

(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
30. Juli 2020 (30.07.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/151812 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 29/78 (2006.01) C07C 31/20 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/051575
- (22) Internationales Anmeldedatum:
23. Januar 2019 (23.01.2019)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (71) Anmelder: SYMRISE AG [DE/DE]; Mühlenfeldstraße 1,
37603 Holzminden Niedersachsen (DE).
- (72) Erfinder: SIEWERT, Jürgen; Hauptstrasse 17, 37434
Rollshausen (DE). STEPHAN, Torsten; Angerstraße 18,
37603 Holzminden (DE).
- (74) Anwalt: IP2 PATENTANWALTS GMBH; Schlossstr.
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, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 1,2-ALKANE DIOLS IN A SOLID DOSAGE FORM

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 1,2-ALKANDIOLEN IN FESTER DARREICHUNGSFORM

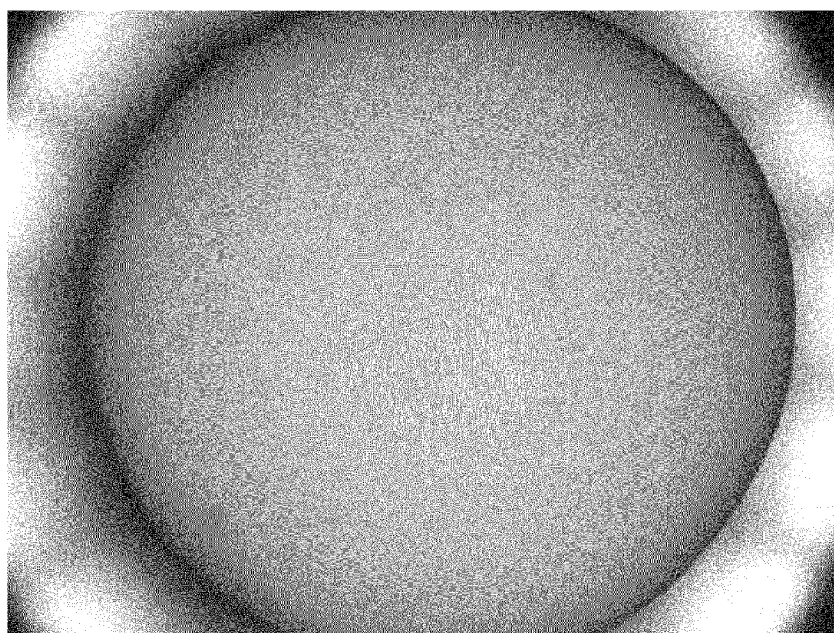


Abbildung (1/5)

(57) Abstract: Proposed is a method for producing 1,2-alkane diols in a solid dosage form, said method comprising or consisting of the following steps: (a) preparing a melt of at least one 1,2-alkane diol; (b) cooling the melt from step (a) to a temperature below the melting point of 1,2-alkane diol, or of an 1,2-alkane diol mixture, to obtain a pre-skimmed melt consisting of a subcooled 1,2-alkane diol, or a subcooled 1,2-alkane diol mixture containing 1,2-alkane diol seed crystals; (c) bringing the mixture from step (b) into contact with a cooled surface, to obtain 1,2-alkane diols, or a 1,2-alkane diol mixture in crystalline form.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Alkandiolen in fester Darreichungsform, umfassend oder bestehend aus den folgenden Schritten: (a) Bereitstellen einer Schmelze mindestens eines 1,2-Alkandiol; (b) Abkühlen der

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2020/151812 A1

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)

Schmelze aus Schritt (a) auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes 1,2-Alkandiol oder der 1,2-Alkandiolmischung unter Erhalt einer vorgekrätzten Schmelze bestehend aus einem unterkühlten 1,2-Alkandiol oder einer unterkühlten 1,2-Alkandiolmischung mit einem Gehalt an 1,2-Alkandiolimpfkristallen; (c) Inkontaktbringen der Mischung aus Schritt (b) mit einer gekühlten Fläche unter Erhalt von 1,2-Alkandiol oder 1,2-Alkandiolmischungen in kristalliner Form.

Verfahren zur Herstellung von 1,2-Alkandiolen in fester Darreichungsform

5

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Pastillierungstechnologie und betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 1,2-Alkandiolen in fester Darreichungsform.

10

TECHNOLOGISCHER HINTERGRUND

[0002] 1,2-Alkandiole werden in den letzten Jahren verstärkt als emulsionsbildende Inhaltsstoffe in verschiedensten Anwendungen eingesetzt – die Anwendungen reichen von Körperpflegemitteln bis hin zu technischen Anwendungen im Bereich Druckertinten.

[0003] Während die niederen 1,2-Alkandiole (1,2-Propandiol bis 1,2-Hexandiol) bei Raumtemperatur einen flüssigen Aggregatzustand aufweisen - sind die mittleren bis höheren 1,2-Alkandiole (ab C₈ = 1,2-Octandiol) bei Raumtemperatur Feststoffe. Die Schmelzpunkte der Feststoffe steigen mit zunehmender Kettenlänge an:

1,2-Octandiol: 27 bis 31°C

1,2-Decandiol: 45 bis 48°C

20 1,2-Dodecandiol: 56 bis 60°C

1,2-Tetradecandiol: 64 bis 70°C

[0004] Bei den Schmelzen von reinen C₈ bis C₁₄ Alkandiolen (> 95% Gehalt an Alkandiol) beobachtet man nach Abkühlung nur eine geringe Erstarrungsneigung. Die Materialien scheinen für Stunden oder Tage in einem metastabilen, flüssigen Zustand zu verweilen bis sich Keimzellen für die Erstarrung bzw. Kristallisation ausgebildet haben. Nach Entstehen solcher Keimzellen erfolgt anschließend eine Kristallisation welche, je nach Temperaturgradienten, durch ungeordnete Erstarrung der Schmelze überlagert wird. Nach Verfestigung des Produktes erhält man somit ein teilkristallines Produkt.

[0005] Der Erstarrungsvorgang der Materialien verläuft üblicherweise unter Volumeneffekten ab – d.h. es erfolgt eine Volumenausdehnung des Materials, wobei das feste Material eine raue, unebene Oberfläche aufweist. Aus produktionstechnischer Sicht ist diese Materialeigenschaft problematisch, da Abfüllgebinde erst nach erfolgter Erstarrung verschlossen werden können, um Deformation der Packmittel zu vermeiden. Um Verzögerungen im Materialfluss zu verringern bzw. zu vermeiden sind schnell erstarrende Schmelzen wünschenswert.

[0006] Der Einsatz bzw. die Dosierung von Feststoffen für die Zubereitung von Anwendungsmischungen stellt üblicherweise einen größeren technischen und logistischen Aufwand dar. Die Feststoffe müssen in den Anlieferungsgebinden (typischerweise bis zu 180 kg in Stahlfässern) aufgeschmolzen werden um dann als Flüssigkeit in die Mischung dosiert zu werden. Der Aufschmelzprozess muss hierbei unter einer Inertgasatmosphäre erfolgen, da bei Einwirkung von Luftsauerstoff bei erhöhten Temperaturen eine Produktschädigung nicht ausgeschlossen werden kann. Ein solcher Aufschmelzprozess kann je nach technischen Möglichkeiten des Anwenders bis zu mehreren Stunden oder sogar Tagen dauern. Somit ist eine kurzfristige Produktionsplanung nur eingeschränkt möglich. Weiterhin muss für den Abkühlungsprozess ebenfalls eine Inertgasatmosphäre gewährleistet sein, um Produktschädigungen auszuschließen. Dies ist insbesondere zu beachten wenn nur geringe Mengen an Alkandiolen für eine Mischung eingesetzt werden und die Vorratsgebinde entsprechend häufig aufgewärmt/abgekühlt werden müssen.

RELEVANTER STAND DER TECHNIK

[0007] Aus der **WO 2016/016154 A1** (SYMRISE) ist ein Verfahren zur Herstellung von festen Kühlstoffen bekannt, bei dem man eine vorgekrätzte Schmelze von Mentholverbindungen durch gleichmäßige Vertropfung auf eine vorgekühlte Fläche aufgibt.

AUFGABE DER ERFINDUNG

[0008] Aus der oben beschriebenen Problematik bei der Herstellung von Mischungen unter Verwendung von geringen Mengen an Alkandiolen ergibt sich die Notwendigkeit einer festen Darreichungsform für 1,2-Alkandiole welche eine Dosierung ohne vorheriges Aufschmelzen zulässt.

[0009] Durch die oben beschriebenen Stoffcharakteristiken ist eine direkte Verfestigung der Schmelze von mittleren 1,2-Alkandiolen durch Vertropfen oder Pastillieren, die Herstellung von Schuppen (über eine Schuppenwalze) oder eine Kristallisation nicht möglich. Bei der Vertropfung von z.B. 1,2-Decandiol konnten keine Pastillen, sondern nur ein dünner Produktfilm erhalten werden. Das feste 1,2-Decandiol lag nach Aufgabe der Schmelze als Tropfen auf einer gekühlten Oberfläche nach 2 Minuten vor. Die Ablösung von der gekühlten Oberfläche gestaltete sich schwierig – das verfestigte/geschuppte Material konnte nur unter Bildung von Feinteilen (Bruchstücken) erhalten werden. Weiterhin unterlag der wachsartige Anteil des erhaltenen Feststoffes einer Nachkristallisation, wobei nach einigen Tagen eine raue, brüchige Oberfläche auf dem Feststoff zutage trat. Bei Lagerung von so erhaltenen Schuppen entsteht durch mechanische Reibung ein nicht zu vernachlässigender Feinanteil im Packmittel bzw. im Falle einer noch nicht vollständig abgeschlossenen Nachkristallisation führt diese zum Verklumpen des Materials. Durch die eben beschriebenen Prozesse wird die Ausbildung sowohl von Fein- als auch von Grobanteilen begünstigt –diese sind für eine spätere Feststoffdosierung

unerwünscht und nachteilhaft. Verklumpte Aggregate müssen teilweise unter hohen mechanischen Aufwand vor dem Einsatz wieder vereinzelt werden, während Feinanteile nur unter erhöhtem Schutzaufwand gehandhabt werden können.

[0010] Wie vorhergehend beschrieben ist der durch direkte Verfestigung/Vertropfung erhaltene Feststoff von 1,2-Alkandiolen nur von eingeschränktem praktischem Nutzen. Entsprechend ergibt sich die Notwendigkeit von alternativen Herstellverfahren für feste Darreichungsformen.

[0011] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat daher darin bestanden, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung fester Darreichungsformen von 1,2-Alkandiolen zur Verfügung zu stellen, das frei von den eingangs geschilderten Nachteilen ist. Insbesondere sollte sich das Verfahren dadurch auszeichnen, dass die Pastillen einen sehr geringen Feinstaubanteil besitzen, auch nach längerer Lagerung eine möglichst glatte Oberfläche aufweisen und keine Neigung zum Verklumpen zeigen.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0012] Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Alkandiolen in fester Darreichungsform, umfassend oder bestehend aus den folgenden Schritten:

- (a) Bereitstellen einer Schmelze mindestens eines 1,2-Alkandiols;
- (b) Abkühlen der Schmelze aus Schritt (a) auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes 1,2-Alkandiols oder der 1,2-Alkandiolmischung unter Erhalt einer vorgekrätzten Schmelze bestehend aus einem unterkühlten 1,2-Alkandiol oder einer unterkühlten 1,2-Alkandiolmischung mit einem Gehalt an 1,2-Alkandiolimpfkristallen;
- (c) Inkontaktbringen der Mischung aus Schritt (b) mit einer gekühlten Fläche unter Erhalt von 1,2-Alkandiolen oder 1,2-Alkandiolmischungen in kristalliner Form.

[0013] Auf der Suche nach Problemlösungen wurde die Vertropfung/Pastillierung von vorgekrätzten Schmelzen der 1,2-Alkandiole untersucht. Die Schmelzen wurden hierzu in einem Doppelmantelgefäß mit einem randgängigen Flügelrührer unter Rühren abgekühlt. Hierbei wurden durch den randgängigen Rührer Impfkristalle erzeugt und gleichzeitig zerkleinert. Durch Abkühlung mit einem Thermostaten unter den Schmelzpunkt des 1,2-Alkandiols konnte so eine Mischung/Slurry/Brei von Impfkristallen und dem unterkühlten Diol erzeugt werden. Überraschenderweise konnten solche Mischungen einfach zu Pastillen vertropft werden. Hierzu wurde der Kristallbrei mit einer Pipette auf eine gekühlte Oberfläche getropft – die so erhaltenen Pastillen wurden für eine gewisse Zeit bei Raumtemperatur nachgekühlt und konnten dann mit einem Schaber leicht von der gekühlten Oberfläche entfernt werden.

[0014] Die so erhaltenen Pastillen weisen – auch nach längerer Lagerung - eine glatte bis leicht raue Oberfläche auf. Je höher der Kristallanteil in der verarbeiteten Slurry desto glatter erscheinen die Oberflächen. Auch nach längerer Lagerung der frisch hergestellten Pastillen wurde kein Verklumpen der Pastillen beobachtet.

5

1,2-ALKANDIOLE

[0015] Erfindungsgemäß werden 1,2-Alkandiole eingesetzt, die 8 bis 14 Kohlenstoffatome aufweisen. Dazu setzt man mindestens ein 1,2-Alkandiol und vorzugsweise mindestens zwei Alkandiole ein, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von 1,2-Octandiol, 1,2-Decandiol, 1,2-Dodecandiol und 1,2-Tetradecandiol. Üblicherweise werden 1,2-Alkandiole in technischer Qualität eingesetzt, die einen 1,2-Alkandiolgehalt von mindestens 92 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-% und insbesondere mindestens 98 Gew.-% aufweisen.

10

[0016] Grundsätzlich ist es auch möglich, den genannten mittelkettigen 1,2-Alkandiolen kürzerkettige Homologe, insbesondere 1,2-Pentandiol und/oder 1,2-Hexandiol zuzusetzen, wobei die Mengen etwa 5 bis etwa 15 Gew.-% betragen können und nach oben hin nur durch eine ausreichende Festigkeit der Endprodukte begrenzt wird.

15

PASTILLIERUNGSVERFAHREN

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass man 1,2-Alkandiole mit glatter oder annähernd glatter Oberfläche herstellt.

20

[0018] Im ersten Schritt werden die 1,2-Alkandiole aufgeschmolzen, d.h. je nach Kettenlänge auf etwa 60 bis etwa 80 °C erwärmt. Die so erhaltenen Schmelzen werden dann unter Rühren abgekühlt. Dies kann beispielsweise in einem Rührgefäß mit Mantelkühlung unter Einsatz eines Flügelrührers erfolgen. Es wird – wieder je nach Kettenlänge - bei etwa 40 bis 65 °C eine unterkühlte („vorgekrätzte“) Schmelze erhalten, in der sich Impfkristalle bilden. Der Abkühlvorgang wird fortgesetzt, bis der Gehalt an Impfkristallen mindestens 1 Gew.-% und vorzugsweise mindestens 5 Gew.-% beträgt. Hilfsweise kann man auch Impfkristalle von außen zudosieren.

25

[0019] Ein weiterer limitierender Faktor ist die Viskosität, die über das Drehmoment des Rührers bestimmt wird und vorzugsweise im Bereich von etwa 5 bis etwa 15 Ncm und insbesondere etwa 8 bis etwa 12 Ncm liegen sollte.

30

[0020] Hat die vorgekrätzte Schmelze die erforderliche Viskosität erreicht wird sie beispielsweise auf eine gekühlte Fläche vertropft, wobei sich gleichförmige und regelmäßige Pastillen bilden. Nach einer Ruhezeit, die bei Umgebungstemperatur durchgeführt werden und etwa 1 bis etwa 5 Minuten betragen kann, können die Pastillen beispielsweise mit einem Schaber von der gekühlten Fläche abgenommen werden.

35

[0021] Alternativ kann die vorgekrätzte Schmelze auch zwischen zwei gekühlten Flächen verfestigt werden, die vorzugsweise einen Abstand von wenigen Zentimeter bis einigen Millimeter aufweisen können. Hierbei werden feste Massen, aber keine Pastillen erhalten.

[0022] Die Temperatur der gekühlten Flächen kann jeweils im Bereich von etwa 15 bis etwa 22 °C und vorzugsweise zwischen 18 und 20 °C liegen.

1,2-ALKANDIOLE IN PASTILLIERTER FORM:

[0023] Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung umfassen:

[0024] 1,2-Decandiol in pastillierter Form, dadurch erhalten, dass man

- 10 (a) 1,2-Decandiol bei etwa 60 °C aufschmilzt,
- (b) die Schmelze aus Schritt (a) unter Rühren schrittweise bis auf etwa 40 bis 43 °C abkühlt, bis die Schmelze Impfkristalle ausscheidet und ein Drehmoment bzw. eine Viskosität von etwa 8 bis etwa 12 Ncm erreicht hat,
- (c) die vorgekrätzte Schmelze aus Schritt (b) auf eine vorgekühlte Fläche vertropft, die eine
15 Temperatur im Bereich von etwa 18 bis etwa 20 °C aufweist und
- (d) die so erhaltenen Pastillen nach einer Verfestigungszeit von etwa 1 bis etwa 5 Minuten von der vorgekühlten Fläche abnimmt.

[0025] 1,2-Dodecandiol in pastillierter Form, dadurch erhalten, dass man

- (a) 1,2-Dodecandiol bei etwa 60 °C aufschmilzt,
- 20 (b) die Schmelze aus Schritt (a) unter Rühren schrittweise bis auf etwa 50 bis 52 °C abkühlt, bis die Schmelze Impfkristalle ausscheidet und ein Drehmoment bzw. eine Viskosität von etwa 8 bis etwa 12 Ncm erreicht hat,
- (c) die vorgekrätzte Schmelze aus Schritt (b) auf eine vorgekühlte Fläche vertropft, die eine Temperatur im Bereich von etwa 18 bis etwa 20 °C aufweist und
- 25 (d) die so erhaltenen Pastillen nach einer Verfestigungszeit von etwa 1 bis etwa 5

[0026] 1,2-Tetradecandiol in pastillierter Form, dadurch erhalten, dass man

- (a) 1,2-Tetradecandiol bei etwa 80 °C aufschmilzt,
- (b) die Schmelze aus Schritt (a) unter Rühren schrittweise bis auf etwa 61 bis 63 °C abkühlt, bis die Schmelze Impfkristalle ausscheidet und ein Drehmoment bzw. eine Visko-
30 sität von etwa 8 bis etwa 12 Ncm erreicht hat,
- (c) die vorgekrätzte Schmelze aus Schritt (b) auf eine vorgekühlte Fläche vertropft, die eine Temperatur im Bereich von etwa 18 bis etwa 20 °C aufweist und
- (d) die so erhaltenen Pastillen nach einer Verfestigungszeit von etwa 1 bis etwa 5 Minuten von der vorgekühlten Fläche abnimmt.

GEWERBLICHE ANWENDBARKEIT

5 **[0027]** Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen festen 1,2-Alkandiole können beispielsweise in Säcke abgepackt und praktisch beliebig lange gelagert werden, ohne dass es zu Verklumpen oder Abrieb und Bildung von Feinstaub kommt.

[0028] Die Pastillen können für vielfältige Zwecke genutzt werden, beispielsweise als Bestandteile von kosmetischen oder pharmazeutischen Zubereitungen.

BEISPIELE

Beispiel 1

Decandiol-1,2

[0029] Herstellung der Krätze:

In einem thermostatisierten 250 mL Doppelmantelgefäß mit einem randgängigen Blattrührer wurde eine Schmelze (60°C) von 1,2-Decandiol (98%) bei konstanter Rührgeschwindigkeit (50 U/min) schrittweise abgekühlt. (Das vom Rührer aufzuwendende Drehmoment wurde als Maß für die Viskosität der Schmelze erfasst.) Nach Erreichen des Schmelzpunktes konnten erste Kristalle in der Schmelze beobachtet werden. Optional können zu diesem Zeitpunkt Impfkristalle als Starthilfe zugegeben werden um die Ausbildung des Kristallbettes zu beschleunigen. Die Temperatur der Krätzmenge wurde weiter um 0,2°C/h abgekühlt wobei eine Zunahme der Kristallmenge beobachtet werden konnte. Wurde die gewünschte Viskosität der Schmelze erreicht wurden mit Hilfe einer Pipette Tropfen auf eine auf 18-20°C gekühlte Stahloberfläche gegeben. Die Dauer bis zur Verfestigung der Pastillen wurde bestimmt.

[0030] b) Ergebnisse der Pastillierung:

Temperatur der Schmelze [°C]	42,8 – 41,7
Drehmoment (Viskosität) [Ncm]	8,2 – 11,7
Verfestigungsdauer [sec]	10 – 30
Schmelzpunkt [°C]	47,1 – 47,6
Durchschnittliche Höhe [mm]	3,5 – 5,5
Durchmesser [mm]	11 – 16
Einzelgewicht [g]	0,3 – 0,5

[0031] Nach einer Zeit von 1 min wurden die so erhaltenen Pastillen mit Hilfe eines Schabers von der Metalloberfläche entfernt und die Konsistenz der Pastille geprüft. Die Pastillen waren zu diesem Zeitpunkt vollständig erstarrt.

[0032] Für Lagertests wurden Pastillen nach der Entnahme von der Metalloberfläche in einer Schütthöhe von 20 cm über 4 Wochen bei Raumtemperatur gelagert. Nach dieser Zeit wurde das Lagergefäß auf Verklumpung und Feinanteile überprüft. Die gemäß Beispiel 1.1 erzeugten Pastillen waren schüttfähig und wiesen einen sehr geringen Verklumpungsgrad auf. Feinanteile waren in dem Lagergefäß nicht zu beobachten. **Abbildung 1** zeigt eine Pastille nach Beispiel 1.

Beispiel 2

Doppelseitige Kühlung

[0033] Eine nach obigem Verfahren hergestellte Slurry mit einer Temperatur von 42,2°C (9,5 Ncm) wurde zwischen zwei gleichmäßig beabstandete, gekühlte Metallflächen (18°C, Distanz 2-5 mm) gegeben. Nach einer Kontaktzeit von 1 min wurde die obere Fläche entfernt und der erhaltene Feststoff wurde mittels eines Spatels zu Schuppen zerbrochen. Nach Entfernung von Feinanteilen wurde das Material direkt zu Lagertests eingesetzt. Nach einer Lagerzeit von 4 Wochen wurde das Lagergefäß auf Verklumpung und Feinanteile überprüft. Die gelagerten Schuppen waren leicht zu vereinzeln und wiesen einen geringen Feinanteil auf (bedingt durch mechanische Belastung bei der Befüllung).

Vergleichsbeispiel V1

[0034] Schmelzen von Decandiol-1,2 (98,5%) wurden mit einer definierten Temperatur mittels einer Pipette auf eine temperierte Stahloberfläche (19-21°C) vertropft. Die benötigte Zeit bis zur Erstarrung der so erzeugten Tropfen/Schuppen wurde bestimmt.

[0035] b) Ergebnisse der Pastillierung:

Temperatur der Schmelze 45°C/50°C/60°C	1,5 – 2,0 – 2,5
Schmelzpunkt [°C]	47,1 – 47,6
Durchschnittliche Höhe [mm]	3,0 – 3,5
Durchmesser [mm]	9 - 11
Einzelgewicht [g]	0,2 – 0,3

[0036] Die auf die gekühlte Oberfläche aufgesetzten Tropfen zerliefen stärker, wodurch breitere, flächigere und wenig erhabene Feststoffe erhalten wurden. (geringere Höhe, mehr Grundfläche). In allen Fällen wurden Feststoffe erhalten, welche eine raue, unebene Oberfläche mit blasenartigen Einschlüssen aufwiesen. Für Lagertests wurden Pastillen nach der Entnahme von der Metalloberfläche in einer Schütthöhe von ca. 20 cm über 4 Wochen bei Raumtemperatur gelagert. Nach dieser Zeit wurde das Lagergefäß auf Verklumpung und Feinanteile überprüft. Die gemäß Beispiel 2 erzeugten Pastillen waren nicht schüttfähig und wiesen einen hohen Verklumpungsgrad auf. Feinanteile, bedingt durch die filigrane, raue Oberfläche, waren in dem Lagergefäß vorhanden. Diese Feinanteile tragen zusätzlich zu der rauen Oberfläche der Pastillen zur Bildung von Agglomeraten/zur Verklumpung der Pastillen bei. **Abbildung 2** zeigt eine Pastille gemäß dem Vergleichsbeispiel V1.

Beispiel 3*Dodecandiol-1,2***[0037]** a) Herstellung der Krätze

In einem thermostatisierten 250 mL Doppelmantelgefäß mit einem randgängigen Blattrührer wurde eine Schmelze (60°C) von 1,2-Dodecandiol (99%) bei konstanter Rührgeschwindigkeit (50 U/min) schrittweise abgekühlt. (Das vom Rührer aufzuwendende Drehmoment wurde als Maß für die Viskosität der Schmelze erfasst.) Nach Erreichen des Schmelzpunktes konnten erste Kristalle in der Schmelze beobachtet werden. Optional können zu diesem Zeitpunkt Impfkristalle als Starthilfe zugegeben werden um die Ausbildung des Kristallbettes zu beschleunigen. Die Temperatur der Krätzmenge wurde weiter um 0,2°C/h abgekühlt wobei eine Zunahme der Kristallmenge beobachtet werden konnte. Wurde die gewünschte Viskosität der Schmelze erreicht wurden mit Hilfe einer Pipette Tropfen auf eine auf 18-20°C gekühlte Stahloberfläche gegeben. Die Dauer bis zur Verfestigung der Pastillen wurde bestimmt.

[0038] b) Ergebnisse der Pastillierung:

Temperatur der Schmelze [°C]	52,0 – 51,5
Drehmoment (Viskosität) [Ncm]	8,8 – 9,8
Verfestigungsdauer [sec]	20 - 30
Schmelzpunkt [°C]	59,1 – 59,5
Durchschnittliche Höhe [mm]	3,5 – 5,0
Durchmesser [mm]	10 - 15
Einzelgewicht [g]	0,3 – 0,4

[0039] Nach einer Zeit von 1 min wurden die so erhaltenen Pastillen mit Hilfe eines Schabers von der Metalloberfläche entfernt und die Konsistenz der Pastille geprüft. Die Pastillen waren zu diesem Zeitpunkt vollständig erstarrt (d.h. sie wiesen keine weichen/nicht erstarrten Anteile auf). **Abbildung 3** zeigt eine Pastille nach Beispiel 3.

Vergleichsbeispiel V2

[0040] Eine Schmelze von Dodecandiol-1,2 (99%) wurden bei 60°C mittels einer Pipette auf eine temperierte Stahloberfläche (18-20°C) vertropft. Nach einer Zeit von 1 min wurden die Pastillen auf Konsistenz geprüft. Die so erzeugten Pastillen waren nicht vollständig ausgehärtet und wiesen weiche Einschlüsse auf. Die Oberflächen der so erzeugten Pastillen waren rau und uneben. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Pastillen: 59,0°C. **Abbildung 4** zeigt eine Pastille gemäß Vergleichsbeispiel V2.

Beispiel 4

*Herstellung von Tetradecandiol-1,2***[0041]** a) Herstellung der Krätze:

In einem thermostatisierten 250 mL Doppelmantelgefäß mit einem randgängigen Blattrührer wurde eine Schmelze (80°C) von 1,2-Tetradecandiol (97%) bei konstanter Rührgeschwindigkeit (50 U/min) schrittweise abgekühlt. (Das vom Rührer aufzuwendende Drehmoment wurde als Maß für die Viskosität der Schmelze erfasst.) Nach Erreichen des Schmelzpunktes konnten erste Kristalle in der Schmelze beobachtet werden. Optional können zu diesem Zeitpunkt Impfkristalle als Starthilfe zugegeben werden um die Ausbildung des Kristallbettes zu beschleunigen. Die Temperatur der Krätzmenge wurde weiter um 0,2°C/h abgekühlt wobei eine Zunahme der Kristallmenge beobachtet werden konnte. Wurde die gewünschte Viskosität der Schmelze erreicht wurden mit Hilfe einer Pipette Tropfen auf eine auf 18-20°C gekühlte Stahloberfläche gegeben. Die Dauer bis zur Verfestigung der Pastillen wurde bestimmt.

[0042] b) Ergebnisse der Pastillierung:

Temperatur der Schmelze [°C]	62,0
Drehmoment (Viskosität) [Ncm]	8,7 – 11,5
Verfestigungsdauer [sec]	< 10
Schmelzpunkt [°C]	66,5
Durchschnittliche Höhe [mm]	3,5 – 4,5
Durchmesser [mm]	13,5 – 15,5
Einzelgewicht [g]	0,5 – 0,6

Nach einer Zeit von 1 min wurden die so erhaltenen Pastillen mit Hilfe eines Schabers von der Metalloberfläche entfernt und die Konsistenz der Pastille geprüft. Die Pastillen waren zu diesem Zeitpunkt vollständig erstarrt. **Abbildung 5** zeigt eine Pastille gemäß Beispiel 4.

Vergleichsbeispiel V3

Eine Schmelze von Tetradecandiol-1,2 (97%) wurden bei 80°C mittels einer Pipette auf eine temperierte Stahloberfläche (18-21°C) vertropft. Nach einer Zeit von 1 min wurden die Pastillen auf Konsistenz geprüft. Die so erzeugten Pastillen waren nicht vollständig ausgehärtet und wiesen wenige weiche Einschlüsse auf. Die Oberflächen der so erzeugten Pastillen waren rau und uneben. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Pastillen: 64,3°C

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 1,2-Alkandiolen in fester Darreichungsform, umfassend oder bestehend aus den folgenden Schritten:
 - 5 (a) Bereitstellen einer Schmelze mindestens eines 1,2-Alkandiols;
 - (b) Abkühlen der Schmelze aus Schritt (a) auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes 1,2-Alkandiols oder der 1,2-Alkandiolmischung unter Erhalt einer vorgekrätzten Schmelze bestehend aus einem unterkühlten 1,2-Alkandiol oder einer unterkühlten 1,2-Alkandiolmischung mit einem Gehalt an 1,2-Alkandiolimpfkristallen;
10
 - (c) Inkontaktbringen der Mischung aus Schritt (b) mit einer gekühlten Fläche unter Erhalt von 1,2-Alkandiolen oder 1,2-Alkandiolmischungen in kristalliner Form.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man 1,2- Alkandiole einsetzt, die 8 bis 14 Kohlenstoffatome aufweisen.
- 15 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass man mindestens ein 1,2-Alkandiol und vorzugsweise mindestens zwei Alkandiole einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von 1,2-Octandiol, 1,2-Decandiol, 1,2-Dodecandiol und 1,2-Tetradecandiol.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass
20 man 1,2-Alkandiole in technischer Qualität einsetzt, die einen 1,2-Alkandiolgehalt von mindestens 92 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-% aufweisen.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass man 1,2-Alkandiole mit glatter oder annähernd glatter Oberfläche herstellt.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass
25 man die Schmelzen unter Rühren abkühlt.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Schmelzen solange abkühlt, bis der Anteil an Impfkristallen in der vorgekrätzten Schmelze mindestens 1 Gew.-% beträgt.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass
30 man der vorgekrätzten Schmelze zusätzliche Impfkristalle zufügt.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die vorgekrätzte Schmelze abkühlt, bis diese beim Rühren ein Drehmoment bzw. eine Viskosität im Bereich von etwa 5 bis etwa 15 Ncm aufweist.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass
35 die vorgekrätzten Schmelzen auf eine gekühlte Fläche vertropft werden.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die vorgekrätzten Schmelzen zwischen zwei gekühlten Flächen verfestigt werden.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die gekühlten Flächen eine Temperatur im Bereich von etwa 15 bis etwa 22 °C aufweisen.
- 5 13. 1,2-Decandiol in pastillierter Form, dadurch erhalten, dass man
- (a) 1,2-Decandiol bei etwa 60 °C aufschmilzt,
 - (b) die Schmelze aus Schritt (a) unter Rühren schrittweise bis auf etwa 40 bis 43 °C abkühlt, bis die Schmelze Impfkristalle ausscheidet und ein Drehmoment bzw. eine Viskosität von etwa 8 bis etwa 12 Ncm erreicht hat,
 - 10 (c) die vorgekrätzte Schmelze aus Schritt (b) auf eine vorgekühlte Fläche vertropft, die eine Temperatur im Bereich von etwa 18 bis etwa 20 °C aufweist und
 - (d) die so erhaltenen Pastillen nach einer Verfestigungszeit von etwa 1 bis etwa 5 Minuten von der vorgekühlten Fläche abnimmt.
- 15 14. 1,2-Dodecandiol in pastillierter Form, dadurch erhalten, dass man
- (a) 1,2-Dodecandiol bei etwa 60 °C aufschmilzt,
 - (b) die Schmelze aus Schritt (a) unter Rühren schrittweise bis auf etwa 50 bis 52 °C abkühlt, bis die Schmelze Impfkristalle ausscheidet und ein Drehmoment bzw. eine Viskosität von etwa 8 bis etwa 12 Ncm erreicht hat,
 - 20 (c) die vorgekrätzte Schmelze aus Schritt (b) auf eine vorgekühlte Fläche vertropft, die eine Temperatur im Bereich von etwa 18 bis etwa 20 °C aufweist und
 - (d) die so erhaltenen Pastillen nach einer Verfestigungszeit von etwa 1 bis etwa 5 Minuten von der vorgekühlten Fläche abnimmt.
- 15 15. 1,2-Tetradecandiol in pastillierter Form, dadurch erhalten, dass man
- 25 (a) 1,2-Tetradecandiol bei etwa 80 °C aufschmilzt,
 - (b) die Schmelze aus Schritt (a) unter Rühren schrittweise bis auf etwa 61 bis 63 °C abkühlt, bis die Schmelze Impfkristalle ausscheidet und ein Drehmoment bzw. eine Viskosität von etwa 8 bis etwa 12 Ncm erreicht hat,
 - 30 (c) die vorgekrätzte Schmelze aus Schritt (b) auf eine vorgekühlte Fläche vertropft, die eine Temperatur im Bereich von etwa 18 bis etwa 20 °C aufweist und
 - (d) die so erhaltenen Pastillen nach einer Verfestigungszeit von etwa 1 bis etwa 5 Minuten von der vorgekühlten Fläche abnimmt.

ZEICHNUNGEN (5)

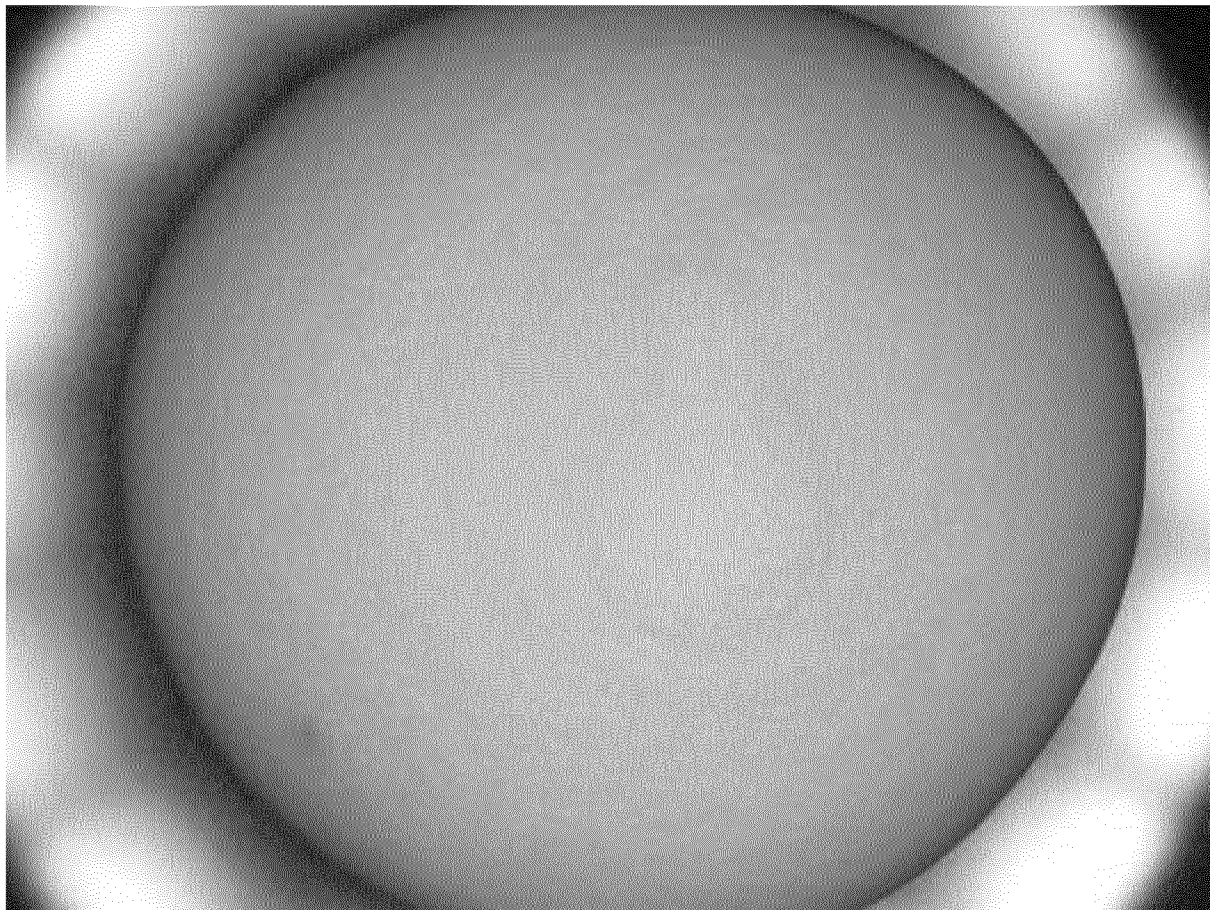


Abbildung (1/5)

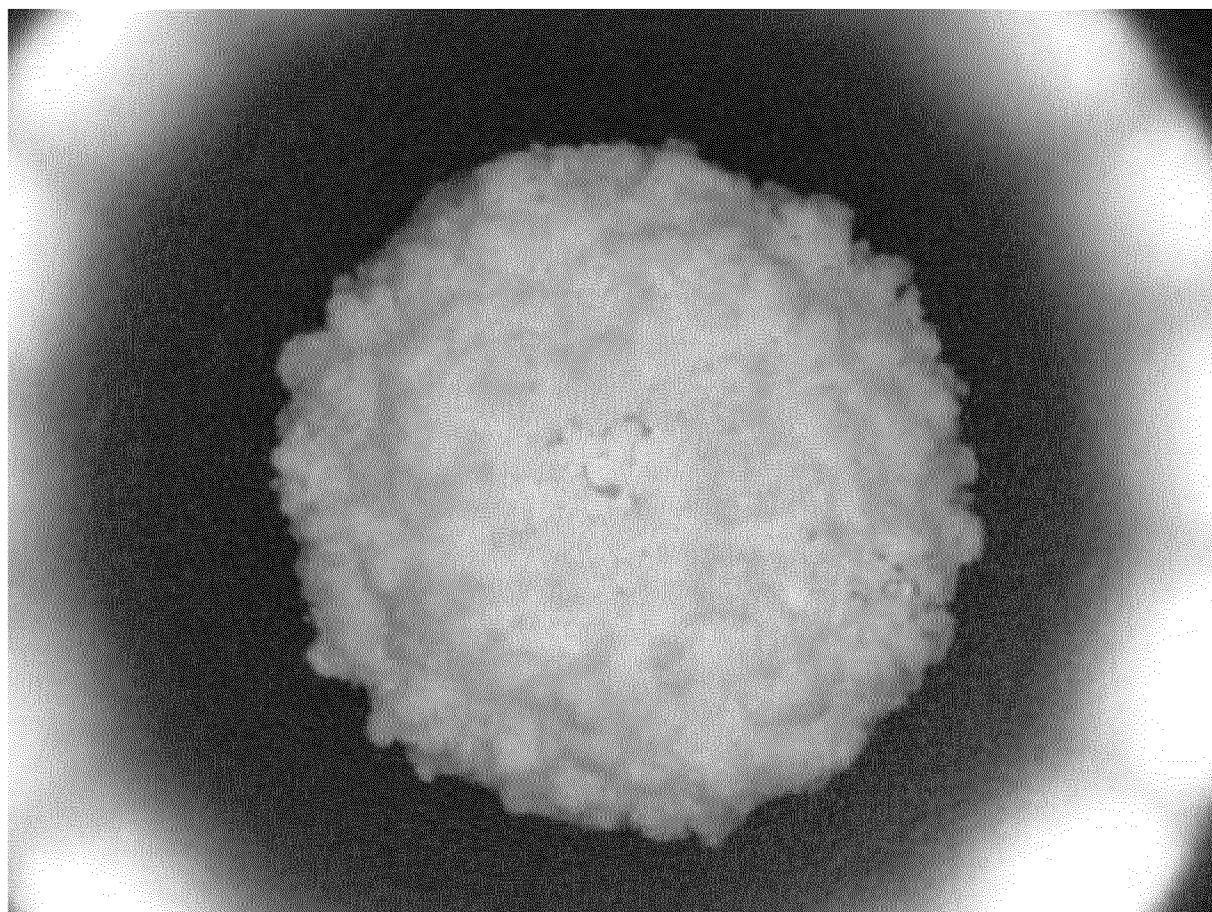


Abbildung (2/5)

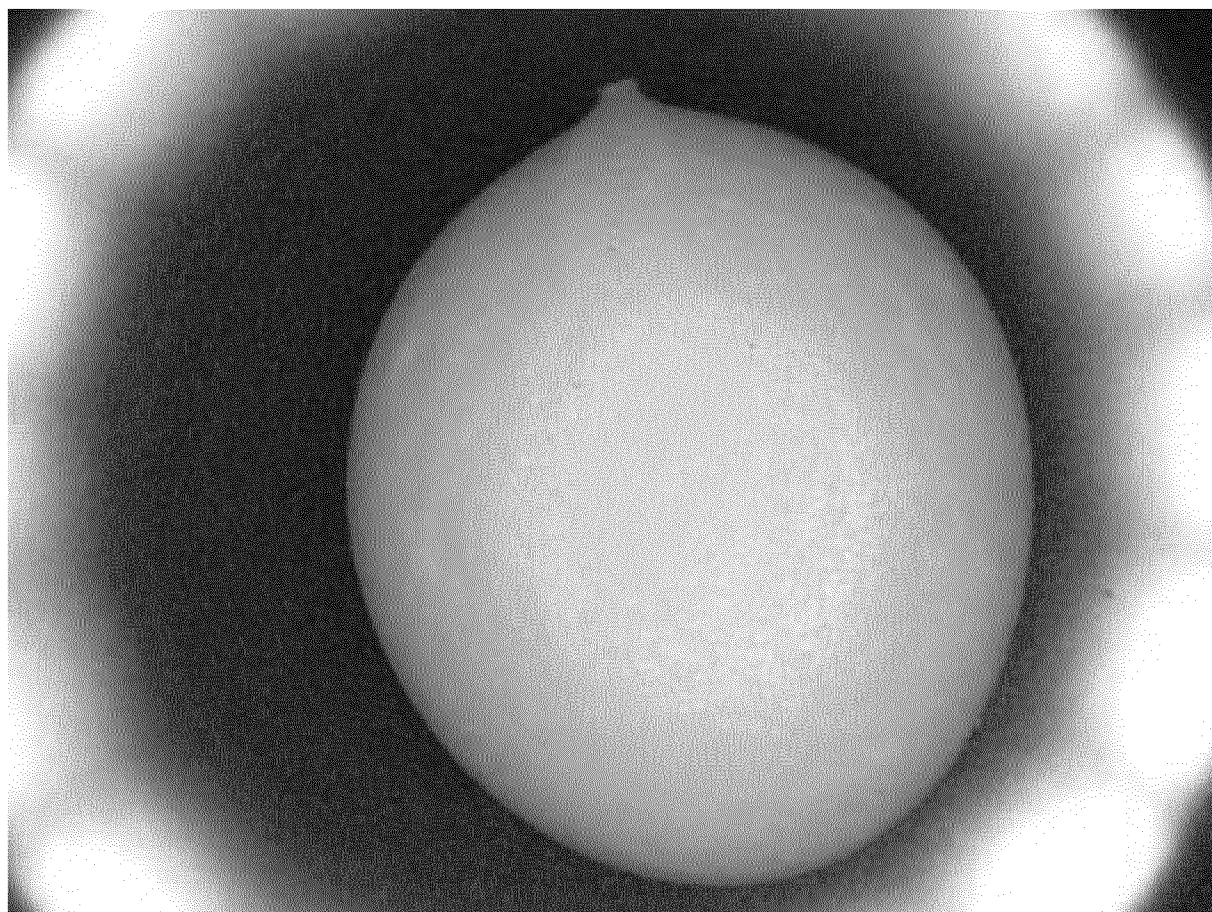


Abbildung (3/5)



Abbildung (4/5)



Abbildung (5/5)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/051575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C07C 29/78*(2006.01)i; *C07C 31/20*(2006.01)i

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)

C07B; 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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4855217 B2 (ADEKA CORP) 18 January 2012 (2012-01-18) examples	1-12
A	EP 1876162 A1 (ADEKA CORP [JP]) 09 January 2008 (2008-01-09) claims; examples	1-15
A	WO 2008046796 A2 (SYMRISE GMBH & CO KG [DE]; SCHMAUS GERHARD [DE]; LANGE SABINE [DE]) 24 April 2008 (2008-04-24) claims; examples	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 October 2019

Date of mailing of the international search report

14 October 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Kardinal, Siegmars

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/051575

Patent document cited in search report				Publication date (day/month/year)			Patent family member(s)				Publication date (day/month/year)		
JP	4855217	B2		18 January 2012			JP	4855217	B2		18 January 2012		
							JP	2008115121	A		22 May 2008		
EP	1876162	A1		09 January 2008			CN	101166703	A		23 April 2008		
							EP	1876162	A1		09 January 2008		
							JP	5024952	B2		12 September 2012		
							JP	WO2006118111	A1		18 December 2008		
							KR	20080009714	A		29 January 2008		
							US	2009312418	A1		17 December 2009		
							US	2011301389	A1		08 December 2011		
							WO	2006118111	A1		09 November 2006		
WO	2008046796	A2		24 April 2008			NONE						

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C29/78 C07C31/20
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07B 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, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JP 4 855217 B2 (ADEKA CORP) 18. Januar 2012 (2012-01-18) Beispiele -----	1-12
A	EP 1 876 162 A1 (ADEKA CORP [JP]) 9. Januar 2008 (2008-01-09) Ansprüche; Beispiele -----	1-15
A	WO 2008/046796 A2 (SYMRISE GMBH & CO KG [DE]; SCHMAUS GERHARD [DE]; LANGE SABINE [DE]) 24. April 2008 (2008-04-24) Ansprüche; Beispiele -----	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Oktober 2019

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/10/2019

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

Kardinal, Siegmar

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/051575

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 4855217 B2	18-01-2012	JP 4855217 B2	18-01-2012
		JP 2008115121 A	22-05-2008

EP 1876162 A1	09-01-2008	CN 101166703 A	23-04-2008
		EP 1876162 A1	09-01-2008
		JP 5024952 B2	12-09-2012
		JP W02006118111 A1	18-12-2008
		KR 20080009714 A	29-01-2008
		US 2009312418 A1	17-12-2009
		US 2011301389 A1	08-12-2011
		WO 2006118111 A1	09-11-2006

WO 2008046796 A2	24-04-2008	KEINE	
