



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 00 871 T2 2004.09.09**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 153 914 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 00 871.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 304 054.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **03.05.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.11.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **01.10.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.09.2004**

(51) Int Cl.7: **C07C 227/16**  
**C07C 229/76**

(30) Unionspriorität:

**0011069**      **08.05.2000**      **GB**

**204074 P**      **12.05.2000**      **US**

(73) Patentinhaber:

**The Associated Octel Co. Ltd., Manchester, GB**

(74) Vertreter:

**Dr. Weber, Dipl.-Phys. Seiffert, Dr. Lieke, 65183  
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**Evans, Clare, Moreton Wirral CH46 6EW, GB;  
Radley, Peter Michael, Tattenhall, Chester CH3  
9QH, GB; Worsey, Sarah E., Huntingdon, Chester,  
GB**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Alkylendiamin-N,N'-Dibernsteinsäure-Eisen-Base Komplex mit pH-Kontrolle**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

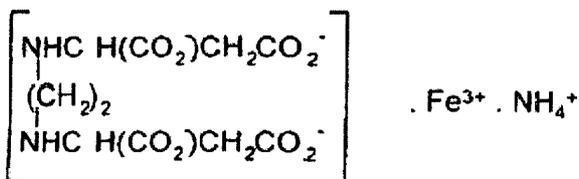
[0001] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Komplexes, der einen Liganden, ein Metall und eine Base umfaßt.

[0002] Wie in der US-A-5 717 123 diskutiert, sind Chelermittel oder Chelatiermittel Verbindungen, die koordinierte kovalente Bindungen mit einem Metallion unter Bildung von Chelaten bilden. Chelate sind Koordinationsverbindungen, in welchen ein zentrales Metallatom an zwei oder mehr andere Atome in wenigstens einem anderen Molekül (Ligand) gebunden ist, so daß wenigstens ein heterozyklischer Ring mit dem Metallatom als Teil eines jeden Ringes gebildet wird.

[0003] Chelermittel werden in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt, einschließlich der Nahrungsmittelbearbeitung, Seifen, Detergentien, Reinigungsprodukte, Körperpflegeprodukte, Pharmazeutika, Papierstoff- und Papierverarbeitung, Wasserbehandlung, Metallbearbeitung und Metallisierungslösungen, Textilarbeitungslösungen, Düngemittel, Tierfuttermittel, Herbizide, Kautschuk- und Polymerchemie, Photonachbearbeitung und Ölgebietchemie.

[0004] In der Bleichstufe photographischer Materialien sind eine besonders wichtige Klasse von Bleichmitteln die Aminopolycarbonsäure-Bleichmittel, wie ein Ammonium- oder Alkalimetallsalz eines Eisen-III-Komplexes von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder von Ethylendiamindibbernsteinsäure. Die Gewinnung von Eisenammoniumsalzen von EDTA lehren die US-A-4 364 871 und US-A-4 438 040. Eisen-III-Komplexsalze von Propylendiamintetraessigsäure (PDTA), die eine höhere Bleichkraft als EDTA haben, wurden in großem Umfang auch bereits als Bleichmittel verwendet.

[0005] Die Herstellung von Komplexen von EDDS mit Metallionen und Basen, wie Ammoniak, sind in der Technik bekannt. Beispielsweise beschreibt die EP-A-0 641 168 (S,S)-Ethylendiamin-N,N'-dibbernsteinsäure-Eisen-III-Ammoniumsalz. Diese Verbindung wird durch die Formel



wiedergegeben. Die EP-A-0 694 528 lehrt, daß die obige Verbindung durch einfache Behandlung von (S,S)-EDDS mit Ammoniak und Eisen oder einer Eisenverbindung synthetisiert werden kann. Es wurde in der Technik festgestellt, daß solche früheren Verfahren zur Herstellung von Chelaten, die Liganden aus optisch aktiven Aminosäuren, wie Ethylendiamin-N,N'-dibbernsteinsäure, zu unerwünschter Ausfällung von unlöslichen Oxiden und/oder Hydroxiden führen kann. Dies steht im Gegensatz zu der Herstellung von Chelaten von Produkten, wie EDTA, die nicht zu Problemen von Feststoffproduktion führt.

[0006] Die US-A-5 717 123 lehrt, daß eine konzentrierte stabile Eisenchelatlösung durch Zugabe eines wasserlöslichen Alkalimetallsalzes einer Polyaminodibbernsteinsäure, wie beispielsweise EDDS, zu einer wäßrigen Eisen-III-Salzlösung erhalten werden kann.

[0007] Die US-A-5 763 634 lehrt, daß Eisen-III-Chelat einer Polyaminodibbernsteinsäure ohne Ausfällung unlöslicher Oxide/Hydroxide durch die gleichzeitige Zugabe in einen Behälter mit einem Eisen-III-Salz und einem Alkalimetallsalz der Polyaminodibbernsteinsäure hergestellt werden kann.

[0008] Die WO-A-94/28464 lehrt, daß Polyaminodibbernsteinsäuren wirksame Chelermittel für die Verwendung in der Photographie und bei der Gaskonditionierung sind (beides Anwendungen, die vorzugsweise die Polyaminodibbernsteinsäure in der Form eines Metalls, vorzugsweise eines Eisenkomplexes) benutzen. Die Kupferchelate sind auch brauchbar beim stromlosen Kupferplattieren. Auch ist (i) ein Verfahren zum Bleichen oder Bleichfixieren eines photographischen Materials beschrieben, welches darin besteht, daß man dieses Material mit einer Bleichlösung in Berührung bringt, die ein Bleichmittel enthält, das einen Eisen-III-Komplex einer Polyaminodibbernsteinsäure umfaßt und die Lösung so verwendet, und (ii) ein Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Kupfer auf einer nichtmetallischen Oberfläche, die empfänglich für das abgeschiedene Kupfer ist, einschließlich einer Stufe der Behandlung der nichtmetallischen Oberfläche mit einer wäßrigen Lösung, die ein lösliches Kupfersalz und eine Polyaminodibbernsteinsäure umfaßt, und geeignete Plattierbäder für eine solche Verwendung. Die WO-A-94/28464 lehrt weiterhin ein Verfahren zur Entfernung von Eisenoxidabscheidungen von einer Oberfläche mit einer Stufe, in der man die Abscheidungen mit einer Lösung behandelt, die eine ammoniakhaltige Polyaminodibbernsteinsäure umfaßt. Beschrieben ist Gaskonditionierung einschließlich eines Verfahrens zur Entfernung von H<sub>2</sub>S aus einer Flüssigkeit, und diese Konditionierung umfaßt ein Behandeln der Flüssigkeit mit einer wäßrigen Lösung bei einem pH, der für die Entfernung von H<sub>2</sub>S geeignet ist, wobei diese Lösung wenigstens ein polyvalentes Metallchelate höherer Wertigkeit einer Polyaminodibbernsteinsäure enthält, und ein Verfahren zur Entfernung von NO<sub>x</sub> aus einem Fluid, indem man das Fluid mit einer wäßrigen Lösung wenigstens eines polyvalenten Metallchelats niedrigerer Wertigkeit einer Polyaminodibbernsteinsäure

behandelt.

[0009] Die vorliegende Erfindung mildert die Probleme des Standes der Technik.

[0010] Nach einem ersten Aspekt liefert die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Komplexes der Formel L·B·M, worin

(a) L unter Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure (EDDS), Diethylentriamin-N,N'-dibernsteinsäure, Triethylentetramin-N,N''-dibernsteinsäure, 1,6-Hexamethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure, Tetraethylenpentaamin-N,N'''-dibernsteinsäure, 2-Hydroxypropylen-1,3-diamin-N,N'-dibernsteinsäure, 1,2-Propylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure, 1,3-Propylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure, cis-Cyclohexandiamin-N,N'-dibernsteinsäure, trans-Cyclohexandiamin-N,N'-dibernsteinsäure und Ethylen-bis-(oxyethylen-nitriolo)-N,N'-dibernsteinsäure und den Salzen hiervon ausgewählt ist,

(b) B eine Base ist, die unter Ammoniak, Ammoniumverbindungen (einschließlich Ammoniumhydroxid), organischen Aminen, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Gemischen hiervon ausgewählt ist, und

c) M ein Übergangsmetall ist, wobei das Verfahren die Stufen umfaßt, in denen man (i) ein Reaktionsgemisch bereitet, das L und B umfaßt und einen pH-Wert von 4 bis 6 besitzt, (ii) dieses Reaktionsgemisch mit M unter Bildung eines ersten Komplexgemisches in Berührung bringt, und (iii) das erste Komplexgemisch mit einer weiteren Menge B unter Bildung eines zweiten Komplexgemisches mit einem pH-Wert von 6 bis 7,5 in Berührung bringt.

[0011] Bei der vorliegenden Beschreibung versteht man unter dem Begriff „Base“ eine Substanz, die ein Proton annehmen kann.

[0012] Es wird für den Fachmann auf der Hand liegen, daß L der Formel L·B·M in der Form eines Salzes vorliegt und daß in dem Verfahren nach der Erfindung verwendetes L in der Form einer Säure oder eines Salzes desselben vorliegen kann.

[0013] Es wird auf der Hand liegen, daß in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung B und M in dem Verfahren in ionischer, elementarer und/oder molekularer Form benutzt werden können.

[0014] Es wurde überraschenderweise gefunden, daß durch Trennung der Berührung der Base B mit dem Metall M und dem Liganden L, so daß der pH-Wert des Reaktionsgemisches der Stufe (i) von 4 bis 6 gehalten wird, ein Verfahren zur Herstellung des Komplexes erhalten wird, in welchem die Bildung von Feststoffen wesentlich vermindert wird. Das vorliegende Verfahren liefert wenigstens etwas Base in dem Reaktionsgemisch der Stufe (i) und bringt anschließend weitere Base mit dem Gemisch von Metall M, Base B und Ligand L in Berührung. Die abgespaltene Zugabe gewährleistet, daß der pH-Wert auf einem Level unter jenem gehalten wird, welcher zu unerwünschter Feststoffbildung führt.

#### Verfahren

[0015] Während der Zugabe von M, wie als Eisen-III-Ionen in der Form von Eisen-III-Nitrat und bis B, wie Ammoniak, in der Stufe (iii) zugegeben ist, wobei der pH-Wert angehoben wird, erreicht das Reaktionsgemisch typischerweise einen pH-Wert zwischen 1 und 2. Ein niedriger pH-Wert kann zu einer Zersetzung des Liganden L führen, wie beispielsweise zur Zersetzung von EDDS zu Lactam und Ethylendiaminmonosuccinat. So wird bei einem bevorzugten Aspekt von Anfang der Stufe (ii) an bis zum Anfang der Stufe (iii) das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur nicht höher als 30°C gehalten.

[0016] Bei einigen Aspekten erzeugt die vorliegende Erfindung als Nebenprodukt Oxide von M, wie beispielsweise Oxide von Eisen, die unter den Reaktionsbedingungen unlöslich sind. Unlösliche Nebenprodukte können beispielsweise durch Filtration entfernt werden. Bei einem bevorzugten Aspekt sieht das Verfahren zur Minimierung der erzeugten Feststoffmenge und/oder zur Erleichterung ihrer Filtration einen stöchiometrischen Überschuß von L, wie beispielsweise von Ethylendiamindibernsteinsäure, gegenüber M, wie beispielsweise Eisen-III-Ion, vor. Bei einem bevorzugten Aspekt ist das Verhältnis von M zu L 0,95 bis 0,85.

[0017] Nach einem Aspekt umfaßt das Verfahren weiterhin die Stufe eines Erhitzens des zweiten Komplexgemisches. Bei diesem bevorzugten Aspekt kann das zweite Komplexgemisch auf eine Temperatur von 60 bis 100°C, vorzugsweise 70 bis 90°C, stärker bevorzugt etwa 80°C erhitzt werden.

[0018] Wenn das zweite Komplexgemisch erhitzt wird, kann nach einem Aspekt dieses während einer Zeitdauer von 30 bis 90 Minuten, typischerweise 45 bis 75 Minuten oder typisch etwa 60 Minuten, erhitzt werden.

[0019] Nachdem die Bestandteile des komplexbildenden Gemisches in Berührung miteinander gebracht wurden und das Gemisch gegebenenfalls, wie oben diskutiert, erhitzt wurde, umfaßt das Verfahren der vorliegenden Erfindung vorzugsweise die weitere Stufe einer Einstellung des pH-Wertes des zweiten Komplexgemisches auf einen Wert von 6 bis 7.

[0020] Das Reaktionsmedium (Reaktionsgemisch/erstes Komplexgemisch/zweites Komplexgemisch) der vorliegenden Erfindung ist normalerweise vollständig wäßrig, doch ist die Anwesenheit anderer Lösungsmittel, wie Ethanol nicht ausgeschlossen.

[0021] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann weitere Stufen einer Behandlung des zweiten Kom-

plexgemisches nacheinander mit einer weiteren Menge von M und einer weiteren Menge von B umfassen. Auf diese Weise kann weitere Steuerung des pH-Wertes und der Feststoffbildung praktiziert werden.

#### Ligand L

[0022] L wird unter Ethylendiamin-N,N'-dibbernsteinsäure (EDDS), Diethylentriamin-N,N''-dibbernsteinsäure, Triethylentetramin-N,N'''-dibbernsteinsäure, 1,6-Hexamethylendiamin-N,N'-dibbernsteinsäure, Tetraethylenpentamin-N,N''''-dibbernsteinsäure, 2-Hydroxypropylen-1,3-diamin-N,N'-dibbernsteinsäure, 1,2-Propylendiamin-N,N'-dibbernsteinsäure, 1,3-Propylendiamin-N,N'-dibbernsteinsäure, cis-Cyclohexandiamin-N,N'-dibbernsteinsäure, trans-Cyclohexandiamin-N,N'-dibbernsteinsäure und Ethylen-bis-(oxyethylen-nitrilo)-N,N'-dibbernsteinsäure und Salzen hiervon ausgewählt.

[0023] Bevorzugt ist L optisch aktiv.

[0024] Bevorzugt ist L in der S-Isomerform. Stärker bevorzugt ist L in der S,S,-Isomerform.

[0025] Vorzugsweise ist L Ethylendiamin-N,N'-dibbernsteinsäure (EDDS).

[0026] Vorzugsweise ist L (S,S)-Ethylendiamin-N,N'-dibbernsteinsäure oder ein Salz hiervon.

[0027] Nach einem Aspekt kann der Ligand L gemäß der Lehre von WO 95/12570 hergestellt werden. Der Ligand L kann nach einem Verfahren hergestellt werden, bei welchem die Stickstoffatome von zwei oder mehr Aminosäuremolekülen durch eine Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffgruppe vernetzt werden, was einschließt, daß man in einem wäßrigen Medium bei einem pH-Wert im Bereich von 7 bis 14 und vorzugsweise in wäßrigem Alkali eine Verbindung der Formel X-A-Y, worin X und Y Halogenatome sind, die gleich oder verschieden sein können, und A eine Kohlenwasserstoffgruppe oder substituierte Kohlenwasserstoffgruppe ist, worin X und Y an aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind, wobei eine Aminosäure (oder ein Salz derselben), worin die Reaktion in Gegenwart von gelösten Kationen eines Erdalkalimetalles oder eines Übergangsmetalles ausgeführt wird.

[0028] Liganden für die Verwendung bei der vorliegenden Erfindung können beispielsweise nach dem in der US-A-3 158 635 beschriebenen Methode hergestellt werden. Die US-A-3 158 635 beschreibt ein Reagieren von Maleinsäureanhydrid (oder eines Esters oder Salzes) mit einem Polyamin entsprechend der erwünschten Polyaminodibbernsteinsäure unter alkalischen Bedingungen. Die Umsetzung ergibt eine Anzahl optischer Isomere, wie beispielsweise ergibt die Umsetzung von Ethylendiamin mit Maleinsäureanhydrid ein Gemisch von drei optischen Isomeren [R,R]-, [S,S]- und [S,R]-Ethylendiamindibbernsteinsäure (EDDS), da es zwei asymmetrische Kohlenstoffatome in Ethylendiamindibbernsteinsäure gibt. Diese Gemische werden als Gemische oder alternativ getrennt mit Hilfe des Standes der Technik, die erwünschten Isomeren zu erhalten, verwendet. Alternativ werden [S,S]-Isomere durch Umsetzung solcher Säuren wie L-Asparaginsäure mit solchen Verbindungen wie 1,2-Dibromethan hergestellt, wie von Neal und Rose, „Stereospecific Ligands and Their Complexes of Ethylenediaminedisuccinic Acid“, Inorganic Chemistry, v. 7. (1968), Seiten 2405–2412, hergestellt.

#### Base B

[0029] Die Base des Verfahrens der vorliegenden Erfindung B wird unter Ammoniak, Ammoniumverbindungen (einschließlich Ammoniumhydroxid), organischen Aminen, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Gemischen hiervon ausgewählt.

[0030] Vorzugsweise ist die Base des Verfahrens der vorliegenden Erfindung B Ammoniak.

#### Metall M

[0031] Vorzugsweise ist das Metall des Verfahrens der vorliegenden Erfindung M Eisen.

[0032] In dem Verfahren kann das Metall M in elementarer, ionischer oder molekularer Form dargeboten werden. In jeder dieser Formen kann das Metall in der Oxidationsstufe vorgesehen werden, die in dem Komplex zu sein hat. Alternativ kann es in einer davon verschiedenen Oxidationsstufe vorliegen, die es in dem Komplex haben wird. Nach diesem letzteren Aspekt kann das Verfahren eine Stufe von Modifizierungen der Oxidationsstufe des Metalls umfassen. Die Modifizierung kann eine Oxidation sein.

[0033] Bei einem bevorzugten Aspekt ist das Metall M der Formel L·B·M ein Eisenion, insbesondere Fe<sup>2+</sup> und/oder Fe<sup>3+</sup>. In einem stark bevorzugten Aspekt ist das Metall M der Formel L·B·M Fe<sup>3+</sup>.

#### Weitere bevorzugte Aspekte

[0034] Bei weiteren bevorzugten Aspekten sind L, B und M wie nachfolgend definiert.

[0035] L ist eine optisch aktive Verbindung, die unter den folgenden ausgewählt wird: Ethylendiamin-N,N'-dibbernsteinsäure (EDDS), Diethylentriamin-N,N''-dibbernsteinsäure, Triethylentetramin-N,N'''-dibbernsteinsäure, 1,6-Hexamethylendiamin-N,N'-dibbernsteinsäure, Tetraethylenpentamin-N,N''''-dibbernsteinsäure, 2-Hydroxy-

propylen-1,3-diamin-N,N'-dibernsteinsäure, 1,2-Propylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure, 1,3-Propylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure, cis-Cyclohexandiamin-N,N'-dibernsteinsäure, trans-Cyclohexandiamin-N,N'-dibernsteinsäure und Ethylen-bis-(oxyethylen-nitrilo)-N,N'-dibernsteinsäure und Salze hiervon;

B ist Ammoniak/Ammonium und

M ist ein Übergangsmetallion.

[0036] L ist die S,S-isomere Form einer Verbindung, die unter den folgenden ausgewählt ist: Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure (EDDS), Diethylentriamin-N,N"-dibernsteinsäure, Triethylentetramin-N,N""-dibernsteinsäure, 1,6-Hexamethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure, Tetraethylenpentamin-N,N""-dibernsteinsäure, 2-Hydroxypropylen-1,3-diamin-N,N'-dibernsteinsäure, 1,2-Propylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure, 1,3-Propylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure, cis-Cyclohexandiamin-N,N'-dibernsteinsäure, trans-Cyclohexandiamin-N,N'-dibernsteinsäure und Ethylen-bis-(oxyethylen-nitrilo)-N,N'-dibernsteinsäure und Salze hiervon;

B ist Ammoniak/Ammonium und

M ist ein Übergangsmetallion.

[0037] L ist Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure (EDDS),

B ist Ammoniak/Ammonium und

M ist ein Übergangsmetallion.

[0038] L ist (S,S)-Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure (EDDS),

B ist Ammoniak/Ammonium und

M ist ein Übergangsmetallion.

[0039] L ist eine optisch aktive Verbindung, die unter den folgenden ausgewählt ist: Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure (EDDS), Diethylentriamin-N,N"-dibernsteinsäure, Triethylentetramin-N,N""-dibernsteinsäure, 1,6-Hexamethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure, Tetraethylenpentamin-N,N""-dibernsteinsäure, 2-Hydroxypropylen-1,3-diamin-N,N'-dibernsteinsäure, 1,2-Propylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure, 1,3-Propylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure, cis-Cyclohexandiamin-N,N'-dibernsteinsäure, trans-Cyclohexandiamin-N,N'-dibernsteinsäure und Ethylen-bis-(oxyethylen-nitrilo)-N,N'-dibernsteinsäure und Salze hiervon;

B ist Ammoniak/Ammonium und

M ist Eisen.

[0040] L ist die S,S-isomere Form einer Verbindung, die aus den folgenden ausgewählt wird: Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure (EDDS), Diethylentriamin-N,N"-dibernsteinsäure, Triethylentetramin-N,N""-dibernsteinsäure, 1,6-Hexamethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure, Tetraethylenpentamin-N,N""-dibernsteinsäure, 2-Hydroxypropylen-1,3-diamin-N,N'-dibernsteinsäure, 1,2-Propylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure, 1,3-Propylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure, cis-Cyclohexandiamin-N,N'-dibernsteinsäure, trans-Cyclohexandiamin-N,N'-dibernsteinsäure und Ethylen-bis-(oxyethylen-nitrilo)-N,N'-dibernsteinsäure und Salze hiervon;

B ist Ammoniak/Ammonium und

M ist Eisen.

[0041] L ist Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure (EDDS),

B ist Ammoniak/Ammonium und

M ist Eisen.

[0042] L ist Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure (EDDS),

B ist Ammoniak/Ammonium und

M ist Eisen.

[0043] L ist (S,S)-Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure (EDDS),

B ist Ammoniak/Ammonium und

M ist Eisen.

[0044] L ist eine optisch aktive Verbindung, die unter den folgenden ausgewählt ist: Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure (EDDS), Diethylentriamin-N,N"-dibernsteinsäure, Triethylentetramin-N,N""-dibernsteinsäure, 1,6-Hexamethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure, Tetraethylenpentamin-N,N""-dibernsteinsäure, 2-Hydroxypropylen-1,3-diamin-N,N'-dibernsteinsäure, 1,2-Propylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure, 1,3-Propylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure, cis-Cyclohexandiamin-N,N'-dibernsteinsäure, trans-Cyclohexandiamin-N,N'-dibernsteinsäure und Ethylen-bis-(oxyethylen-nitrilo)-N,N'-dibernsteinsäure und Salze hiervon;

B ist Ammoniak/Ammonium und

M ist Fe<sup>2+</sup> oder Fe<sup>3+</sup>, vorzugsweise Fe<sup>3+</sup>.

[0045] L ist die S,S-isomere Form einer Verbindung, die unter den folgenden ausgewählt wird: Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure (EDDS), Diethylentriamin-N,N"-dibernsteinsäure, Triethylentetramin-N,N""-dibernsteinsäure, 1,6-Hexamethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure, Tetraethylenpentamin-N,N""-dibernsteinsäure, 2-Hydroxypropylen-1,3-diamin-N,N'-dibernsteinsäure, 1,2-Propylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure, 1,3-Propylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure, cis-Cyclohexandiamin-N,N'-dibernsteinsäure, trans-Cyclohexandiamin-N,N'-dibernsteinsäure und Ethylen-bis-(oxyethylen-nitrilo)-N,N'-dibernsteinsäure und Salze hiervon;

B ist Ammoniak/Ammonium und

M ist Fe<sup>2+</sup> oder Fe<sup>3+</sup>, vorzugsweise Fe<sup>3+</sup>.

[0046] L ist Ethylendiamin-N,N-dibernsteinsäure (EDDS),

B ist Ammoniak/Ammonium und

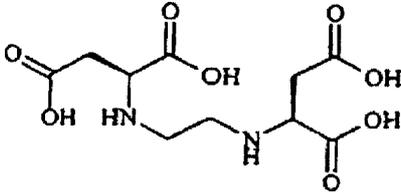
M ist  $\text{Fe}^{2+}$  oder  $\text{Fe}^{3+}$ , vorzugsweise  $\text{Fe}^{3+}$ .

[0047] L ist (S,S)-Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure (EDDS),

B ist Ammoniak/Ammonium und

M ist  $\text{Fe}^{2+}$  oder  $\text{Fe}^{3+}$ , vorzugsweise  $\text{Fe}^{3+}$ .

[0048] Das Verfahren dieser Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert. In jedem der Beispiele bedeutet „EDDS“ (S,S)-Ethylendiamindibernsteinsäure, d. h. eine Verbindung der Formel



## BEISPIELE

### Beispiele 1 bis 4

[0049] Die Beispiele 1 bis 4 sind eine Reihe von Experimenten, die

- in Vergleichsbeispielen 1 und 2 den hohen Level an Feststoffen zeigt, der durch die nicht aufeinanderfolgende Zugabe von Komponenten und/oder die Zugabe zur Erhöhung des pH-Wertes auf oberhalb 7,5 erzeugt werden, und
- in den Beispielen 3 und 4 die niedrige Feststoffmenge, die durch aufeinanderfolgende Zugabe gemäß der vorliegenden Erfindung erzeugt wird.

## Verfahren

Stufe 1 –

In einen Glasreaktionsbehälter wird Ethylendiamindibernsteinsäure und Wasser und anschließend eine wässrige Ammoniaklösung unter Rühren eingefüllt.

Stufe 2 –

Zu dem so gebildeten Gemisch wird eine Lösung von Eisen-III-nitrat-nonahydrat in Wasser während 1 bis 2 Stunden zugesetzt.

Stufe 3 –

Weiteres wässriges Ammoniak wird zugegeben.

Stufe 4 –

Das Reaktionsgemisch wird auf 80°C während 1 Stunde erhitzt und dann gekühlt, wobei der pH-Wert auf 6,5 bis 7,5 eingestellt wird. Die Lösung wird filtriert, um eine klare Produktlösung und unlösliches Material zu bekommen.

	Beispiel	1 (Vergleich)	2 (Vergleich)	3	4
<b>Stufe 1</b>	Gewicht von EDDS (g) als feuchter Kuchen	78	78	78	78
	EDDS-Gehalt, %	86,16	86,16	86,16	86,16
	Gewicht von EDDS im Kuchen (g)	67,2	67,2	67,2	67,2
	Mol EDDS	0,23	0,23	0,23	0,23
	Gewicht von zugeführtem Wasser (g)	124	110	154	137
	zugeführte Ammoniaklösung (g)	45,4	60,5	15	30
	Konzentration von Ammoniaklösung, % (Gewicht/Gewicht)	25,85	25,85	25,85	25,85
	Mol zugeführtes Ammoniak	0,69	0,92	0,23	0,46
	resultierender pH-Wert	9,56	10,15	5,56	6,51

<b>Stufe 2</b>	Gewicht Fe(NO <sub>3</sub> ) 3,9 H <sub>2</sub> O (g)	94,5	94,5	94,5	94,5
	Gewicht Wasser (g)	50	50	50	50
	Mol zugeführtes Fe	0,23	0,23	0,23	0,23
	resultierender pH-Wert	2,3	4,95	0,82	1,9
<b>Stufe 3</b>	zugeführte Ammoniaklösung (g)	15	0	45	30
	Konzentration der Ammoniaklösung, % (Gewicht/Gewicht)	25,85		25,85	25,85
	Mol zugeführte Ammoniaklösung	0,23		0,69	0,23
	resultierender pH-Wert	4,90		6,60	4,4
<b>Stufe 4</b>	End-pH-Wert	7,01	7,01	6,78	6,8
	Gewicht der Endlösung (g)	<b>368,5</b>	<b>377,5</b>	<b>422,0</b>	<b>409,0</b>
	Gewicht Feststoffe (g)	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>

Beispiel 5

[0050] Diese Beispiele folgten dem nachfolgenden Verfahren, welches beispielhalber eine Stöchiometrie von Fe zu EDDS von 0,95 hat.

[0051] Ein 1 Liter-Reaktionskolben, ausgestattet mit pH-Sonde, Kopfrührer und Temperatursonde, wurde mit 360 g EDDS in Form eines feuchten Kuchens (mit 68% EDDS-Gehalt entsprechend 244,8 g, 0,838 Mol) und 360 g Wasser beschickt. Der Rührer wurde angestellt, und die Ammoniaklösung (30%, Gewicht/Gewicht) wurde zugesetzt, um einen pH-Wert von 6,5 zu erreichen. Eine Lösung von Eisen-III-nitrat (9,2%, Gewicht/Gewicht Eisen-III-Ionen, 487 g, 0,800 Mol) wurde über eine peristaltische Pumpe während 2 Stunden zugesetzt.

[0052] Weitere Ammoniaklösung wurde dann zugegeben, um einen pH-Wert von 6,50 wieder zu erreichen. Das Reaktionsgemisch wurde auf 80°C erhitzt und 1 Stunde auf dieser Temperatur gehalten, bevor es auf weniger als 35°C gekühlt wurde. Weiteres Ammoniak wurde zugegeben, um den pH-Wert auf 7 zu bringen. Das Reaktionsgemisch wurde durch 11 cm Whatman-Filterpapier Nr. 54 filtriert.

Beispiel	A	B	C	D	E
Molverhältnis von Fe:EDDS	1,00	0,94	0,90	0,85	0,80
Gewichtprodukt (g)	1410,4	1418,3	1356,1	1321,8	1283,2
Gewicht Feststoffe (g)	18,80	5,70	2,28	0,48	<0,1
Filtrationszeit (min)	2,0	1,4	0,8	0,5	>10

[0053] Es wurde der Einfluß der Stöchiometrie von Eisen zu EDDS auf die Filtrierbarkeit demonstriert.

#### Beispiel 6

[0054] Ein 220 l Reaktor mit Glasauskleidung wird mit 65,115 kg feuchtem Kuchen von EDDS (59,326 kg bei 33,2% LOD und 5,789 kg bei 34,10% LOD) und anschließend mit 51,4 kg Wasser beschickt. Der Rührer wurde angestellt, und wäßriges Ammoniak wurde bis zu einem pH-Wert von 6,30 entsprechend 16,24 kg (31% Lösung) eingeführt. Die Temperatur stieg von 22,8 auf 28,9°C. Eisen-III-nitratlösung (9,19% Gewicht/Gewicht Fe) wurde während 3 Stunden (81,1 kg) zugegeben, die Temperatur lag unter 29°C. Weiteres Ammoniak wurde dem Reaktor zugeführt, um einen pH-Wert von 7,2 (15,02 kg) zu erreichen, die Temperatur stieg auf 37,9°C. Der Reaktor wurde durch einen Filter aus rostfreiem Stahl mit 10 Mikron abgegeben, um 216,3 kg klare braune Lösung zu ergeben. Das Material hatte Eisen-III-Gehalt von 3,23% Gewicht/Gewicht. Sowohl Lactam als auch Ethylendiaminmonobernsteinsäure (EDMS) lagen unter 0,1 g/l.

#### Beispiel 7 (Vergleich)

[0055] Zu einem gerührten Schlamm von 81,7 g EDTA in 172 g Wasser wurden 74,0 g Ammoniaklösung (26,8%) zugegeben, um eine Lösung mit einem pH-Wert von 10,1 zu ergeben. Eine Lösung von 166,7 g Eisen-III-Nitrat (9,5% Gewicht/Gewicht Eisengehalt) wurde über 10 Minuten zugesetzt und ergab eine dunkle Lösung. Das Material wurde 25 Minuten gerührt und dann 1 Stunde auf 80°C erhitzt. Das Gemisch wurde gekühlt und der pH-Wert auf pH 7 eingestellt. Das Material wurde durch Whatman-Papier Nr. 41 filtriert und ergab eine klare Lösung in einer Menge von 482 g sowie eine kleine Menge an Feststoffen, < 0,05 g. Die Lösung hatte einen Eisen-III-Gehalt von 3,1% Gewicht/Gewicht.

[0056] Dieses Beispiel demonstriert, daß im Gegensatz zu den speziellen Verbindungen der vorliegenden Erfindung Komplexe von EDTA durch einfache Zugabe der Komplexkomponenten ohne das Problem starker Feststoffbildung synthetisiert werden.

#### Beispiel 8 (Vergleich)

[0057] Zu einem gerührten Schlamm von 81,8 g EDTA in 174 g Wasser wurden 36,0 g Ammoniaklösung (26,8% Gewicht/Gewicht) zugesetzt. Zu der so erzeugten Lösung (pH 5,96) wurden 168,1 g Eisen-III-nitratlösung (9,5% Eisengehalt Gewicht/Gewicht) zugesetzt. Das Gemisch wurde 10 Minuten gerührt, dann wurden unter Erzeugung einer dunklen Lösung weitere 36,2 g Ammoniaklösung zugegeben. Die Lösung wurde 1 Stunde auf 80°C erhitzt, bevor durch 7 cm Whatman-Filterpapier Nr. 41 filtriert wurde. Es wurde nur eine kleine Menge an Feststoffen erzeugt, < 0,05 g. Die Lösung hatte einen Eisen-III-Gehalt von 3,2% Gewicht/Gewicht und wog 474 g.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Komplexes der Formel L·B·M, worin

a) L unter Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure (EDDS), Diethylentriamin-N,N'-dibernsteinsäure, Triethylentriamin-N,N''-dibernsteinsäure, 1,6-Hexamethyldiamin-N,N'dibernsteinsäure, Tetraethylenpentaamin-N,N''-dibernsteinsäure, 2-Hydroxypropylen-1,3-diamin-N,N'-dibernsteinsäure, 1,2,-Propyldiamin-N,N'-dibernsteinsäure, 1,3-Propyldiamin-N,N'-dibernsteinsäure, cis-Cyclo-hexandiamin-N,N'-dibernsteinsäure, trans-Cyclohexandiamin-N,N'-dibernsteinsäure und Ethylen-bis-(oxy)-ethylen-nitrilo)-N,N'-dibernsteinsäure und den Salzen derselben ausgewählt ist,

b) B eine Base ist, die unter Ammonik, Ammoniumverbindungen (einschließlich Ammoniumhydroxid), organischen Aminen, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Gemischen hiervon ausgewählt ist, und

- c) M ein Übergangsmetall ist,  
wobei das Verfahren die Stufen besitzt, in denen man
- (i) ein L und B umfassendes Reaktionsgemisch bildet, das einen pH-Wert von 4 bis 6 besitzt,
  - (ii) das Reaktionsgemisch mit M in Berührung bringt, um ein erstes Komplexbgemisch zu bilden, und
  - (iii) das erste Komplexbgemisch mit einer weiteren Menge von B in Berührung bringt, um ein zweites Komplexbgemisch mit einem pH-Wert von 6 bis 7,5 zu bilden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem in weiteren Schritten nacheinander das zweite Komplexbgemisch mit weiteren Mengen an M und weiteren Mengen an B in Berührung gebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem das Verfahren weiterhin die Stufen eines Erhitzens des zweiten Komplexbgemisches umfaßt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem das zweite Komplexbgemisch auf eine Temperatur von 60 bis 100°C erhitzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem das zweite Komplexbgemisch auf eine Temperatur von 70 bis 90°C erhitzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 3, 4 oder 5, bei dem das zweite Komplexbgemisch während einer Dauer von 30 bis 90 Minuten erhitzt wird.
7. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, bei dem nach vollständiger Zugabe von M, B und L das Verfahren weiterhin die Stufe (iv) einer Einstellung des pH-Wertes des zweiten Komplexbgemisches auf einen Wert von 6 bis 7 umfaßt.
8. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, bei dem L in der isomeren S-Form vorliegt.
9. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, bei dem L in der isomeren S, S-Form vorliegt.
10. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, bei dem L Ethylendiamindibbernsteinsäure oder ein Salz derselben ist.
11. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, bei dem L (S,S)-Ethylendiamindibbernsteinsäure oder ein Salz derselben ist.
12. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, bei dem B Ammoniak ist.
13. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, bei dem M Eisen ist.
14. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche weiterhin mit der Stufe, in der man das Reaktionsgemisch, das erste Komplexbgemisch und/oder zweite Komplexbgemisch oxidierenden Bedingungen zur Erhöhung des Oxidationszustandes M aussetzt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen