

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
25. August 2016 (25.08.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/131710 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 2/26 (2006.01) **B65D 81/00** (2006.01)
A61K 9/20 (2006.01) **C07C 35/12** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/052948

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Februar 2016 (11.02.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15155764.2 19. Februar 2015 (19.02.2015) EP

(71) Anmelder: SYMRISE AG [DE/DE]; Mühlenfeldstraße
523-525, 37603 Holzminden (DE).

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

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

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

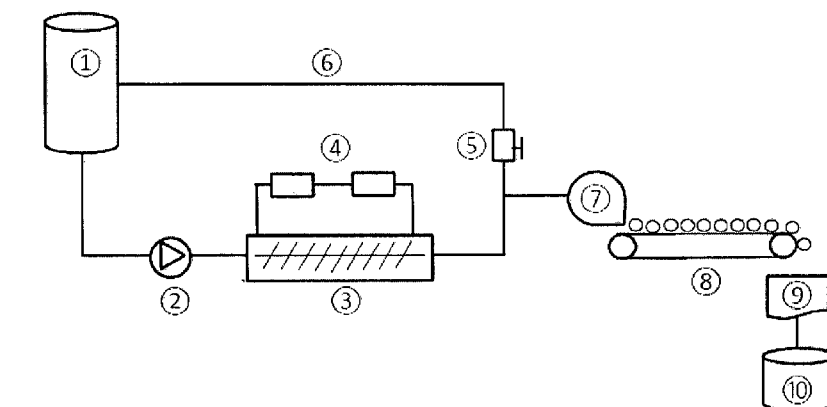
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR STORING COOLING AGENTS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR LAGERUNG VON KÜHLSTOFFEN



AA
Abbildung 1
Versuchsaufbau

AA Test set-up

(57) Abstract: The invention relates to a method for the storage of cooling agents without caking, characterized in that the latter are filled into standard packages having a maximum capacity of 25 l, with the proviso that (a) the packages are filled to 50% maximum, and (b) the amount filled into the package does not exceed 10 kg.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur verbackungsfreien Lagerung von Kühlstoffen, welches sich dadurch auszeichnet, dass man diese in Normverpackungen mit einem Fassungsvermögen von maximal 25 l mit den Maßgaben abfüllt, dass (a) die Verpackungen bis maximal zu 50 % gefüllt sind und (b) die Füllmenge ein Gewicht von 10 kg nicht übersteigt.



WO 2016/131710 A1

5 VERFAHREN ZUR LAGERUNG VON KÜHLSTOFFEN

GEBIET DER ERFINDUNG

10 **[0001]** Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Kühlstoffe für kosmetische oder auch pharmazeutische Anwendungen und betrifft ein Verfahren, wie sich diese lagern, befüllen und transportieren lassen, ohne dass es zu Verbackungen kommt.

STAND DER TECHNIK

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

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

[0004] Kommerziell ist beispielsweise Menthol in Form großer Kristalle verfügbar, die bei einer Länge von 0,5 bis 3 cm eine Dicke von 1 bis 3 mm aufweisen. Sie werden traditionell in
40 kleinen Mengen aus natürlich gewonnenem Pfefferminzöl gezüchtet, in dem das Öl in Trögen oder Wannen über viele Tage in Kühlhäusern zur Kristallisation gebracht wird. Diese

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

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

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

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

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

[0009] Ein besonderes Problem bei der Verpackung, Lagerung und dem Transport von festen Kühlstoffen der beschriebenen Art im Allgemeinen, und Menthol im Besonderen, ist der hohe Feinanteil, der Anlass gibt, dass die Kompaktate verbacken, sowie die hohe Sublimationsneigung dieser Stoffe. Dies führt dazu, dass die Feststoffe oftmals in Plastikbeutel ab-

gepackt und die Packungen dann anschließend bewusst grob behandelt werden, um Verbackungen mechanisch wieder aufzubrechen.

[0010] Besonders nachteilig ist, dass die Produkte infolge ihrer Sublimationstendenz unter Umständen sogar als Gefahrgut eingestuft werden und dann nicht mehr beliebig verpackt werden dürfen. Tatsächlich kommen in solchen Fällen dann nur noch bestimmte Kartonagen in Betracht, die eine Zulassung für den Transport von Gefahrgütern besitzen. Es ist nachzuvollziehen, dass dies zu einer weiteren Verteuerung der Produkte führt, die es zu verhindern gilt.

[0011] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat folglich darin bestanden, einen Weg aufzuzeigen, der es erlaubt, feste Kühlstoffe, speziell feste Mentholverbindungen und insbesondere Menthol bzw. Menthol-Racemate so zur Verfügung zu stellen, dass sie in konventionellen Verpackungen gelagert und transportiert werden können, ohne dass es zu den beschriebenen Verbackungen kommt.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur verbackungsfreien Lagerung von festen Kühlstoffen, welches sich dadurch auszeichnet, dass man diese in Normverpackungen mit einem Fassungsvermögen von maximal 25 l mit den Maßgaben abfüllt, dass

(a) die Verpackungen bis maximal zu 50 Vol.-% gefüllt sind und

(b) die Füllmenge ein Gewicht von 10 kg nicht übersteigt.

[0012] Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich feste Kühlstoffe, vorzugsweise Mentholverbindungen und besonders bevorzugt Menthol und seine Racemate problemlos in beliebigen Normverpackungen, insbesondere Normkartons abfüllen, lagern und transportieren lassen, wenn man hierzu bestimmte Verpackungsvorschrift beachtet, nämlich die Verpackungen nicht mehr als zur Hälfte, konkret bis zur Hälfte der Höhe der Verpackungen befüllt, wobei die Füllmenge in Summe ein Gewicht von etwa 10 kg und insbesondere etwa 5 kg nicht übersteigen sollte. Auf diese einfache, aber effektive Weise, lassen sich auch gerade Menthol-Racemate problemlos über einen Zeitraum von mindestens 6 Wochen bei Umgebungstemperatur lagern, ohne dass eine mechanische Nachbehandlung erforderlich wird. Tatsächlich kann sogar das bislang übliche Verpacken in Kunststoffbeutel unterbleiben, d.h. sogar Menthol kann direkt in die Normverpackung abgefüllt werden, was bis dato als nicht möglich galt.

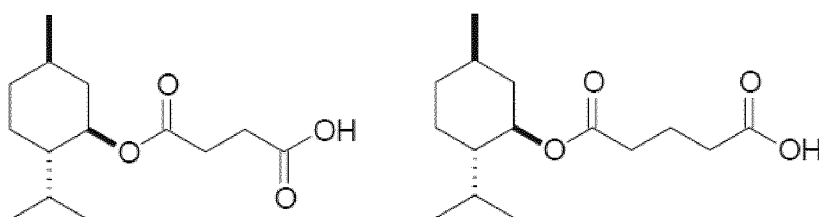
KÜHLSTOFFE

[0014] Kühlstoffe im Allgemeinen und Mentholverbindungen als bevorzugte Ausführungsform im Besonderen umfassen – neben dem Grundkörper Menthol selber – Stoffe, die ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Menthol Methyl Ether, Menthone Glyceryl Acetal (FEMA GRAS¹ 3807), Menthone Glyceryl Ketal (FEMA GRAS 3808), Menthyl Lactate

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

(FEMA GRAS 3748), Menthol Ethylene Glycol Carbonate (FEMA GRAS 3805), Menthol Propylene Glycol Carbonate (FEMA GRAS 3806), Menthyl-N-ethyloxamat, Monomethyl Succinate (FEMA GRAS 3810), Monomethyl Glutamate (FEMA GRAS 4006), Methoxy-1,2-propanediol (FEMA GRAS 3784), Methoxy-2-methyl-1,2-propandiol (FEMA GRAS 3849) sowie den Menthancarbonsäureestern und -amiden WS-3, WS-4, WS-5, WS-12, WS-14 und WS-30 sowie deren Gemischen.

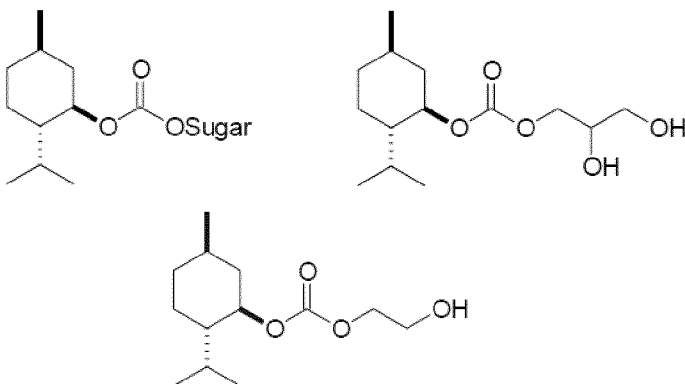
[0015] Ein erster wichtiger Vertreter der Stoffe, die die Komponente (b) bilden, stellt das Monomethyl Succinate (FEMA GRAS 3810) dar, das als Stoff bereits 1963 von Brown & Williamson Tobacco Corp. patentiert worden (**US 3,111,127**) und als Kühlmittel Gegenstand der Schutzrechte **US 5,725,865** und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



[0016]

[0017] Beispiele für Anwendungen dieser Stoffe finden sich beispielsweise in den Druckschriften **WO 2003 043431** (Unilever) oder **EP 1332772 A1** (IFF).

[0018] Die nächste wichtige Gruppe von im Sinne der Erfindung bevorzugten Mentholverbindungen umfasst Carbonatester von Menthol und Polyolen, wie beispielsweise Glykolen, Glycerin oder Kohlenhydraten, wie beispielsweise Menthol Ethylenglycol Carbonate (FEMA GRAS 3805 = Frescolat® MGC), Menthol Propylenglycol Carbonate (FEMA GRAS 3784 = Frescolat® MPC), Menthol 2-Methyl-1,2-propandiol Carbonate (FEMA GRAS 3849) oder den entsprechenden Zuckerderivaten:



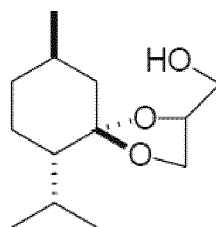
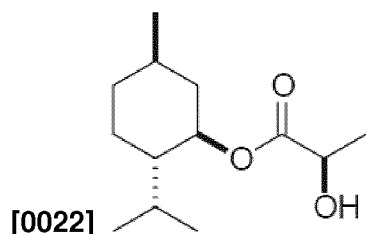
Menthol ethylene glycol carbonate

[0019]

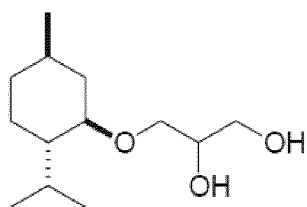
[0020] Die Verwendung derartiger Stoffe als Kühlstoff für Zigaretten ist beispielsweise Gegenstand der Druckschrift **US 3,419,543** (Mold et al.) aus dem Jahre 1968; die Anwendung als physiologisches Kühlmittel wird in **DE 4226043 A1** (H&R) beansprucht.

[0021] Im Sinne der Erfindung bevorzugt sind die Mentholverbindungen Menthyl Lactate (FEMA GRAS 3748 = Frescolat® ML) und insbesondere das Menthone Glyceryl Acetal (FEMA

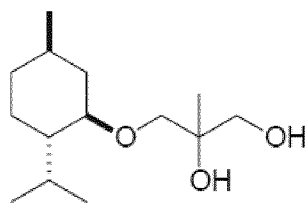
GRAS 3807) bzw. Menthone Glyceryl Ketal (FEMA GRAS 3808), das unter der Bezeichnung Frescolat® MGA vermarktet wird.



[0023] Erstere Struktur wird durch Veresterung von Milchsäure mit Menthol, letztere durch Acetalisierung von Menthon mit Glycerin gewonnen (vgl. **DE 2608226 A1**, H&R). In diese Gruppe von Verbindungen gehört auch das 3-(l-Menthoxo)-1,2,propandiol, das auch als Cooling Agent 10 bekannt ist (FEMA GRAS 3784, vgl. **US 6,328,982**, TIC), sowie das 3-(l-Menthoxo)-2-methyl-1,2,propandiol (FEMA GRAS 3849), das über eine zusätzliche Methylgruppe verfügt.



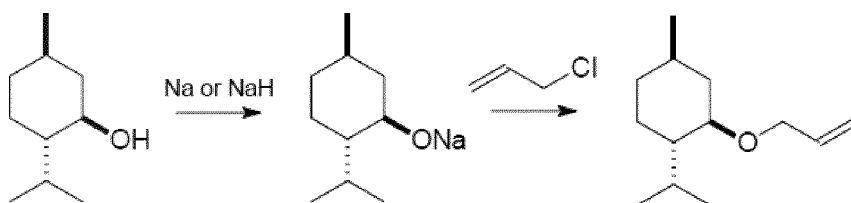
Cooling Agent 10



l-Menthoxo-2-methyl
1,2-propanediol

[0024]

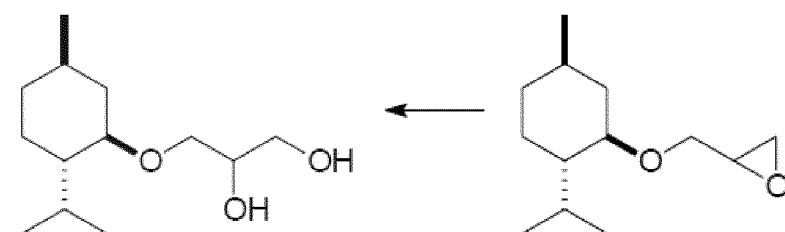
[0025] Die Herstellung des 3-(l-Menthoxo)-1,2,propandiol erfolgt beispielsweise ausgehend von Menthol nach dem folgenden Schema (vgl. **US 4,459,425**, Takagaso):



[0026]



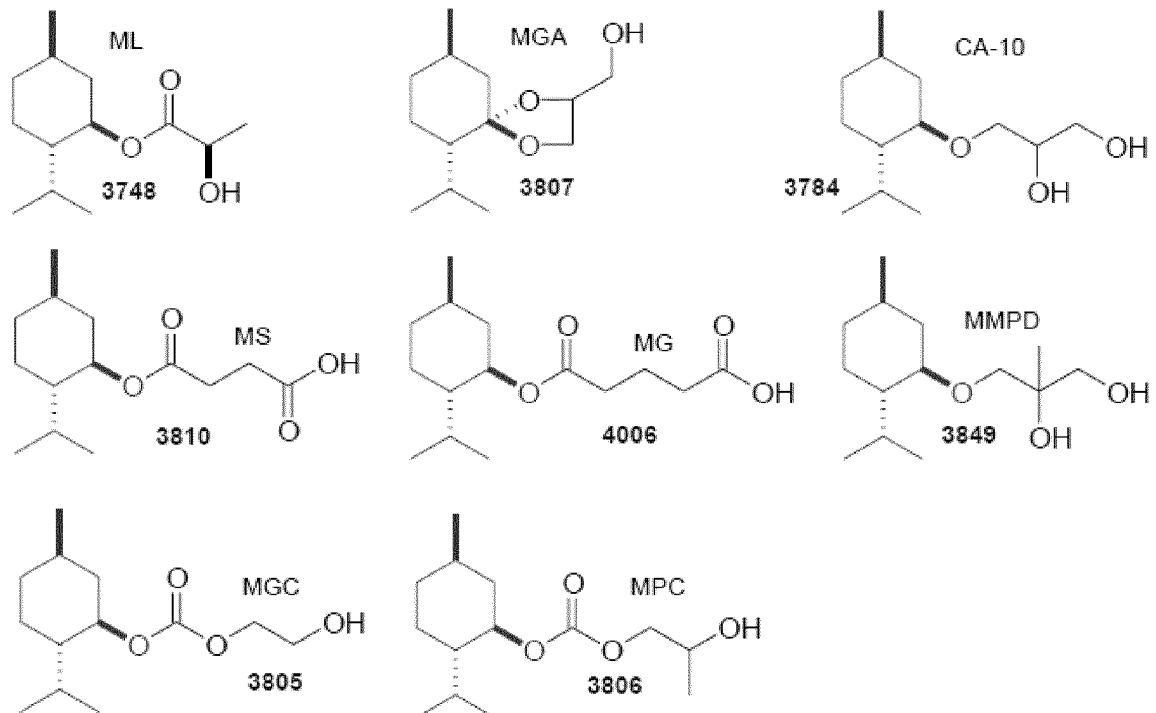
[0027]



[0028]

[0029]

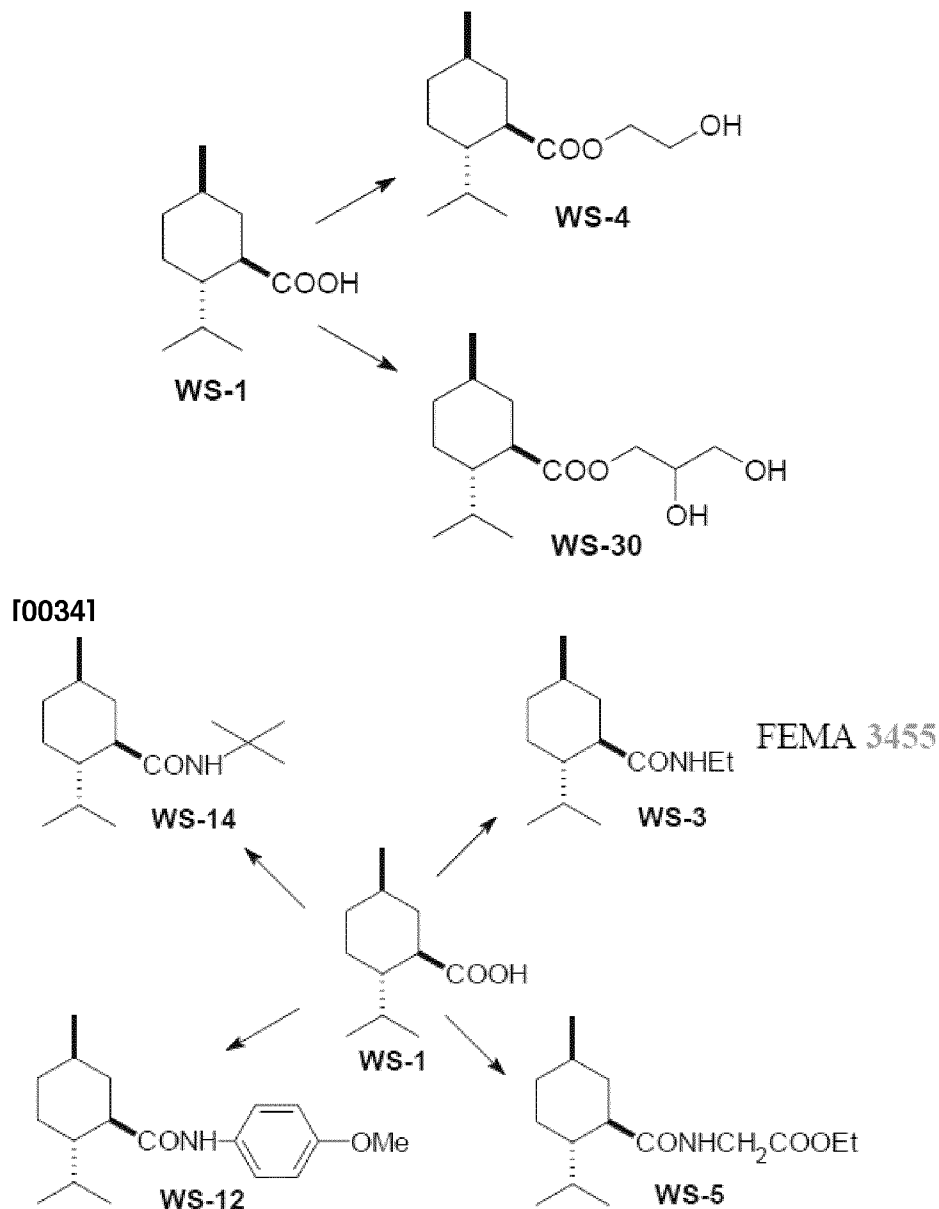
[0030] Alternative Routen, bei denen in der ersten Stufe Menthol mit Epichlorhydrin umgesetzt wird, wird in **US 6,407,293** und **US 6,515,188** (Takagaso) beschrieben. Im Folgenden wird eine Übersicht der bevorzugten Mentholverbindungen gegeben, die sich durch eine CO-Bindung auszeichnen:



5 **[0031]**

[0032] Als ganz besonders vorteilhaft haben sich unter diesen Stoffen Menthone Glyceryl Acetal/Ketal sowie das Menthyl Lactate sowie Menthol Ethylene Glycol Carbonate bzw. Menthol Propylene Glycol Carbonat erwiesen, die die Anmelderin unter den Bezeichnungen Frescolat® MGA, Frescolat® ML, Frecolat® MGC und Frescolat® MPC vertreibt.

[0033] In den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurden erstmals Mentholverbindungen entwickelt, die in der 3-Stellung über eine C-C-Bindung verfügen und von denen ebenfalls eine Reihe von Vertretern im Sinne der Erfindung eingesetzt werden können. Diese Stoffe werden im Allgemeinen als WS-Typen bezeichnet. Grundkörper ist ein Mentholderivat, bei dem die Hydroxyl- gegen eine Carboxylgruppe ersetzt ist (WS-1). Von dieser Struktur leiten sich alle weiteren WS-Typen ab, wie beispielsweise die ebenfalls im Sinne der Erfindung bevorzugten Spezies WS-3, WS-4, WS-5, WS-12, WS-14 und WS-30. Die beiden nachfolgenden Schaubilder zeigen die Synthesewege auf:



[0035] Die sich von WS-1 ableitenden Ester werden beispielsweise in **US 4,157,384**, die entsprechenden N-substituierten Amide in **J. Soc. Cosmet. Chem. S. 185-200 (1978)** beschrieben.

[0036] Eine Reihe der oben beschriebenen Kühlstoffe sind bei Raumtemperatur nicht fest, sondern flüssig. Diese Stoffe können jedoch wie dem Fachmann sofort klar ist, anspruchsgemäß mit anderen bei Raumtemperatur festen Kühlstoffen abgemischt werden, wobei diese Mischungen selbst wieder fest sind.

[0037] MENTHOLVERBINDUNGEN

[0038] Als Mentholverbindungen, die es erfindungsgemäß zu lagern gilt sind insbesondere erstarrte Schmelzen von L-Menthol zu verstehen, wobei das geschmolzene Menthol natürli-

chen oder synthetischen Ursprungs sein kann und einen Enantiomerenüberschuß von üblicherweise mindestens 95, 96 oder 97 bis 100 %, bevorzugt 98, 98,5 oder 99 bis 99,9 % aufweist. Insbesondere eignen sich als Ausgangsstoffe im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens auch solche Schmelzen von L-Menthol, die einen Gehalt an L-Menthol von mindestens 95, 96 oder 97 Gew.-% oder darüber, bevorzugt mindestens 98 bis 100 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 98, 98,5 oder 99 bis 99,9 Gew.-% aufweisen (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmelze), neben Verunreinigungen wie beispielsweise Resten von Lösemitteln, Diastereomeren des L-Menthols oder Nebenprodukten aus Synthese- bzw. Isolierverfahren.

[0039] Dabei ist unter dem Begriff L-Menthol-Schmelze vorzugsweise solches L-Menthol zu verstehen, das weitgehend, d.h. zu mindestens 80 oder besser 85 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 90 oder 95 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu mindestens 95, 96, 97, 98 oder 99 Gew.-% in geschmolzener Form vorliegt, wobei die restlichen Gewichtanteile die Menge an festem L-Menthol in der Schmelze ausmachen. Dabei kann es sich bei dem gegebenenfalls enthaltenen Anteil an festem Menthol in der Schmelze um solches handeln, das durch einen noch nicht vollständig abgeschlossenen Schmelzprozess des zur Bereitstellung der Schmelze eingesetzten Material noch in der Schmelze vorliegt oder dem vollständig bzw. teilweise geschmolzenen Menthol in fester Form zugesetzt wird, beispielsweise in Form von Kristallen von L-Menthol in der α -Modifikation. Solche auch als Impfkristalle zu bezeichnenden Kristalle von L-Menthol in der α -Modifikation können beispielsweise auf herkömmliche Weise durch Kristallisation von L-Menthol aus einer L-Menthol-haltigen Lösung oder Schmelze gewonnen werden.

[0040] Wie eingangs schon erläutert, ergibt sich das Problem des Verbackens speziell bei Mentholverbindungen und insbesondere bei Menthol. Die Anmelderin hat bei den durchgeführten Untersuchungen gefunden, dass es weitere physikalische Parameter gibt, die das Verbackungsverhalten positiv oder negativ beeinflussen können.

[0041] Feste Kühlstoffe im Allgemeinen, Mentholverbindungen und speziell Menthol im Besonderen, die eine schon grundsätzlich verringerte Neigung zum verbacken aufweisen, zeichnen sich dadurch aus, dass sie nur noch geringe Feinanteile enthalten, ein günstiges Oberflächen/Volumenverhältnis aufweisen und gleichzeitig gewölbte aber glatte Oberflächen besitzen, die in der Schüttung möglichst kleine Kontaktflächen ergeben, unempfindlich gegen Abrieb sind und zudem möglichst wenig oder keine Bruchkanten aufweisen.

[0042] Konkret bevorzugt sind daher feste Kühlstoffe, allen voran L-Mentholpartikel bzw. Menthol-Racematpartikel beispielsweise in Schuppen- oder Pastillenform mit einer gewölbten und einer flachen Seite, die einen Durchmesser von etwa 1 bis etwa 20 mm, bevorzugt 5 bis 12 mm aufweisen und sich des Weiteren dadurch auszeichnen, dass sie

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

- (iv) gewölbte Oberflächen aufweisen, so dass das Verhältnis von planer Oberfläche zur Gesamtoberfläche des Partikels maximal 60 %, vorzugsweise weniger als 50 % und bevorzugt weniger als 40 % beträgt.

[0043] Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform setzt man solche Kristalle von L-Menthol in der α -Modifikation ein, die durch Behandlung von L-Menthol Schmelzen in einem Kratzkühler gewonnen werden, wobei die Impfkristalle in situ in der zu verfestigenden L-Menthol Schmelze gebildet werden und ein zusätzlicher Arbeitsschritt vermieden wird.

[0044] Weiter bevorzugt sind solche Partikel, die erhalten werden, indem man eine vorgekrätzte Schmelze einer Mentholverbindung gleichmäßig auf eine gekühlte Fläche vertropft. Die Vertropfung erfolgt vorzugsweise durch einen so genannten Rotoformer, bei der gekühlten Fläche handelt es sich vorzugsweise um ein gekühltes (Stahl-)band.

[0045] Um eine möglichst vollständige Erstarrung der Schmelzen, vorzugsweise des L-Menthols in der α -Modifikation zu gewährleisten, wird die Schmelze vor dem Einbringen in den Rotoformer und der Aufgabe auf das Kühlband wie vorstehend beschrieben mit Impfkristallen versetzt. Dies kann beispielsweise durch Einrühren in ein Vorlagegefäß oder Aufstreuen von zuvor zerkleinerten Kristallen beispielsweise der α -Modifikation des L-Menthols auf eine eingesetzte L-Menthol-Schmelze (den flüssigen Kristallfilm) erreicht werden. Alternativ ist es möglich, das Kühlband mit α -Mentholkristallen zu bestreuen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Impfung durch Passage der Schmelze durch einen unterhalb des Schmelzpunktes betriebenen Wärmetauscher erreicht, dessen Wände durch ein Abriebsorgan von aufkristallisiertem Material befreit werden. Dem Fachmann sind solche Anordnungen beispielsweise als so genannte „Kratzkühler“ geläufig und werden beispielsweise in **G. Arkenbout: „Melt Crystallization Technology“, Technomic Publishing Co. 1995, p 230** beschrieben. Dementsprechend zeichnet sich eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch aus, dass die Impfkristalle durch Behandlung der einzusetzenden Schmelzen in einem Kratzkühler gebildet werden.

[0046] Vorzugsweise wird eine vorgekrätzte Schmelze von Mentholverbindungen eingesetzt, die eine Temperatur im Bereich von etwa 40 bis etwa 60 °C und insbesondere etwa 43 bis 50 °C aufweist und/oder etwa 0,1 bis 12 Gew.-%, insbesondere etwa 1 bis etwa 5 Gew.-% Impfkristalle enthält. Besonders bevorzugt ist der Einsatz einer vorgekrätzten Schmelze, die etwa 0,1 bis 12 Gew.-% Impfkristalle von L-Menthol enthält. Es können auch bei Temperaturen von 42 bis 43 °C unterkühlte Mentholschmelzen eingesetzt werden. Um zu verhindern, dass sich im Kratzkühler Anbackungen bilden, die dann ungesteuert abplatzen und die Schmelztemperatur beeinflussen, empfiehlt es sich, den Kühler beispielsweise mit einer Begleitheizung auszustatten.

[0047] In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die gleichmäßige Vertropfung mit Hilfe eines so genannten Rotoformers. Der Rotoformer besteht aus einem beheizten zylindrischen Innenkörper, der mit flüssigem Produkt beschickt wird, und einem mit zahlreichen Bohrungen versehenen Außenrohr, das sich konzentrisch um den Innenkörper dreht und dabei Produkttropfen auf die gesamte Länge eines Stahlbandkühlers ablegt. Ein im Innenkörper eingebautes System aus Umlenkungen und Düsen gewährleistet einen gleichmäßigen Druck über die gesamte Breite des Bauteils und somit einen gleichmäßigen Austritt des Produktes durch alle Bohrungen des Außenrohres. Dabei weisen alle Produkte, speziell die so

erhältlichen Pastillen von einer Seite des Stahlbandes zur anderen eine gleichmäßige Größe auf. Die Umfangsgeschwindigkeit des Rotoformers ist vorzugsweise synchron zur Geschwindigkeit des Bandes: die Tropfen werden daher ohne Verformung abgelegt. Die während der Verfestigung und Kühlung freigesetzte Wärme wird durch das rostfreie Stahlband an das Kühlwasser, das gegen die Bandunterseite gesprüht wird, abgegeben. Das Wasser wird in Wannen gesammelt und der Rückkühlanlage zugeführt, in keinem Stadium kommt es mit dem Produkt in Berührung. Nach dem Ablegen des Tropfens auf dem Stahlband bleibt eine geringe Menge Produkt an den Außenrändern der Bohrungen des Außenrohres haften. Ein beheizbarer Einweiser drückt dieses Produkt in einen inneren Spalt im Rotoformer, von wo es mit dem Originalprodukt vermischt und erneut auf das Stahlband aufgegeben wird. Um eine Verstopfung des Rotoformers zu vermeiden, empfiehlt sich hier beispielsweise der Einsatz einer Wärmestauhaube. Entsprechende Kombinationen aus Rotoformer und Stahlbandkühler werden beispielsweise von der Firma Sandvik Process Systems GmbH, D-70736 Fellbach im Handel angeboten. Eine sehr ähnliche Technologie wird beispielsweise unter der Bezeichnung Rollomat von der Firma Kaiser Process & Belt Technology GmbH, D-47800 Krefeld angeboten. Grundsätzlich geeignet sind auch rotierende und vibrierende Lochplatten, sofern die Viskosität (entsprechend dem Feststoffanteil in der Schmelze) der Schmelztröpfchen nicht zu hoch ist.

[0048] Vorzugsweise werden die Schmelztropfen vom Rotoformer auf ein gekühltes Band, insbesondere ein gekühltes Stahlband abgelegt welches mehrere Kühlzonen aufweisen kann, die unabhängig voneinander temperiert werden können, beispielsweise auf Temperaturen unterhalb des Schmelz- oder Erstarrungspunktes, für L-Menthol im Bereich von etwa 5 bis etwa 42 °C. Typisch sind beispielsweise Kühlbänder mit drei Kühlzonen, von denen die ersten beiden Temperaturen von etwa 25 bis 30 und die letzte von etwa 15 bis 20 °C aufweisen. Beispielsweise kommen Kühlbänder zum Einsatz, die eine Länge von etwa 2 bis etwa 20 m und eine Breite von etwa 10 bis etwa 200 cm aufweisen. Die Laufgeschwindigkeit der Kühlbänder wird dann vorteilhafterweise so eingestellt, dass unter Berücksichtigung der oben genannten Geometrie der Bänder auf diese Weise eine Kühlzeit eingehalten wird, die eine vollständige Kristallisation der Schmelzen sicherstellt. In Abhängigkeit der gewünschten Kapazität können selbstverständlich auch größere Einheiten eingesetzt werden, wobei sich die Kapazität proportional zur Breite des Kühlbandes steht und sich die Verweilzeit aus Länge und Geschwindigkeit des Kühlbandes ergibt. Grundsätzlich kann das Verfahren auch auf Anlagen durchgeführt werden, die eine Kapazität von 50 bis 1.000 kg/h oder größer aufweisen.

[0049] Anschließend werden die festen Kühlstoffe vom Band abgenommen, was beispielsweise mit Hilfe eines Messers erfolgt. Die Abnahme kann dabei entweder nach der einfachen Kühllänge oder unter Zuhilfenahme nach weiterem Verbleib auf dem Kühlband nahe der Aufgabestelle erfolgen. Das Material kann zum Reifen auch länger auf dem Band verbleiben und in einem untertemperierten oder nachtemperierten Bereich verbleiben.

[0050] Anstelle eines Kühlbandes können auch Kühlteller oder dergleichen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise als Pastillierhilfen von der Firma Andritz Gouda, NL-2740 Waddingxveen vertrieben werden.

[0051] Die nach dem geschilderten Verfahren erhaltenen Partikel zeichnen sich dadurch aus, dass sie nur noch geringe Feinanteile enthalten, ein günstiges Oberflächen/Volumenverhältnis aufweisen und gleichzeitig gewölbte aber glatte Oberflächen besitzen, die in der

Schüttung möglichst kleine Kontaktflächen ergeben, unempfindlich gegen Abrieb sind und zudem möglichst wenig oder keine Bruchkanten aufweisen.

[0052] Die jeweils vorliegende Modifikation des erhaltenen verfestigten L-Menthols und somit der Abschluss des Erstarrungsvorgangs kann mit dem Fachmann bekannten Verfahren wie Röntgenbeugung oder Pulverdiffraktometrie ermittelt werden (s. z.B. *Joel Bernstein*, „Polymorphism in Molecular Crystal“s, Oxford University Press 2002, S. 94-150).

[0053] NORMVERPACKUNGEN

[0054] Im Sinne der vorliegenden Erfindung kommen als Normverpackung Lagerung, einschließlich der Befüllung und dem folgenden Transport der festen Kühlstoffe vorzugsweise so genannte Normkartons in Betracht, die insbesondere keine Gefahrguteinstufung benötigen. Diese Normkartons können einwellig, zweiwellig oder dreiwellig sein; vorzugsweise sind sie einwellig. Üblicherweise verfügen sie über voneinander stoßende Böden und Deckelklappen und weisen ein Volumen von etwa 10 bis etwa 25 und insbesondere etwa 20 bis etwa 24 Litern auf. Ebenfalls üblich ist es, dass diese Kartons aus Wellpappe, vorzugsweise aus Wellpappe der Qualität 1.30 c nach WK-10 bestehen und dabei einen Kantenstauchwiderstand (ECT-Wert) von etwa 4 bis etwa 7 kN/m und insbesondere etwa 4,5 bis etwa 6,0 kN/m besitzen. Typische Berstwerte für solche Kartons liegen im Bereich von etwa 900 bis etwa 1.000 kPa.

[0055] Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Normkartons des Typ N7 mit den Maßen (Höhe x Länge x Breite) von etwa 400 x 300 x 200 mm besonders bevorzugt.

[0056] Hierbei handelt es sich um eine Transportverpackung, die nach FEFCO 0201 mit zusammenstoßenden Deckel- und Bodenklappen gefertigt ist und den Vorgaben der meisten großen europäischen Handelshäuser genügen. Die Normkartons sind aus Mischpapieren hergestellt und besonders preiswert. Ein weiterer Vorteil der N7 Kartons ist, dass sie sich ohne Platzverlust sowohl auf Europaletten als auch US-Paletten stapeln lassen. Ein Muster ist in **Abbildung 6** wiedergegeben. Entsprechende Produkte sind beispielsweise von der Firma Friedrich Bähr GmbH & Co. KG, 28279 Bremen (DE) zu beziehen.

[0057] Ein letzter Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich Normverpackungen mit einem Fassungsvermögen von maximal 25 l enthaltend feste Kühlwirkstoffe mit der Maßgabe, dass

- (a) die Verpackungen bis maximal zu 50 Vol.-% gefüllt sind und
- (b) die Füllmenge ein Gewicht von 10 kg nicht übersteigt.

[0058] BEISPIELE**[0059] HERSTELLBEISPIELE**

- 5 **[0060]** In den folgenden Ausführungsbeispielen sollte die Herstellung von Pastillen mit einem optimalen Oberflächen-zu-Volumenverhältnis und guten Verbackungseigenschaften hergestellt und untersucht werden. Ebenfalls sollten Verfahrensbedingungen ermittelt werden, die die Herstellung von vollständig durchkristallisiertem Material sicherstellt. Eine Nachkristallisation im abgepackten Zustand sollte verhindert werden.

10

[0061] VERSUCHSAUFBAU UND VERFAHRENSDURCHFÜHRUNG

[0062] Die Versuche wurden auf einem Stahlbandkühler mit Rotoformer und vorgeschaltetem Kratzkühler durchgeführt wie in **Abbildung A** schematisch dargestellt. Dabei bedeuten die Bezugszeichen Folgendes:

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

20

- [0063]** Eine im Kratzkühler vorgekrätzte Schmelze (d.h. eine Suspension von Impfkristallen in Menthol) wurde hierbei über einen Rotoformer auf ein vorgekühltes Stahlband aufgegeben. Die Kühlbandlänge betrug 12,5 m, die Bandbreite 600 mm. Das Kühlband hatte drei Kühlzonen, welche unabhängig voneinander temperiert werden konnten. Die Abnahme vom Kühlband erfolgte durch ein Messer, entweder nach der einfachen Kühllänge oder unter Zuhilfenahme des Bandrücklaufs nahe der Aufgabestelle. Hierdurch erfuhr das Material auf den 12,5 m des Bandrücklaufs eine zusätzliche Abkühlung. Die Laufgeschwindigkeit des Kühlbandes (und somit die Kapazität des Kühlbandes) wurde über die Versuche nur unwesentlich geändert, wodurch über die Versuche ein Durchsatz im Bereich von 150 -165 kg/h resultierte. Das erhaltene Material wurde mit einer Rüttelsiebmaschine (Fa. Allgaier; Siebweite: 1,6 mm und 1,25 mm) von anhaftenden Feinanteilen getrennt. Die Abladetemperatur des Materials wurde durch Messung in einem Dewargefäß mit Thermoelement bestimmt. Die Änderung der Temperatur nach Abnahme vom Band wird im Folgenden als Nachkristallisationswärme bezeichnet. Der Durchsatz wurde mit Stoppuhr und Waage im Mittelteil eines Versuchsdurchlaufes bestimmt. Pro Versuch wurden etwa 20 bis 30 kg Pastillen als Vorlauf genommen. Die erhaltenen Materialien wurden während des Versuchs in F1 Kartons mit PE-Innenbeutel (Symrise Standard Packmittel für Menthol kompaktiert) verpackt.

35

[0064] BEISPIEL 1

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

[0065] Tabelle 1

Versuchsbedingungen

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

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

[0067] BEISPIEL 2

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

[0069] Tabelle 2

Versuchsbedingungen

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

[0070] BEISPIEL 3

[0071] Im Laufe von Versuch 3 wurde das Abnahmemesser am Ende des Kühlbandes entfernt. Der Bandrücklauf wurde als zusätzliche Nachkühlstrecke verwendet. Die Pastillen waren nach Abnahme hart und durchkristallisiert. Die Versuchsbedingungen sind in **Tabelle 3** wiedergegeben; die Pastillen sind in **Abbildung 3** zu sehen.

[0072] Tabelle 3

Versuchsbedingungen

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

[0073] BEISPIEL 4

[0074] Die Pastillen waren vergleichbar zu Beispiel 1. Die Versuchsbedingungen sind in **Tabelle 4** wiedergegeben; die Pastillen sind in **Abbildung 4** zu sehen.

[0075] Tabelle 4

Versuchsbedingungen

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

[0076] BEISPIEL 5

[0077] Im Laufe von Beispiel 5 wurde das Abnahmemesser am Ende des Kühlbandes entfernt. Der Bandrücklauf wurde als zusätzliche Nachkühlstrecke verwendet. Die Pastillen waren nach Abnahme hart und durchkristallisiert. Die Versuchsbedingungen sind in **Tabelle 5** wiedergegeben; die Pastillen sind in **Abbildung 5** zu sehen.

[0078] Tabelle 5

Versuchsbedingungen

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

[0079] BEISPIEL 6, VERGLEICHBSBEISPIEL V1

[0080] Beispiel 1 wurde wiederholt, die Kühlung jedoch mit Hilfe eines Doppelbandkühlers mit gekühlten Stahloberflächen und einer Spaltweite von 0,3 cm (Länge 12 m, Breite 35 cm) durchgeführt. Der Doppelbandkühler wies ebenfalls 3 Kühlzonen (30°C, 30 °C, 15 °C) auf; das Produkt wurde in Form von Schuppen mit Hilfe eines Messers abgenommen.

[0081] Jeweils 5 kg der Pastillen nach dem erfindungsgemäßen Beispiel 1 (Durchmesser: 5 mm) sowie dem Vergleichsbeispiel V1 wurden in Kunststoffbeutel abgefüllt und diese in Kartons über einen Zeitraum von 6 Wochen bei 20 °C gelagert. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 6** zusammengefasst.

[0082] Tabelle 6

Lagertests

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

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

BEISPIEL 7

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

Die Beispiele zeigen, dass die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen festen Kühlstoffe gegenüber den Produkten des Stands der Technik über deutlich verbesserte Lagereigenschaften verfügen. Insbesondere die Tendenz zur Verbackung der Kompaktate sowie deren Sublimationsneigung sind signifikant vermindert. Damit ist es nunmehr möglich, abweichend von den bisherigen Erfordernissen Verpackungskartons einzusetzen, die über keine Gefahrguteinstufung verfügen und daher wesentlich kostengünstiger sind.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur verbackungsfreien Lagerung von festen Kühlstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, dass man diese in Normverpackungen mit einem Fassungsvermögen von maximal 25 l mit den Maßgaben abfüllt, dass
 - (a) die Verpackungen bis maximal zu 50 Vol.-% gefüllt sind und
 - (b) die Füllmenge ein Gewicht von 10 kg nicht übersteigt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Kühlstoffe einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Menthol einschließlich seiner Racemate, Menthol Methyl Ether, Menthone Glyceryl Acetal (FEMA GRAS 3807), Menthone Glyceryl Ketal (FEMA GRAS 3808), Menthyl Lactate (FEMA GRAS 3748), Menthol Ethylene Glycol Carbonate (FEMA GRAS 3805), Menthol Propylene Glycol Carbonate (FEMA GRAS 3806), Menthyl-N-ethyloxamat, Monomethyl Succinate (FEMA GRAS 3810), Monomenthyl Glutamate (FEMA GRAS 4006), Menthoxo-1,2-propanediol (FEMA GRAS 3784), Menthoxo-2-methyl-1,2-propandiol (FEMA GRAS 3849) sowie den Menthancarbonsäureestern und -amiden WS-3, WS-4, WS-5, WS-12, WS-14 und WS-30 sowie deren Gemischen
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Kühlstoffe Mentholverbindungen einsetzt.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Kühlstoffe L-Menthol oder ein Menthol-Racemat einsetzt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Kühlstoffe einsetzt, die einen α -Mentholgehalt von etwa 85 bis etwa 99 Gew.-% besitzen.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Kühlstoffe in Form von Schuppen oder Pastillen einsetzt.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Kühlstoffe einsetzt, die
 - (i) einen Feinanteil von weniger als 5 Gew.-% aufweisen, und/oder
 - (ii) einen alpha-Mentholgehalt von mindestens 80 Gew.-%; und/oder
 - (iii) ein Oberflächen-zu-Volumenverhältnis von kleiner als 2 1/mm aufweisen.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Kühlstoffe einsetzt, die einen Feinanteil von weniger als 2 Gew.-% aufweisen.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Kühlstoffe einsetzt, die ein Oberflächen-zu-Volumenverhältnis von kleiner 1,5 1/mm aufweisen.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Kühlstoffe einsetzt, die gewölbte Oberflächen aufweisen, so dass das Ver-

hältnis von planer Oberfläche zur Gesamtoberfläche des Partikels maximal 60 % beträgt.

- 5 11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Normkartons einsetzt, die voneinander stoßende Böden und Deckelklappen aufweisen.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 und/oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, man Normkartons einsetzt, die aus Wellpappe der Qualität 1.30 c nach WK-10 bestehen.
- 10 13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, man Normkartons einsetzt, die einen Kantenstauchwiderstand (ECT-Wert) von etwa 4 bis etwa 7 kN/m und/oder einen Berstwert von etwa 900 bis etwa 1.000 kPa aufweisen.
- 15 14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass Normkartons des Typ N7 mit den Maßen (Höhe x Länge x Breite) von etwa 400 x 300 x 200 mm einsetzt.

ABBILDUNGEN

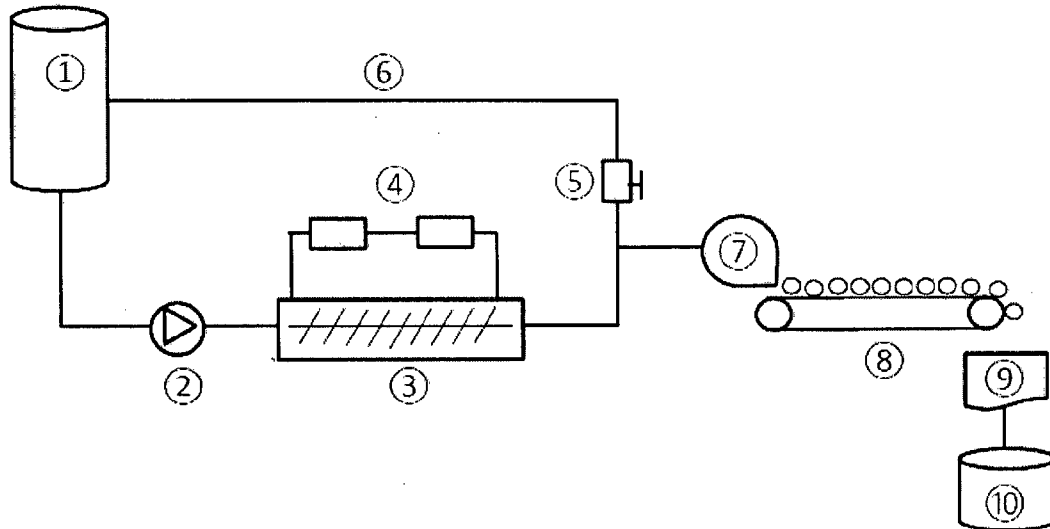


Abbildung 1
Versuchsaufbau

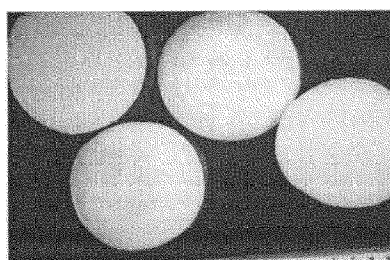
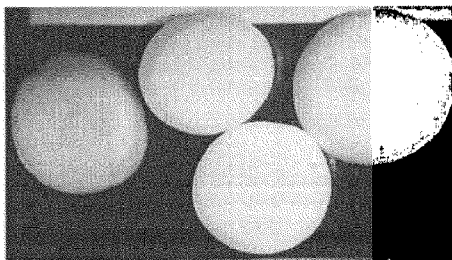


Abbildung 2
Pastillen nach Beispiel 1

Abbildung 3
Pastillen nach Beispiel 2

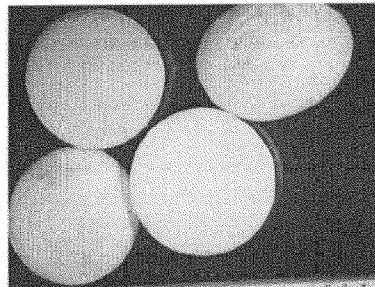
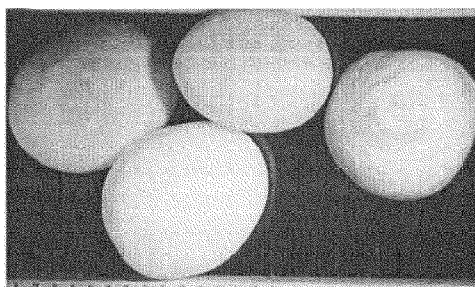


Abbildung 4
Pastillen nach Beispiel 3

Abbildung 5
Pastillen nach Beispiel 4

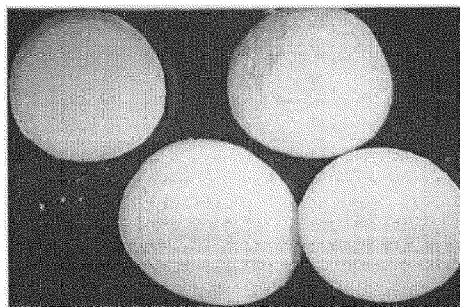
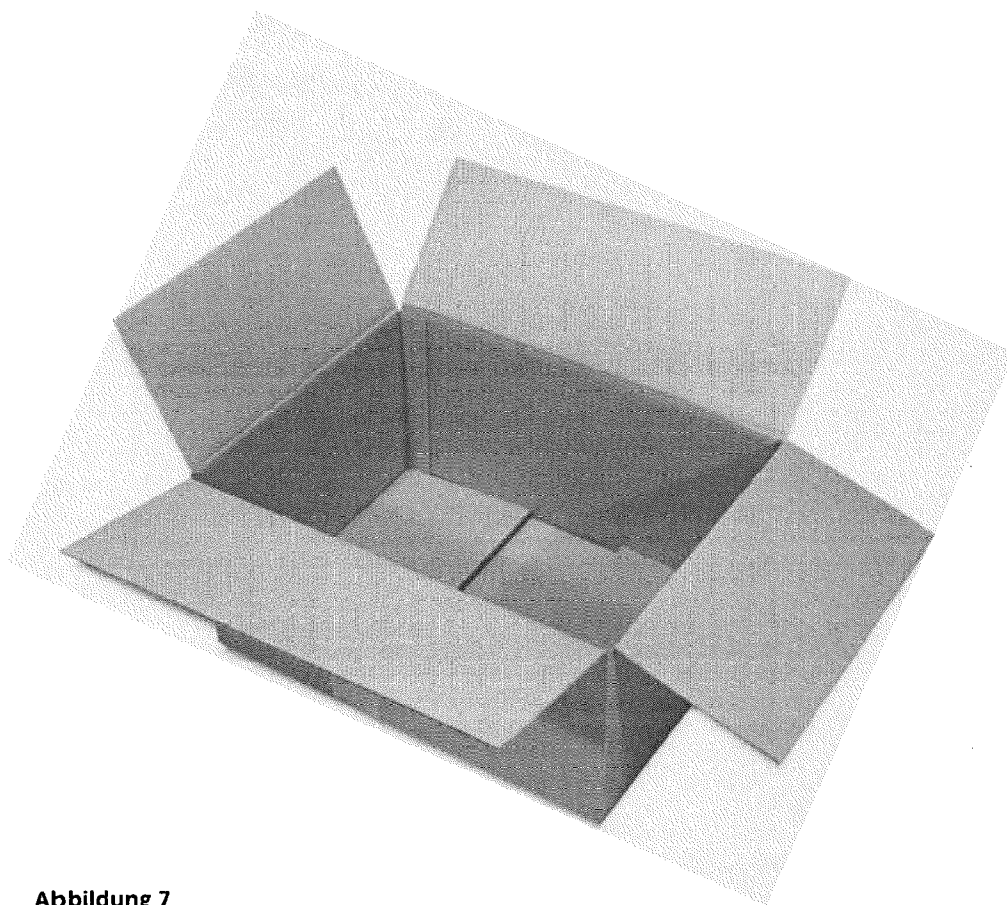


Abbildung 6
Pastillen nach Beispiel 5

5



10

Abbildung 7
Normkarton N7 mit den Abmessungen 400x300x200 mm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/052948

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J2/26 A61K9/20 B65D81/00 C07C35/12
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J A61K B65D C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/152009 A1 (BASF SE [DE]; RAULS MATTHIAS [DE]; BAYER ROBERT [DE]; HEYDRICH GUNNAR) 18 December 2008 (2008-12-18) cited in the application claim 1; examples 1,2 -----	1-14
X	US 3 023 253 A (BAIN JOSEPH P ET AL) 27 February 1962 (1962-02-27) cited in the application claim 1; figure 1 -----	1-14
X	US 3 064 311 A (BAIN JOSEPH P ET AL) 20 November 1962 (1962-11-20) cited in the application claim 1; figure 1 -----	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May 2016

Date of mailing of the international search report

19/05/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gilliquet, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/052948

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

US 3023253	A	27-02-1962	NONE	

US 3064311	A	20-11-1962	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01J2/26 A61K9/20 B65D81/00 C07C35/12 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J A61K B65D C07C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2008/152009 A1 (BASF SE [DE]; RAULS MATTHIAS [DE]; BAYER ROBERT [DE]; HEYDRICH GUNNAR) 18. Dezember 2008 (2008-12-18) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele 1,2 -----	1-14
X	US 3 023 253 A (BAIN JOSEPH P ET AL) 27. Februar 1962 (1962-02-27) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Abbildung 1 -----	1-14
X	US 3 064 311 A (BAIN JOSEPH P ET AL) 20. November 1962 (1962-11-20) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Abbildung 1 -----	1-14
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. Mai 2016		19/05/2016
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Gilliquet, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/052948

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2008152009	A1	18-12-2008	CN 101679163 A 24-03-2010
			EP 2155638 A1 24-02-2010
			ES 2529551 T3 23-02-2015
			JP 5421905 B2 19-02-2014
			JP 5671725 B2 18-02-2015
			JP 2010529160 A 26-08-2010
			JP 2014065709 A 17-04-2014
			US 2010185024 A1 22-07-2010
			WO 2008152009 A1 18-12-2008

US 3023253	A	27-02-1962	KEINE

US 3064311	A	20-11-1962	KEINE
