according to the invention), the foregoing applies correspondingly. In addition, the foregoing remarks in connection with further

- 18 -

ingredients contained in products according to the invention apply correspondingly to the further ingredients.

A method as described above, wherein the mixing or contacting of the mixture with the further ingredients takes place at a temperature that is higher than the melting point of the mixture, but is lower than 25°C, and preferably is lower than 23°C, is preferred according to the invention.

A method is further preferred for production of a mixture that is liquid at a pressure of 101325 Pa, i.e. at normal pressure, and a temperature of 20°C or higher and comprises racemic d,l-menthol and optionally additional l-menthol, in a total amount from 72.0 through 85.0 wt.% relative to the total weight of the mixture, preferably for production of a mixture according to the invention (as described above),

with the following steps:

- providing or preparing racemic d,l-menthol and optionally additional l-menthol in a total amount from 72.0 through 85.0 parts by weight,
- mixing the racemic d,l-menthol and optionally the additional l-menthol with:
- d,l-isomenthol in an amount from 7.5 through 20.0 parts by weight,
- a first alkylene diol and optionally one or a plurality of further alkylene diols in a total amount from 7.0 through 11.0 parts by weight,
- further ingredients in a total amount from 0 through 2.0 parts by weight,

wherein the parts by weight are relative to the total weight of the mixture,

wherein the proportions are adjusted so that the resulting mixture is liquid at a pressure of 101325 Pa and a temperature of 20°C or higher.

Particularly preferably, the foregoing concerning the alkylene diol or diols used, and the amounts preferably to be used, applies correspondingly.

Accordingly, a method according to the invention (as described above) is particularly preferred, wherein the first alkylene diol or one, a plurality of or all of the alkylene diols are selected from the group consisting of alkylene glycols with 2 through 6 carbon atoms.

- 19 -

Particularly preferably, the or one, a plurality of or all of the alkylene diols is/are selected from the group consisting of ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,3-propylene glycol, 1,2-butylene glycol, 1,4-butylene glycol and 1,2-hexylene glycol.

A method according to the invention (as described above) is generally preferred, wherein the, one, a plurality of or all of the alkylene diols are selected from the group consisting of ethylene glycol, propylene glycol and hexylene glycol.

A method according to the invention, as described above, is particularly preferred, wherein the weight ratio of d,l-menthol to l-menthol is greater than 1:4, preferably greater than 1:2. Moreover, the above statement concerning the ratio of d,l-menthol to l-menthol applies correspondingly.

Another aspect of the present invention relates to the use of d,l-isomenthol mixed with a first alkylene diol and optionally one or a plurality of further alkylene diols as a means for lowering the melting point of d,l-menthol, optionally in the presence of additional l-menthol, preferably to a temperature of 20°C or lower at a pressure of 10¹³25 Pa.

In pharmaceutical products, a mixture according to the invention acts for example as a penetration enhancer. Another aspect of the present invention therefore relates to the use of a mixture according to the invention as a penetration enhancer.

The invention is explained in more detail below on the basis of examples. Unless stated otherwise, all amounts are based on weight.

Examples:

1. Preparation of mixtures according to the invention and comparative mixtures and determination of the melting points

1.1 General procedure:

Preparation of the mixtures according to the invention or the comparative mixtures:

The desired amounts of d,l-menthol, l-menthol and d,l-isomenthol (see below, 1.2 – 1.6) are melted, put together and (while they are still in the liquid state), 1,2-propylene glycol is added.

All the following amounts are to be understood as percentages by weight, relative to the total weight of the respective mixture.

Sample preparation for determination of melting points:

After the mixture has cooled to room temperature, it is seeded with a small amount of d,l-menthol crystals and optionally the mixture is cooled until noticeable crystallization begins. Then the mixture is stored for 24h at 5°C in a refrigerator.

In each case approx. 1g is taken from the mixtures as sample and placed in a round 10-g sample vessel with diameter of 1.5 cm. The sample vessels are then placed in a water bath heated to 15°C, in such a way that the sample amount is below the water level.

Determination of the melting points:

Over a period of 10 min, the temperature of the water bath is increased in a first step by 0.5°C and is then held at this temperature for 30 min. Then the temperature of the water bath is increased in further steps in corresponding intervals by in each case 0.5°C. The melting point of the mixture or of the sample was defined as the temperature at which crystal residues could no longer be seen in the sample.

The following mixtures were prepared (as described above), wherein the stated melting points were measured (as described above):

1.2 Mixtures of d,l-menthol and 1,2-propylene glycol (comparative mixtures)

d,l-menthol	1,2-propylene glycol	m.p. [°C]
95	5	28
92.5	7.5	27.5
90	10	25

1.3 Mixtures of d,l-menthol, l-menthol and 1,2-propylene glycol (comparative mixtures)

d,l-menthol	l-menthol	1,2-propylene glycol	m.p. [°C]
60.8	34.2	5	27.5
59.2	33.3	7.5	24.5
57.6	32.4	10	23

1.4 Mixtures of d,l-menthol, l-menthol and d,l-isomenthol (comparative mixtures)

l-menthol	d,l-menthol	d,l-isomenthol	m.p. [°C]
0	50	50	36.5
0	80	20	34.5
25	60	15	33
35	55	10	33.5
50	42	8	34

1.5 Mixtures of d,l-menthol, d,l-isomenthol and 1,2-propylene glycol (mixtures according to the invention No. 2, 3 and 5, comparative mixtures No. 1, 4 and 6-9)

Mixture No.	d,l-menthol	d,l-isomenthol	1,2-propylene glycol	m.p. [°C]
1	85.5	4.5	10	22.5

- 22 -

2	81	9	10	18.5
3	83.25	9.25	7.5	19.5
4	85.5	9.5	5	23
5	72	18	10	19.5
6	76	19	5	26
7	67.5	22.5	10	22
8	63	27	10	22.5
9	58.5	31.5	10	23

1.6 Mixtures of l-menthol, d,l-menthol, d,l-isomenthol and 1,2-propylene glycol

l-menthol	d,l-menthol	d,l-isomenthol	1,2-propylene glycol	m.p. [°C]
23	55	12	10	20
30	50	10	10	20

2. Organoleptic assessment of mixtures according to the invention

2.1 Direct comparison of a mixture according to the invention versus d,l-menthol (comparative sample)

The following were incorporated, at a concentration of 0.05%, in a sugar paste (fondant):

- (1.) d,l-menthol (comparative sample) or
- (2.) a mixture according to the invention, consisting of 81 wt.% d,l-menthol, 9 wt.% d,l-isomenthol and 10 wt.% of 1,2-propylene glycol (example 1.5, No. 2).

Tasting of the sugar pastes by a trained panel resulted in a very similar assessment for both samples: typical, menthol-like, fresh. Moreover, advantageously, no disturbing notes

- 23 -

or reduced refreshing effect were found for the sugar sample containing the mixture according to the invention.

2.2 Comparison of a mixture according to the invention versus d,l-menthol (comparative sample) in a flavored finished product

In each case 0.5 wt.% of a standard toothpaste flavor (Optamint® FLO10529AA, Symrise AG, Holzminden) and

- (1.) 0.5 wt.% d,l-menthol or
- (2.) 0.5 wt.% of a mixture according to the invention, consisting of 81 wt.% d,l-menthol, 9 wt.% d,l-isomenthol and 10 wt.% of 1,2-propylene glycol (example 1.5, No. 2),

were incorporated in a standard silica toothpaste mixture with a saccharin content of 0.2 wt.%. The toothpastes were tested in practical conditions by a trained panel. The result of the assessment was, for both samples: comparable, clean, menthol-like, strong and fresh.

- 24 -

3. Formulation examples F1 - F14:

F1: Gel toothpaste

	I (%)	II (%)	III (%)
Na-carboxymethylcellulose	0.40	0.40	0.40
Sorbitol 70%, in water	72.00	72.00	72.00
Polyethylene glycol (PEG) 1500	3.00	3.00	3.00
Na-saccharin	0.07	0.07	0.07
Na-fluoride	0.24	0.24	0.24
p-Hydroxybenzoic acid (PHB)-ethyl ester	0.15	0.15	0.15
Peppermint oil flavor	0.90	0.56	0.30
Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5	0.125	0.50	0.90
Silica abrasive	11.00	11.00	11.00
Silica thickener	6.00	6.00	6.00
Sodium dodecylsulphate (SDS)	1.40	1.40	1.40
Distilled water	To 100.00	To 100.00	To 100.00

- 25 -

F2: Toothpaste against plaque

	I (%)	II (%)	III (%)
Na-carboxymethylcellulose	1.00	1.00	1.00
Glycerol	12.50	12.50	12.50
Sorbitol 70%, in water	29.00	29.00	29.00
Na-saccharin	0.20	0.20	0.20
Na-fluoride	0.22	0.22	0.22
Azacycloheptane-2,2-diphosphoric acid, disodium salt	1.00	1.00	1.00
Bromochlorophene	0.10	0.10	0.10
Spearmint flavor	1.00	0.60	0.20
Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5	0.125	0.56	1.00
Silica abrasive	15.00	15.00	15.00
Silica thickener	5.00	5.00	5.00
Sodium dodecylsulphate (SDS)	1.50	1.50	1.50
Distilled water	To 100.00	To 100.00	To 100.00

F3: Toothpaste against plaque

	I (%)	II (%)	III (%)
Carrageenan	0.90	0.90	0.90
Glycerol	15.00	15.00	15.00
Sorbitol 70%, in water	25.00	25.00	25.00
PEG 1000	3.00	3.00	3.00
Na-fluoride	0.24	0.24	0.24
Tetrapotassium diphosphate	4.50	4.50	4.50
Tetrasodium diphosphate	1.50	1.50	1.50
Na-saccharin	0.40	0.40	0.40
Precipitated silica	20.00	20.00	20.00
Titanium dioxide	1.00	1.00	1.00
PHB-methyl ester	0.10	0.10	0.10
Eucalyptus-spearmint flavor	1.00	0.60	0.20
Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5	0.125	0.56	1.00
Sodium dodecylsulphate	1.30	1.30	1.30
Distilled water	To 100.00	To 100.00	To 100.00

- 27 -

F4: Toothpaste for care of sensitive teeth

	I (%)	II (%)	III (%)
Na-carboxymethylcellulose	0.70	0.70	0.70
Xanthan gum	0.50	0.50	0.50
Glycerol	15.00	15.00	15.00
Sorbitol 70%, in water	12.00	12.00	12.00
K-nitrate	5.00	5.00	5.00
Na-monofluorophosphate	0.80	0.80	0.80
PHB-methyl ester	0.15	0.15	0.15
PHB-propyl ester	0.05	0.05	0.05
Na-saccharin	0.20	0.20	0.20
Herbs flavor	1.00	0.60	0.20
Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5	0.125	0.56	1.00
Ca-carbonate	35.00	35.00	35.00
Silica	1.00	1.00	1.00
Sodium dodecylsulphate (SDS)	1.50	1.50	1.50
Distilled water	To 100.00	To 100.00	To 100.00

F5: Toothpaste for care of sensitive teeth

	I (%)	II (%)	III (%)
Hydroxyethylcellulose	1.40	1.40	1.40
Guar gum	0.60	0.60	0.60
Glycerol	18.00	18.00	18.00
Sorbitol 70%, in water	12.00	12.00	12.00
Na-saccharin	0.35	0.35	0.35
Colorant	0.01	0.01	0.01
PHB-methyl ester	0.15	0.15	0.15
PHB-propyl ester	0.04	0.04	0.04
Sr-chloride	10.50	10.50	10.50
Cinnamon flavor	1.00	0.60	0.30
Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5	0.225	0.56	1.00
Precipitated silica	15.00	15.00	15.00
Silica	1.60	1.60	1.60
Sodium dodecylsulphate	1.30	1.30	1.30
Distilled water	To 100.00	To 100.00	To 100.00

F6: Mouthwash with fluoride, ready for use

	I (%)	II (%)	III (%)
Ethanol	7.00	7.00	7.00
Glycerol	12.00	12.00	12.00
Na-fluoride	0.05	0.05	0.05
Pluronic F-127® (BASF, surface active substance)	1.40	1.40	1.40
Na-phosphate buffer pH 7.0	1.10	1.10	1.10
Sorbic acid	0.20	0.20	0.20
Na-saccharin	0.10	0.10	0.10
Thymol-wintergreen flavor	1.00	0.60	0.20
Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5	0.125	0.56	1.00
Colorant	0.01	0.01	0.01
Distilled water	To 100.00	To 100.00	To 100.00

- 30 -

F7: Mouthwash concentrate effective against mouth odor

	I (%)	II (%)	III (%)
Ethanol, 95%	80.00	80.00	80.00
Na-cyclamate	0.15	0.15	0.15
Spearmint-thymol flavor	3.50	3.50	3.50
Colorant	0.01	0.01	0.01
Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5	0.50	1.0	3.0
Distilled water	To 100.00	To 100.00	To 100.00

F8: Chewing gum, sugar-containing

	I (%)	II (%)	III (%)
Chewing gum base	21.00	21.00	21.00
Glucose syrup	16.50	16.50	16.50
Glycerol	0.50	0.50	0.50
Powdered sugar	60.45	60.40	60.30
Spearmint flavor	1.40	1.00	0.50
Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5	0.15	0.60	1.20

- 31 -

F9: Sugar-free chewing gum

	I (%)	II (%)	III (%)
Chewing gum base	30.00	30.00	30.00
Sorbitol, powder	38.45	38.40	38.30
Palatinite	9.50	9.50	9.50
Xylitol	2.00	2.00	2.00
Mannitol	3.00	3.00	3.00
Aspartame	0.10	0.10	0.10
Acesulfame K	0.10	0.10	0.10
Emulgum / emulsifier	0.30	0.30	0.30
Sorbitol 70%, in water	14.00	14.00	14.00
Glycerol	1.00	1.00	1.00
Cinnamon-menthol flavor	1.40	1.00	0.50
Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5	0.15	0.60	1.20

F10: Chewing-gum coated tablets, sugar-free

Q1: Chewing gum raw paste

	I (%)	II (%)	III (%)
Chewing gum base	37.00	37.00	37.00
Sorbitol, powder	50.50	50.50	50.50
Aspartame	0.20	0.20	0.20
Plasticizer (Emulgum)	0.50	0.50	0.50
Acesulfame K	0.20	0.20	0.20
Sorbitol 70% in water	5.00	5.00	5.00
Glycerol	4.00	4.00	4.00
Peppermint oil flavor (Optamint®, Symrise)	1.60	1.60	1.60
Menthol spray-dried	1.00	1.00	1.00

All the ingredients of the chewing-gum raw paste (Q1) are mixed, stamped into chewing gum strands and then formed to individual chewing gum cushions. The chewing gum cushions are then wetted (gummed) in a rotary coating drum with a 40 wt.% gum arabic solution. The gummed chewing gum cushions are then coated in a rotary coating drum with mixture A (for composition see below). After sufficient drying with cold air, the coated chewing gum cushions are dried overnight. To apply the coating on the dried, coated chewing gum cushions, first 15 layers of coating solution B are applied by pan coating. In the 16th layer, a mixture of ingredient C and mixture B is applied. Then further layers are applied using mixture B, until the total weight of the coating (Q2) is about 35 wt.% of the weight of the original chewing gum cushions (Q1). In order to impart gloss to the chewing-gum coated tablets, a final treatment is carried out with a gloss agent from a mixture of equal proportions by weight of carnauba wax and beeswax. When chewed, the

ready-to-use chewing-gum coated tablets produce a very clear, brilliant, fresh and novel menthol taste in the mouth.

Q2: Coating

The stated proportions by weight refer to the total mass of the coating (Q2) applied on the chewing gum cushions (Q1); the total mass of Q2 was about 35% relative to the mass of Q1.

	I (%)	II (%)	III (%)
<u>Mixture A</u>			
Isomalt	0.20	0	0
Sorbitol	0	0.40	0
Mannitol	0	0	0.80
Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5	0.20	0.60	1.00
<u>Mixture B</u>			
Isomalt	68.00	67.70	67.40
Water	26.7	26.6	26.5
Gum arabic 40% in water (this proportion includes the amount used for gumming)	2.50	2.50	2.50
Acesulfame K	0.05	0.05	0.05
Aspartame	0.05	0.05	0.05
Titanium dioxide	1.50	1.50	1.50

- 34 -

Constituent C			
Peppermint oil flavor (Optamint®, Symrise)	0.80	0.60	0.20

F11: Gelatin capsule for direct consumption

	I (%)	II (%)	III (%)
Gelatin shell:			
Glycerol	2.014	2.014	2.014
Gelatin 240 Bloom	7.91	7.91	7.91
Sucralose	0.065	0.065	0.065
Allura Red	0.006	0.006	0.006
Brilliant Blue	0.005	0.005	0.005
Composition of core:			
Vegetable oil triglyceride	85.0	80.0	73.0
Flavor B	4.0	6.0	10.0
Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5	1.0	4.0	7.0

Flavor B has the following composition (given in each case in wt.%):

0.1% neotame powder, 0.05% aspartame, 29.3% lemon oil, 29.3% orange oil, 2.97% sucralose, 2.28% triacetin, 5.4% diethyl tartrate, 12.1% peppermint oil yakima, 0.7% ethanol, 3.36% 2-hydroxyethylmenthyl carbonate, 3.0% 2-hydroxypropylmenthyl carbonate, 0.27% vanillin, 5.5% D-limonene, 5.67% L-menthyl acetate.

The gelatin capsule, suitable for direct consumption, has a diameter of 5 mm, and the weight ratio of core material to shell material is 90 : 10. The capsule opens in the mouth within less than 10 seconds and dissolves completely within less than 50 seconds.

F12: Chewable sweet

Water		7.5%
Sugar	Refined sugar C4	41.2%
Glucose syrup	Dextrose 40	36.2%
Hardened vegetable fat	Melting point 32-36°C	6.5%
Lecithin	Emulsifier (soya lecithin)	0.3%
Gelatin	Porcine gelatin	0.8%
Fondant	Type - S30	4.8%
Lemon flavor		0.6%
Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5		2.1%

Instructions for preparation:

- a) leave the gelatin to swell with water (1.8 times the amount of gelatin) at 70°C for 2 hours;
- b) cook the sugar, syrup, water, fat and lecithin at 123°C;
- c) slowly mix the gelatin solution with the cooking batch;
- d) stir in the mixture according to the invention and the optional colorant;
- e) adjust the temperature of the resultant mass on a cooling table to approx. 70°C, then add fondant and aerate in a pulling machine for approx. 3 minutes;
- f) then cut and pack the chewable sweet mass.

- 36 -

During consumption of the chewable sweets, a powerful menthol taste is perceived while chewing; the chewable sweets have a pleasant texture.

F13: Compressed product, sugar-containing or sugar-free

Dextrose (sugar-containing) or sorbitol (sugar-free)		98.5 - 98.8%
Magnesium stearate	Lubricant	1.0%
Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5		0.2 - 0.5%

Instructions for preparation: Mix all the ingredients and press in a suitable machine to form compressed products.

F14: Extrudate

Glucose syrup, spray-dried (DE value: 31-34)	Glucidex iT33W (company Roquette)	60.0%
Maltodextrin (DE value: 17-20)	(company Cerestar)	26.0%
Monomuls emulsifier	Emulsifier based on hardened palm oil; melting point: 64°C, (company Grünau)	1.5%
Dextrose monohydrate (DE value: 99.5)	Dextrose, containing water of crystallization (company Cerestar)	1.5%
Water		1.5%
Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5		9.5%

Instructions for preparation (see also WO 03/092412):

All the ingredients are mixed and are fed into a twin-screw extruder for one-point metering. The extrusion temperatures are between 100 and 120°C, the specific energy input is 0.2 kWh/kg. The strands emerging from the nozzle plate of the extruder, which has 1-mm holes, are chopped immediately after emerging from the nozzles by rotating blades into particles with a diameter of approx. 1 mm. The resultant granules have a menthol content of 10 wt.%.

F15: Throat sweets with viscous liquid filling (center-filled hard candy)

	I (wt.%)	II (wt.%)
<u>Mixture A (shell) (80% of the sweets)</u>		
Sugar (sucrose)	58.12	49.37
Glucose syrup (solids content 80%)	41.51	49.37
Flavor mixture from example 5	0.17	0.25
Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5	0.10	-
Lemon oil	0.10	0.10
Citric acid	-	0.91
Total:	100	100
<u>Mixture B (core) (20% of the sweets)</u>		
High fructose maize syrup (content of solid sugars 85%, just 15% water)	84.38	84.36
Glycerol	15.0	15.0
Lecithin	0.02	0.02
Cinnamon oil	-	0.32
Spearmint oil	0.28	-

- 38 -

Capsaicin	0.05	-
Vanillyl alcohol-n-butyl ether	-	0.10
Red dye, as 5% aqueous solution	0.20	0.20
Vanillin	0.07	-
Total	100	100

Based on the methods described in US 6,432,441 (example 1 there) and in US 5,458,894 or US 5,002,791, sweets were produced with a viscous liquid core. Both mixtures A and B were processed separately into bases for the shell (mixture A) or the core (mixture B). The filled throat sweets obtained by co-extrusion were effective, when consumed by affected persons, against cough, sore throat and hoarseness.

F 16: Sweets ('Hardboiled candy')

Ingredient	I (wt.%)	II (wt.%)
Water	2.75	2.50
Sugar	60.1	To 100
Glucose syrup	36.9	36.0
Maltose	-	2.00
Palm kernel oil	-	0.80
Citric acid	-	0.25
Ginseng extract	-	0.40
Blue dye	-	0.01

- 39 -

Spearmint oil	0.25	0.35
Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5	0.5	0.75

F17: Hair lotion

	%	Ingredient
A	q.s.	Perfume oil
	1.00	PEG-40 hydrogenated castor oil
B	65.0	Alcohol
	1.0	Panthenol
	0.5	Polyquaternium-16
	0.1	Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5
	2.00	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-5-methyl-2-(propan-2-yl)cyclohexyl-N-ethyloxamate
	3.00	Pentylene glycol
	27.4	Distilled water

F18: Hair lotion

	%	Ingredient
A	q.s.	Perfume oil
	1.00	PEG-40 hydrogenated castor oil
B	65.0	Alcohol
	1.0	Panthenol

- 40 -

	0.5	Polyquaternium-16
	0.1	Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5
	2.00	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-5-methyl-2-(propan-2-yl)cyclohexyl-N-ethyloxamate
	3.00	Pentylene glycol
	1.00	4- <i>t</i> -Butylcyclohexanol
	26.4	Distilled water

F19: Foot balsam

	%	Ingredient
A	2.0	Ceteareth-6, stearyl alcohol
	2.0	Ceteareth-25
	5.0	Cetearyl-ethyl-hexanoate
	4.0	Cetyl alcohol
	4.0	Glyceryl stearate
	5.0	Mineral oil
	0.2	Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5
	0.5	Camphor
B	65.3	Distilled water

- 41 -

	q.s.	Preservative
C	1.0	Bisabolol
	1.0	Tocopheryl acetate
D	0.5	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-5-methyl-2-(propan-2-yl)cyclohexyl-N-ethyloxamate
	4.5	Pentylene glycol
	5.0	Hamamelis extract

Instructions for preparation: Heat the ingredients according to A and B separately to about 80°C. Mix component B in component A with homogenizing. Cool to about 40°C with stirring. Add components C and D and re-homogenize for a short time. Cool to room temperature with stirring.

F20: Foot balsam

	%	Ingredient
A	2.0	Ceteareth-6, stearyl alcohol
	2.0	Ceteareth-25
	5.0	Cetearyl-ethyl-hexanoate
	4.0	Cetyl alcohol
	4.0	Glyceryl stearate
	5.0	Mineral oil

- 42 -

	0.2	Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5
	0.5	Camphor
B	65.3	Distilled water
	q.s.	Preservative
C	1.0	Bisabolol
	1.0	Tocopheryl acetate
D	0.5	(1R,2S,5R)-5-methyl-2-(propan-2-yl)cyclohexyl-N-ethyloxamate
	4.5	Pentylene glycol
	0.3	4-t-Butylcyclohexanol
	4.7	Hamamelis extract

Instructions for preparation: Heat the ingredients according to A and B separately to about 80°C. Mix component B in component A with homogenizing. Cool to about 40°C with stirring. Add components C and D and re-homogenize for a short time. Cool to room temperature with stirring.

F21: Face cleansing lotion – type O/W

	%	Ingredient
A	10.0	Cetearyl-ethyl-hexanoate
	10.0	Caprylic/capric triglyceride

- 43 -

	1.5	Cyclopentasiloxane, cyclohexasiloxane
	2.0	PEG-40 hydrogenated castor oil
B	3.5	Caprylic/capric triglyceride, Na-acrylate copolymer
C	1.0	Tocopheryl acetate
	0.2	Bisabolol
	q.s.	Preservative
	q.s.	Perfume oil
D	3.0	Polyquaternium-44
	0.5	Cocotrimonium methosulphate
	0.5	Ceteareth-25
	2.0	Panthenol, propylene glycol
	4.0	Pentylene glycol
	0.1	Disodium EDTA
	0.3	Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5
	61.4	Distilled water

Instructions for preparation: Dissolve component A. Mix component B with component A. Incorporate component C into the combined components A and B. Dissolve component D in the combined components A, B and C and homogenize. Continue stirring for a further 15 minutes.

F22: Body spray

	%	Ingredient
A	3.0	Ethyl hexyl methoxycinnamate
	2.0	Diethylamino-hydroxybenzoyl-hexyl-benzoate
	1.0	Polyquaternium-44
	3.0	Pentylene glycol
	2.0	Panthenol, propylene glycol
	1.0	Cyclopentasiloxane, cyclohexasiloxane
	10.0	Octyldodecanol
	0.5	PVP
	10.0	Caprylic/capric triglyceride
	3.0	C ₁₂₋₁₅ alkyl benzoate
	3.0	Glycerol
	1.0	Tocopheryl acetate
	0.3	Bisabolol
	0.2	Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5
	60.0	Alcohol

- 45 -

Instructions for preparation: Weigh the ingredients of component A and dissolve until clear.

F23: Skin care gel

	%	Ingredient
A	3.6	PEG-40 hydrogenated castor oil
	15.0	Alcohol
	0.1	Bisabolol
	0.5	Tocopheryl acetate
	q.s.	Perfume oil
B	3.0	Panthenol
	0.6	Carbomer
	4.0	Pentylene glycol
	0.1	Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5
	72.3	Distilled water
C	0.8	Triethanolamine

F24: Aftershave lotion

	%	Ingredient
A	10.0	Cetearyl-ethyl-hexanoate
	5.0	Tocopheryl acetate
	1.0	Bisabolol

- 46 -

	0.1	Perfume oil
	0.3	Acrylate/C ₁₀₋₃₀ alkyl acrylate crosspolymer
B	15.0	Alcohol
	1.0	Panthenol
	3.0	Glycerol
	0.3	Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5
	4.0	Pentylene glycol
	0.1	Triethanolamine
	60.2	Distilled water

Instructions for preparation: Mix the ingredients of component A. Dissolve component B, incorporate into component A and homogenize.

F25: After-sun lotion

	%	Ingredient
A	0.4	Acrylate/C ₁₀₋₃₀ alkyl acrylate crosspolymer
	15.0	Cetearylethyl hexanoate
	0.2	Bisabolol
	1.0	Tocopheryl acetate

- 47 -

	q.s.	Perfume oil
B	1.0	Panthenol
	15.0	Alcohol
	3.0	Glycerol
	0.3	Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5
	4.0	Pentylene glycol
	59.9	Distilled water
C	0.2	Triethanolamine

Instructions for preparation: Mix the ingredients of component A. Mix component B in component A with homogenizing. Neutralize with component C with homogenizing again.

F26: Sun lotion

	%	Ingredient
A	4.5	Ethyl hexyl methoxycinnamic acid
	2.0	Diethylamino-hydroxybenzoyl-hexyl benzoate
	3.0	Octocrylene
	2.5	Di-C12-13 alkyl malate
	0.5	Tocopheryl acetate

- 48 -

	4.0	Polyglyceryl-3-methyl-glucose distearate
B	3.5	Cetearyl isononanoate
	1.0	VP/eicosene copolymer
	5.0	Isohexadecane
	2.5	Di-C12-13 alkyl malate
	3.0	Titanium dioxide, trimethoxycaprylyl silane
C	5.0	Glycerol
	1.0	Sodium cetearyl sulphate
	0.5	Xanthan gum
	56.4	Distilled water
D	0.3	Mixture according to the invention No. 2, 3 or 5 from example 1.5
	4.0	Pentylene glycol
	1.0	Phenoxy-ethanol, methyl paraben, ethyl paraben, butyl paraben, propyl paraben, isobutyl paraben
	0.3	Bisabolol

Instructions for preparation: Heat the ingredients according to A and B separately to about 80°C. Mix component B in component A with homogenizing. Heat component C to about 80°C and mix into the combined components A and B with homogenizing. Cool to about 40°C with stirring, add component D and homogenize again.

Claims

1. A mixture that is liquid at a pressure of 101325 Pa and a temperature of 20°C or higher, consisting of or comprising
 - racemic d,l-menthol and optionally additionally l-menthol, in a total amount from 72.0 through 85.0 wt.%,
 - d,l-isomenthol in an amount from 7.5 through 20.0 wt.%,
 - a first alkylene diol and optionally one or a plurality of further alkylene diols in a total amount from 7.0 through 11.0 wt.%,
 - further ingredients in a total amount from 0 through 2.0 wt.%,

wherein the percentages by weight are relative to the total weight of the mixture.

2. The mixture as claimed in Claim 1, wherein the one alkylene diol or one, a plurality of or all of the alkylene diols are selected from the group consisting of alkylene glycols with 2 through 6 carbon atoms.
3. The mixture as claimed in any of Claims 1 or 2, wherein the, one, a plurality of or all of the alkylene diols are selected from the group consisting of ethylene glycol, propylene glycol and hexylene glycol.
4. The mixture as claimed in any of the preceding claims, wherein the weight ratio of d,l-menthol to l-menthol is greater than 1:4, preferably greater than 1:2.
5. The mixture as claimed in any of the preceding claims, consisting of or comprising
 - racemic d,l-menthol in an amount from 72.0 through 85.0 wt.%,
 - d,l-isomenthol in an amount from 7.5 through 20.0 wt.%,
 - 1,2-propylene glycol in an amount from 7.0 through 11.0 wt.%,

- 2 -

- further ingredients in a total amount from 0 through 2.0 wt.%,

wherein the percentages by weight are relative to the total weight of the mixture.

6. The mixture as claimed in any of Claims 1 through 4, comprising

- racemic d,l-menthol in an amount from 48 through 57 wt.%,
- additionally l-menthol in an amount from 21.0 through 32.0 wt.%,
- d,l-isomenthol in an amount from 8.0 through 14.0 wt.%,
- 1,2-propylene glycol in an amount from 7.0 through 11.0 wt.%,
- further ingredients in a total amount from 0 through 2.0 wt.%,

wherein the percentages by weight are relative to the total weight of the mixture.

7. A product

- (i) comprising a mixture as claimed in any of the preceding claims and further ingredients or
- (ii) preparable by mixing or contacting a mixture as claimed in any of the preceding claims with further ingredients,

wherein the further ingredients of the product do not contain menthol and/or isomenthol and preferably do not contain an alkylene diol.

8. The product as claimed in Claim 7, wherein the product is selected from the group consisting of flavoring material preparations, cosmetic preparations, preparations used for nutrition and/or pleasure and preferably ready for consumption, in particular beverages and chewable foodstuffs, in particular chewing gums and chewable sweets, oral hygiene products and dental hygiene products, in particular toothpaste and dental-hygiene chewing gums, perfumes (mixtures of odoriferous substances), pharmaceutical and dermatological products, encapsulated menthol-containing preparations, household products.

- 3 -

9. A process for preparing a product as claimed in any of Claims 7 or 8, comprising the following steps:

- providing or preparing a mixture as claimed in any of Claims 1 through 6,
- mixing or contacting the mixture with further ingredients,

wherein the further ingredients do not contain menthol and/or isomenthol and preferably do not contain an alkylene diol.

10. The process as claimed in Claim 9, wherein the mixing or contacting of the mixture with the further ingredients takes place at a temperature that is higher than the melting point of the mixture, but is lower than 25°C, preferably is lower than 23°C.

11. The process for preparing a mixture as claimed in any of Claims 1 through 6,

with the following steps:

- providing or preparing racemic d,l-menthol and optionally additional l-menthol in a total amount from 72.0 through 85.0 wt.%,
- mixing the racemic d,l-menthol and optionally the additional l-menthol with:
- d,l-isomenthol in an amount from 7.5 through 20.0 parts by weight,
- a first alkylene diol and optionally one or a plurality of further alkylene diols in a total amount from 7.0 through 11.0 parts by weight,
- further ingredients in a total amount from 0 through 2.0 parts by weight,

wherein the parts by weight are relative to the total weight of the mixture,

wherein the proportions are adjusted so that the resulting mixture is liquid at a pressure of 101325 Pa and a temperature of 20°C or higher.

12. The process as claimed in Claim 11, wherein the first alkylene diol or one, a plurality of or all of the alkylene diols are selected from the group consisting of alkylene glycols with 2 through 6 carbon atoms.

- 4 -

13. The process as claimed in any of Claims 11 or 12, wherein the, one, a plurality of or all of the alkylene diols are selected from the group consisting of ethylene glycol, propylene glycol and hexylene glycol.
14. The process as claimed in any of Claims 11 through 13, wherein the weight ratio of d,l-menthol to l-menthol is greater than 1:4, preferably greater than 1:2.
15. A use of d,l-isomenthol mixed with a first alkylene diol and optionally one or a plurality of further alkylene diols as means for lowering the melting point of d,l-menthol, optionally in the presence of additional l-menthol, preferably to a temperature of 20°C or lower at a pressure of 101325 Pa.
16. The use of a mixture as claimed in any of Claims 1 through 6 as penetration enhancer.

Abstract:

The present invention relates to d,l-menthol and optionally additionally l-menthol-containing mixtures, which are liquid at normal pressure and a temperature of 20°C or higher. The present invention further relates to products that comprise such a mixture or that are preparable by mixing or contacting such a mixture with further ingredients, and novel processes for preparing menthol-containing products.