

(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
8. November 2012 (08.11.2012)



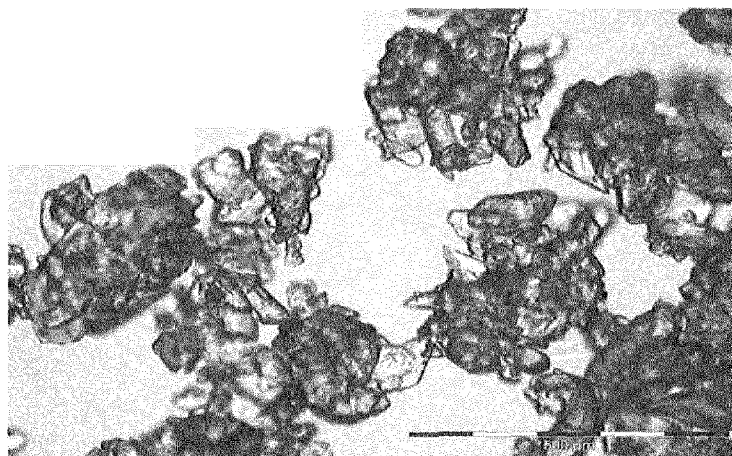
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/150155 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C07C 227/42 (2006.01) C07C 229/04 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/057508
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
25. April 2012 (25.04.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
11164601.4 3. Mai 2011 (03.05.2011) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** OFTRING, Alfred [DE/DE]; Im Röhrich 49, 67098 Bad Dürkheim (DE). WEBER, Maxim [DE/DE]; Neustadter Straße 22a, 67117 Limburgerhof (DE). BRAUN, Gerold [DE/DE]; Prümer Str. 19, 67071 Ludwigshafen (DE). LAUTERBACH, Arnulf [DE/DE]; Inssbrucker Weg 7, 67067 Ludwigshafen (DE).
- (74) **Anwalt:** KERN, Hedwig; R K P, Ludwigspatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** PROCESS FOR PREPARING A CRYSTALLINE L-MGDA TRI-ALKALI METAL SALT

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES KRISTALLINEN L-MGDA-TRIALKALIMETALLSALZES



Figur 2

(57) **Abstract:** What is proposed is a process for preparing a crystalline L-MGDA tri-alkali metal salt by crystallization from an aqueous solution thereof which has been obtained by Strecker synthesis proceeding from L- α -alanine, by reaction with formaldehyde and hydrogen cyanide to give L- α -alanine-N,N-diacetonitrile and subsequent alkaline hydrolysis of the L- α -alanine-N,N-diacetonitrile to give the L-MGDA tri-alkali metal salt, which is characterized in that a temperature of 150°C is not exceeded in the course of alkaline hydrolysis.

(57) **Zusammenfassung:**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2012/150155 A1



Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung eines kristallinen L-MGDA- Trialkalimetallsalzes durch Kristallisation aus einer wässrigen Lösung desselben, die durch Strecker-Synthese, ausgehend von L- α -Alanin, durch Umsetzung mit Formaldehyd und Blausäure zu L- α -Alanin-N,N-Diacetonitril und anschließende alkalische Verseifung des L- α -Alanin-N,N-Diacetonitrils zum L-MGDA-Trialkalimetallsalz erhalten wurde, das dadurch gekennzeichnet ist, dass bei der alkalischen Verseifung eine Temperatur von 150 °C, nicht überschritten wird.

Verfahren zur Herstellung eines kristallinen L-MGDA-Trialkalimetallsalzes

Beschreibung

5

Komplexbildner für Erdalkali- und Schwermetallionen werden in weiten Bereichen der Industrie, zum Beispiel in der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie oder bei der Behandlung von Metalloberflächen, eingesetzt. Üblicherweise werden sie in wässriger Lösung synthetisiert. Für bestimmte Anwendungsfälle werden sie in fester Form benötigt.

10

Übliche Verfahren zur Herstellung von Feststoffen aus wässrigen Lösungen sind insbesondere Kristallisations- und Sprühtrocknungsverfahren. Bekannt ist, dass kristalliner Feststoff, wie er beispielsweise bei Verdampfungs- oder Kühlungskristallisation anfällt, Kristallwasser enthalten kann und unter Umgebungsbedingungen meist weniger hygroskopisch oder lagerstabil als amorpher Feststoff ist. Durch Sprühtrocknungsverfahren, z. B. im Sprühturm oder im Sprühwirbelbett, dagegen wird der Feststoff amorph erhalten. In dieser Form ist der Feststoff oft stark hygroskopisch und verliert bei offener Lagerung innerhalb kurzer Zeit die Rieselfähigkeit, was die Weiterverarbeitbarkeit, z. B. in Tablettenpressen etc., stark erschwert.

20

Methylglycindiessigsäure, im Folgenden abgekürzt als MGDA bezeichnet, auch als α -Alanin-Diessigsäure bekannt (α -ADA), ist ein starker, biologisch leicht abbaubarer Komplexbildner für verschiedene technische Anwendungen und ist z. B. aus der WO-A 94/29421 bekannt.

25

In Form des racemischen Tri-Natriumsalz-Gemisches ist die Kristallisation durch die unsymmetrische Molekülform stark gehemmt, was zu entsprechend aufwändigen und unwirtschaftlichen Massenkristallisationsverfahren (Verdampfungs- und Kühlungskristallisation) führt.

30

Die EP-A 0 8 45 456 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von MGDA-Na₃-Pulvern mit erhöhtem Kristallinitätsgrad, wobei insbesondere von Ausgangsmassen mit Wasseranteilen von 10-30 % ausgegangen wird und bevorzugt Kristallisationskeime zugegeben werden. Dieses Verfahren führt zu überwiegend kristallinen Pulvern, erfordert aber wegen der zähen und pastösen Phasen während der Herstellung den Einsatz von aufwändigen und teuren Mischer-Knetter-Apparaturen, um die Umwandlung in die kristallinen Modifikationen zu gewährleisten.

40

Es war demgegenüber Aufgabe der Erfindung, ein technisch einfaches Verfahren zur Herstellung von kristallinen MGDA-Trialkalimetallsalzen zur Verfügung zu stellen.

Die Lösung besteht in einem Verfahren zur Herstellung eines kristallinen L-MGDA-Trialkalimetallsalzes durch Kristallisation aus einer wässrigen Lösung desselben, die durch Strecker-Synthese, ausgehend von L- α -Alanin, durch Umsetzung mit Formaldehyd und Blausäure zu L- α -Alanin-N,N-Diacetonitril und anschließende alkalische Verseifung des L- α -Alanin-N,N-Diacetonitrils zum L-MGDA-Trialkalimetallsalz erhalten wurde, das dadurch gekennzeichnet ist, dass bei der alkalischen Verseifung eine Temperatur von 150 °C nicht überschritten wird.

Es wurde überraschend gefunden, dass die Kristallisation von L-MGDA-Trialkalimetallsalzen mit deutlichen Vorteilen im Vergleich zum entsprechenden Racemat abläuft, mit entsprechenden anwendungstechnischen Vorteilen des Kristallisats.

Erfindungsgemäß wird von dem L-Enantiomeren des α -Alanins ausgegangen, das durch Strecker-Synthese mit Formaldehyd und Blausäure zum L- α -Alanin-N,N-Diacetonitril, im Folgenden abgekürzt als L-ADAN bezeichnet, umgesetzt wird. Das L-ADAN wird anschließend mit einer Base zum L-MGDA-Trialkalimetallsalz verseift.

Die Strecker-Synthese kann in jeder bekannten Weise durchgeführt werden, zum Beispiel gemäß dem in der WO-A 94/29421 offenbarten Verfahren.

Unabhängig von der konkreten Durchführung der Strecker-Synthese ist es wesentlich für die vorliegende Erfindung, dass die alkalische Verseifung des L-ADAN stets unter Bedingungen erfolgt, die gewährleisten, dass das ausgehend von L- α -Alanin erhaltene L-MGDA-Trialkalimetallsalz nicht racemisiert. Dafür ist es ausreichend sicherzustellen, dass die Temperatur bei der alkalischen Verseifung 150 °C nicht überschreitet.

Vorteilhaft soll die Temperatur der alkalischen Verseifung 130 °C nicht überschreiten. Besonders vorteilhaft ist es, die alkalische Verseifung bei einer Temperatur durchzuführen, die 110 °C nicht überschreitet.

Die alkalische Verseifung des L-ADAN kann mit Natronlauge durchgeführt werden. Entsprechend werden L-MGDA-Trinatriumsalze erhalten.

Nach dem obigen Verfahren der Strecker-Synthese mit anschließender alkalischer Hydrolyse werden bevorzugt L-MGDA-Trialkalimetallsalz-Lösungen mit einem Gehalt an L-MGDA-Trialkalimetallsalz von mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, oder auch von mindestens 40 Gew.-% MGDA-Trialkalimetallsalz, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, erhalten. Es wurde gefunden, dass sich aus diesen Lösungen überraschend einfach das entsprechende L-MGDA-Trialkalimetallsalz auskristallisieren lässt.

Hierzu kann vorteilhaft eine Verdampfungskristallisation eingesetzt werden.

Die Verdampfungskristallisation kann vorteilhaft kontinuierlich durchgeführt werden.

- 5 In einer anderen Ausführungsvariante kann die Verdampfungskristallisation diskontinuierlich durchgeführt werden.

10 Bevorzugte Verfahrensparameter sowohl für die kontinuierliche wie auch die diskontinuierliche Verdampfungskristallisation sind Temperaturen im Bereich von 50 bis 130 °C, bevorzugt im Bereich von 70 bis 120 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 80 bis 100 °C.

15 Vorteilhaft wird die kontinuierliche oder diskontinuierliche Verdampfungskristallisation während einer Dauer von 1 bis 24 Stunden, bevorzugt von 5 bis 24 Stunden, weiter bevorzugt von 5 bis 10 Stunden, durchgeführt.

20 Die Verdampfungsgeschwindigkeit, definiert durch die Verdampfungsdauer und den Kristallgehalt am Ende der Verdampfungskristallisation liegt für die kontinuierliche Verdampfungskristallisation insbesondere bei 1 bis 50 %, bevorzugt bei 10 bis 30 % und weiter bevorzugt bei 10 bis 20 %; für die diskontinuierliche Verdampfungskristallisation insbesondere bei 1 bis 60 %, bevorzugt 10 bis 40 %, weiter bevorzugt 10 bis 20 %.

25 In einer anderen Ausführungsform kann die Kristallisation durch Kühlungskristallisation durchgeführt werden.

Das Verfahren ist nicht eingeschränkt bezüglich der Apparate, in denen die Kristallisation durchgeführt wird.

30 Gegenstand der Erfindung sind auch kristalline L-MGDA-Trialkalimetallsalze, erhältlich nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren.

Bevorzugt ist das kristalline L-MGDA-Trialkalimetallsalz, ein L-MGDA-Trinatriumsalz.

35 Die erfindungsgemäße Kristallisation der L-Enantiomeren von MGDA-Trialkalimetallsalzen aus deren wässrigen Lösungen weist gegenüber Kristallisationen aus dem entsprechenden D,L-Racemat erhebliche Vorteile auf: Die Kristalle entstehen in Anwesenheit von Keimen allmählich, was die Kontrolle der Kristallisation erleichtert. Dagegen kristallisiert das Racemat spontan bei hoher Übersättigung, wobei Animpfen keine deutliche Verbesserung bringt.

40

Gegenüber einer Kristallisation aus der Lösung des Racemats ist bei der erfindungsgemäßen Kristallisation aus der Lösung des L-Enantiomeren eine bessere Kontrolle des Feststoffgehaltes in der Suspension möglich; dadurch ist die Wahrscheinlichkeit von Fehlchargen geringer, der Kristallisationsapparat setzt sich nicht zu.

5

Gegenüber einer Kristallisation aus einer Racematlösung werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Kristalle mit einer deutlich besseren Morphologie erhalten, und zwar dreidimensionale Partikel gegenüber Nadeln. Daraus resultiert eine deutlich verbesserte Rührbarkeit der Suspensionen sowie wesentlich höhere Raum-Zeit-Ausbeuten. So ist beispielsweise eine Suspension mit 12 Gew.-% D,L-MGDA-Trinatriumsalznadeln praktisch fest, während eine solche mit 30 Gew.-% L-MGDA-Trinatriumsalzkristallen noch gut rührbar ist. Weiterhin ist die Zentrifugierbarkeit besser. Aufgrund der kleineren spezifischen Oberfläche ist die Reinheit höher. Der Bruch bei dreidimensionalen Partikeln ist deutlich niedriger als bei Nadeln, und dadurch auch der Feinanteil, auch die Lager- und Transporteigenschaften sind besser. Insbesondere sind die im erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Kristalle im Vergleich zu einem beispielsweise durch Sprühtrocknung erhaltenen Pulver nicht hygroskopisch.

10
15

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen und einer Zeichnung näher erläutert.

20

Es wurden jeweils ca. 40%ige Ausgangslösungen von D,L-MGDA-Trinatriumsalz bzw. L-MGDA-Trinatriumsalz, ausgehend von D,L- α -Alanin bzw. L- α -Alanin wie folgt hergestellt:

25

Zu einer Lösung von 178 g (2,0 mol) α -Alanin in 910 g Wasser (ca. 18%ig) wurde bei ca. 40 °C unter Kühlen innerhalb von ca. 60 Minuten 203 g 30%iger Formaldehyd (2,03 mol) dosiert. Zur resultierenden Lösung wurden anschließend bei ca. 40 °C parallel innerhalb von 60 Minuten 203 g 30%iger Formaldehyd (2,03 mol) und 109,6 g Blausäure (4,06 mol) unter Kühlen dosiert. Man ließ 1 Stunde bei 40 °C nachreagieren. Diese Lösung wurde anschließend bei ca. 30 °C innerhalb von ca. 1 Stunde zu 496 g 50%iger Natronlauge (6,20 mol) dosiert. Nach zweistündigem Nachrühren bei 30 °C wurde auf 95-102 °C erhöht und innerhalb von ca. 4 Stunden der Umsatz vervollständigt, unter gleichzeitigem Abstreifen des gebildeten Ammoniaks und von Wasser. Man erhielt 1330 g einer ca. 40%igen MGDA-Tri-Natriumsalz-Lösung (MGDA-Na₃). Ausbeute: 98,2, %; NTA-Na₃-Gehalt: 0,06 % (Bestimmung mit HPLC)

30
35

Vergleichsbeispiel: Diskontinuierliche Verdampfungskristallisation von D,L-MGDA-Trinatriumsalz

In einem 3-L-Rührwerkskristallisator wurden 1200 g einer 40%igen D,L-MGDA-Trinatriumsalz-Lösung vorgelegt und durch die Verdampfung zur Sättigung bei 80 °C gebracht (46 % für D,L-MGDA). Danach wurde die Lösung mit ca. 0,5 g der Kristalle aus einem Vorversuch geimpft. Anschließend folgte die Eindampfung bei 80 °C mit 50 g/h. Es fand keine Kristallisation statt, bis es nach dem Abdampfen von 95 g zu einem massiven Keimschauer kam und der Kristallisator komplett durchkristallisiert war. Die so entstandene Suspension ließ sich nicht mehr rühren oder filtrieren (theoretischer Feststoffanteil in der Suspension am Ende 9 %). Die Kristalle hatten die Form feiner Nadeln mit einer Länge unter 100 µm.

Beispiel 1: Diskontinuierliche Verdampfungskristallisation von L-MGDA-Natriumsalz

In einem 3-L-Rührwerkskristallisator wurden 2154 g einer 40%igen L-MGDA-Natriumsalz-Lösung vorgelegt und bis zu einer Konzentration von 58 % eingedampft, was einer leichten Übersättigung bei 80 °C entspricht. Danach wurde die Lösung mit 1 % der Kristalle bezogen auf den Feststoffgehalt der Lösung geimpft. Die Kristalle wurden in einem Vorversuch erzeugt. Anschließend folgte die Eindampfung bei 80 °C mit 52 g/h. Während der Eindampfung entstanden gut definierte kompakte Kristalle mit der Größe von ca. 20-100 µm. Die Suspension ließ sich bis zum Ende des Versuchs gut rühren (Feststoffanteil in der Suspension am Ende 36 %). Der während der Filtration ermittelte Filterwiderstand lag bei $2,25 \times 10^{13}$ mPas/m², das heißt die Kristalle lassen sich durch Filtration abtrennen.

Beispiel 2: Kontinuierliche Verdampfungskristallisation von L-MGDA-Natriumsalz

Zum Anfahren wurden in einem 1-L-Rührwerkskristallisator 1280 g der übersättigten 65%igen L-MGDA-Natriumsalz-Lösung vorgelegt. Danach wurde die Lösung angeimpft, um eine Suspension herzustellen. Anschließend folgte die kontinuierliche Verdampfungskristallisation bei 90 °C mit 454 g/h Feed und 204 g/h Abdampfrate. Dies entspricht einer Verweilzeit von 5 h und einem theoretischen Feststoffanteil in der Suspension von 41 %. Während der Eindampfung entstanden gut definierte kompakte Kristalle mit der Größe von ca. 10-500 µm. Die Suspension ließ sich zum Ende des Versuchs gut rühren. Der während der Filtration ermittelte Filterwiderstand lag bei $12,7 \times 10^{13}$ mPas/m², das heißt die Kristalle lassen sich durch Filtration abtrennen.

In der Zeichnung zeigen im Einzelnen:

- 40 Figur 1: eine Mikroskopaufnahme der nach dem Vergleichsbeispiel erhaltenen Nadeln,
Figur 2: eine Mikroskopaufnahme der nach Beispiel 1 erhaltenen Kristalle und

Figur 3: eine Mikroskopaufnahme der nach Beispiel 2 erhaltenen Kristalle.

In der Figur 1 ist zu erkennen, dass feine Nadeln mit einer Länge unter 100 μm erhalten wurden.

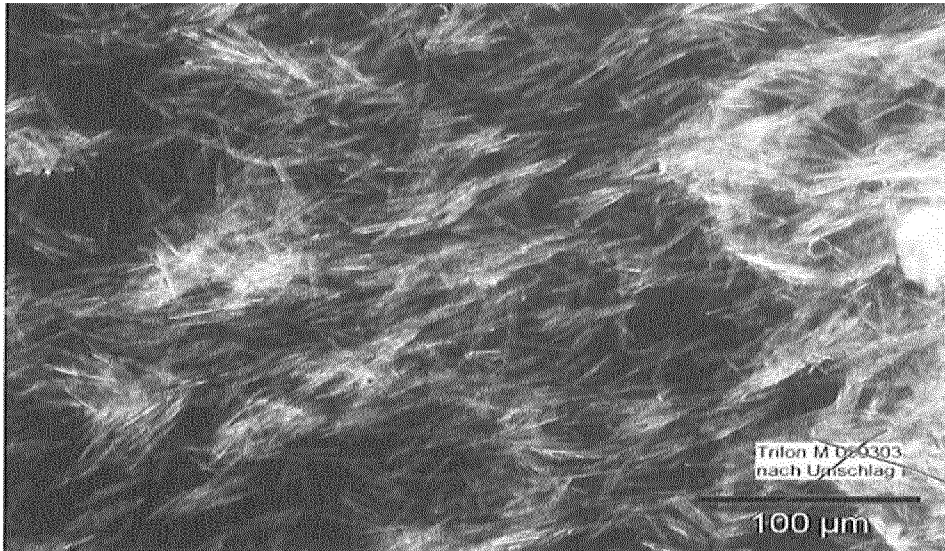
5

Die Figuren 2 und 3 dagegen zeigen deutliche Kristalle.

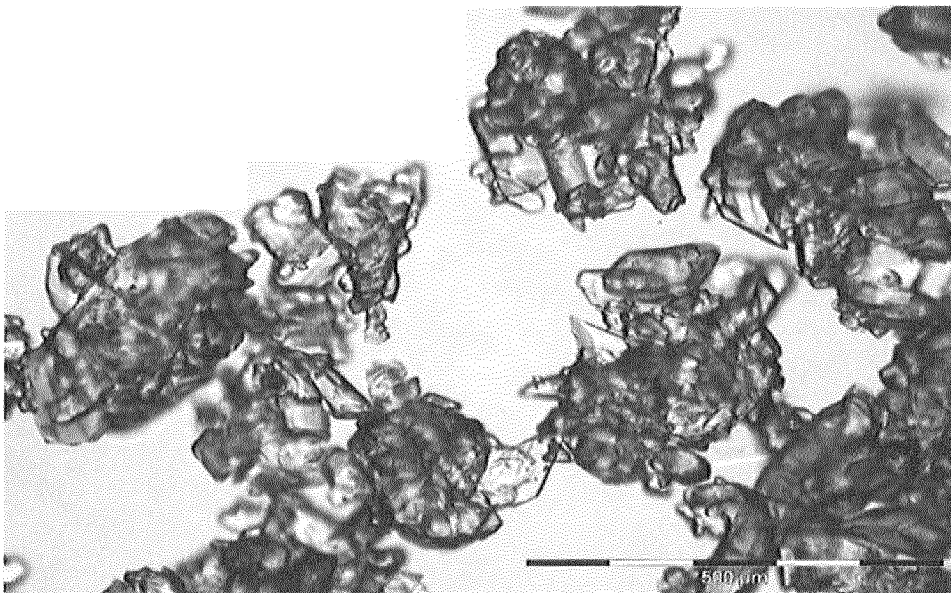
Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines kristallinen L-MGDA-Trialkalimetallsalzes durch Kristallisation aus einer wässrigen Lösung desselben, die durch Strecker-Synthese, ausgehend von L- α -Alanin, durch Umsetzung mit Formaldehyd und Blausäure zu L- α -Alanin-N,N-Diacetonitril und anschließende alkalische Verseifung des L- α -Alanin-N,N-Diacetonitrils zum L-MGDA-Trialkalimetallsalz erhalten wurde, dadurch gekennzeichnet, dass bei der alkalischen Verseifung eine Temperatur von 150 °C nicht überschritten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei der alkalischen Verseifung eine Temperatur von 130 °C nicht überschritten wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei der alkalischen Verseifung eine Temperatur von 110 °C nicht überschritten wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallisation als Verdampfungskristallisation durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallisation als Kühlungskristallisation durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdampfungskristallisation bei einer Temperatur im Bereich von 50-130 °C, bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 70-120 °C, weiter bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 80-100 °C, durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 4 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdampfungskristallisation während einer Dauer von 1 bis 24 Stunden, bevorzugt während einer Dauer von 5 bis 24 Stunden, weiter bevorzugt während einer Dauer von 5 bis 10 Stunden, durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdampfungskristallisation diskontinuierlich durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdampfungskristallisation kontinuierlich durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallisation in einem Rührwerkskristallisator durchgeführt wird.

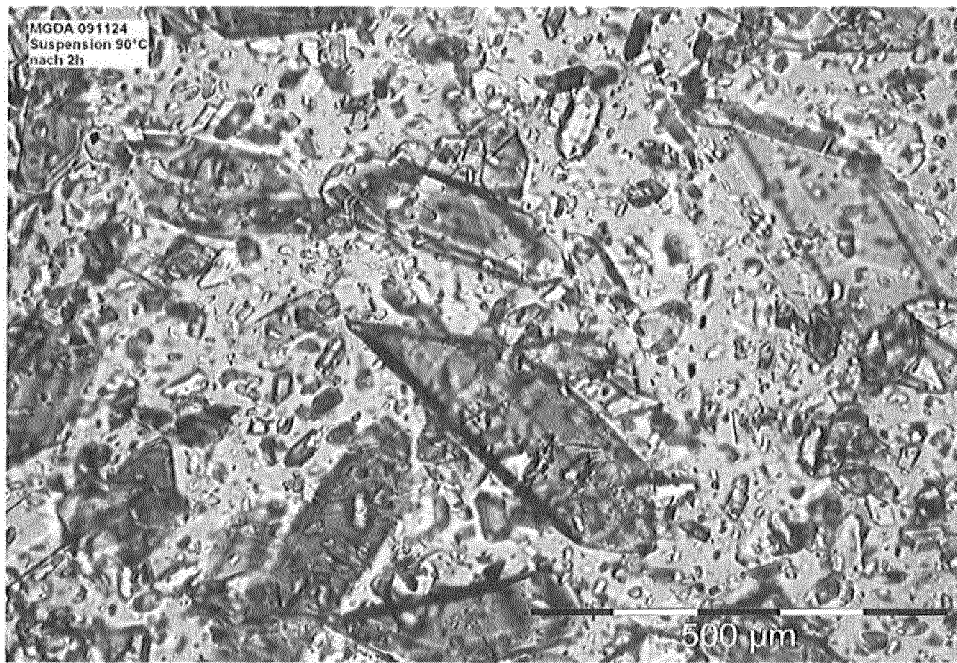
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das L-MGDA-Trialkalimetallsalz ein L-MGDA-Trinatriumsalz ist.
- 5 12. Kristallines L-MGDA-Trialkalimetallsalz, erhältlich durch Kristallisation aus einer wässrigen Lösung desselben, die durch Streckersynthese, ausgehend von L- α -Alanin, durch Umsetzung mit Formaldehyd und Blausäure zu L- α -Alanin-N,N-Diacetonitril und anschließende alkalische Verseifung des L- α -Alanin-N,N-Diacetonitrils zum L-MGDA-Trialkalimetallsalz erhalten wurde, wobei bei der alkalischen Verseifung eine Temperatur von 150 °C nicht überschritten wird.
- 10 13. Kristallines L-MGDA-Trialkalimetallsalz nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetall Natrium ist.



Figur 1



Figur 2



Figur 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/057508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C227/42 C07C229/04 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) 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.
X	WO 94/29421 A1 (BASF AG [DE]; SCHNEIDER JUERGEN [DE]; POITHOFF KARL BIRGIT [DE]; KUD A) 22 December 1994 (1994-12-22) Anspruch 12; Seite 3, Zeilen 21-28; Seite 14, Zeile 39-Seite 17, Zeile 23; Beispiel 2	1-13
X	NORIO KOINE ET AL.,: "Preparation and Circular Dichroism of trans (N) and cis(N) Isomers of (L- or D-Alaninate-N,N-diacetato) (amino-acidato)-cobaltate(III) Complexes", BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, vol. 43, 1970, pages 1737-1743, XP002682068, Seite 1737, rechte Spalte	12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 21 August 2012	Date of mailing of the international search report 23/10/2012	
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 Grammenoudi, S	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/057508

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9429421	A1	22-12-1994	
		AT 196921 T	15-10-2000
		AT 226241 T	15-11-2002
		AT 257466 T	15-01-2004
		CA 2162122 A1	22-12-1994
		DE 4319935 A1	22-12-1994
		DE 59409549 D1	16-11-2000
		DE 59410198 D1	21-11-2002
		DE 59410351 D1	12-02-2004
		DK 0703971 T3	13-11-2000
		DK 0781762 T3	08-03-2004
		DK 0846753 T3	04-11-2002
		EP 0703971 A1	03-04-1996
		EP 0781762 A1	02-07-1997
		EP 0846753 A1	10-06-1998
		EP 0976818 A1	02-02-2000
		EP 1334961 A1	13-08-2003
		ES 2151551 T3	01-01-2001
		ES 2184955 T3	16-04-2003
		ES 2214562 T3	16-09-2004
		JP 3615546 B2	02-02-2005
		JP 4243225 B2	25-03-2009
		JP 4741622 B2	03-08-2011
		JP H08511255 A	26-11-1996
		JP 2004323533 A	18-11-2004
		JP 2008247902 A	16-10-2008
		JP 2011148802 A	04-08-2011
		US 5786313 A	28-07-1998
		US 6005141 A	21-12-1999
		US 6008176 A	28-12-1999
		WO 9429421 A1	22-12-1994

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C227/42 C07C229/04
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTER GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 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.
X	WO 94/29421 A1 (BASF AG [DE]; SCHNEIDER JUERGEN [DE]; POITHOFF KARL BIRGIT [DE]; KUD A) 22. Dezember 1994 (1994-12-22) Anspruch 12; Seite 3, Zeilen 21-28; Seite 14, Zeile 39-Seite 17, Zeile 23; Beispiel 2	1-13
X	NORIO KOINE ET AL.,: "Preparation and Circular Dichroism of trans (N) and cis(N) Isomers of (L- or D-Alaninate-N,N-diacetato) (amino-acidato)-cobaltate(III) Complexes", BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, Bd. 43, 1970, Seiten 1737-1743, XP002682068, Seite 1737, rechte Spalte	12



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

21. August 2012

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/10/2012

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

Grammenoudi, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/057508

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9429421	A1	22-12-1994	AT 196921 T 15-10-2000
			AT 226241 T 15-11-2002
			AT 257466 T 15-01-2004
			CA 2162122 A1 22-12-1994
			DE 4319935 A1 22-12-1994
			DE 59409549 D1 16-11-2000
			DE 59410198 D1 21-11-2002
			DE 59410351 D1 12-02-2004
			DK 0703971 T3 13-11-2000
			DK 0781762 T3 08-03-2004
			DK 0846753 T3 04-11-2002
			EP 0703971 A1 03-04-1996
			EP 0781762 A1 02-07-1997
			EP 0846753 A1 10-06-1998
			EP 0976818 A1 02-02-2000
			EP 1334961 A1 13-08-2003
			ES 2151551 T3 01-01-2001
			ES 2184955 T3 16-04-2003
			ES 2214562 T3 16-09-2004
			JP 3615546 B2 02-02-2005
			JP 4243225 B2 25-03-2009
			JP 4741622 B2 03-08-2011
			JP H08511255 A 26-11-1996
			JP 2004323533 A 18-11-2004
			JP 2008247902 A 16-10-2008
			JP 2011148802 A 04-08-2011
			US 5786313 A 28-07-1998
			US 6005141 A 21-12-1999
			US 6008176 A 28-12-1999
			WO 9429421 A1 22-12-1994
