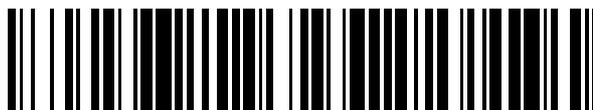


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 515**

51 Int. Cl.:  
**C07C 227/26** (2006.01)  
**C07C 229/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06743390 .4**  
96 Fecha de presentación: **02.05.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1881957**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.01.2008**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE SALES DE TRI(METAL ALCALINO) DEL ÁCIDO METILGLICINO-N,N-DIACÉTICO, CON BAJO CONTENIDO EN SUBPRODUCTOS.**

30 Prioridad:  
**06.05.2005 DE 102005021055**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.12.2011**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:  
**OFTRING, Alfred;**  
**BRAUN, Gerold;**  
**WIRSING, Friedrich;**  
**STAMM, Armin y**  
**BALDENIUS, Kai-Uwe**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 370 515 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de sales de tri(metal alcalino) del ácido metilglicino-N,N-diacético, con bajo contenido en subproductos

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de sales de tri(metal alcalino) del ácido metilglicino-N,N-diacético de color claro, con bajo contenido en subproductos mediante la hidrólisis alcalina de metilglicinonitril-N,N-diacetonitrilo.

10 Los aminopolifosfonatos, policarboxilatos o aminopolicarboxilatos, tal como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), utilizados frecuentemente como formadores de complejos, por ejemplo, en productos de limpieza, sólo pueden degradarse biológicamente en una medida reducida. Una alternativa económica la representan los derivados del ácido glicino-N,N-diacético, tal como el ácido metilglicino-N,N-diacético (MGDA), que no es tóxico y puede degradarse bien biológicamente. El uso de MGDA y de derivados del ácido glicino-N,N-diacético relacionados en productos de limpieza así como sus síntesis se describen en los documentos WO-A 94/29421 y US 5.849.950. Para una producción económica de los derivados del ácido glicino-N,N-diacético se fijan requisitos elevados para el rendimiento de las etapas de síntesis individuales y la pureza de los productos intermedios aislados.

15 El MGDA se prepara mediante la reacción de iminodiacetonitrilo con acetaldehído y ácido cianhídrico o de alfa-alaninonitrilo con formaldehído y ácido cianhídrico y la hidrólisis alcalina del metilglicinonitrildiacetonitrilo obtenido como producto intermedio (MGDN) con disolución de hidróxido de sodio, obteniéndose la sal de trisodio del MGDA. Para conseguir purezas y rendimientos de MGDA elevados, se aísla el MGDN como producto intermedio y se utiliza como sustancia pura en la etapa de hidrólisis inmediatamente posterior.

20 En la hidrólisis de los alquilglicinonitril-N,N-diacetonitrilos es problemática su labilidad térmica, en particular en un medio alcalino. Mediante la sustitución con alquilo estéricamente exigente se favorecen las reacciones de descomposición inversa. En el caso del MGDN son productos de descomposición primarios en particular cianuro, acetaldehído, iminodiacetonitrilo (IDN) y formaldehído. En condiciones alcalinas pueden generarse además mediante reacciones de hidrólisis u otras reacciones secundarias sobre todo los siguientes subproductos (como sales de sodio o de potasio): iminodiacetato (IDA), nitrilotriacetato (NTA), carbonato, acetato, formiato, glicolato, lactato, glicinato o alaninato. El cianuro es extremadamente tóxico. El NTA se ha descrito como nefrotóxico. El cianuro y el acetaldehído tienden a la polimerización y pueden formar subproductos con color. El acetaldehído puede contaminar además como componente volátil el destilado del producto de acoplamiento de la hidrólisis alcalina, amoniaco.

30 El documento US 5.849.950 da a conocer la preparación de ácido metilglicinodiacético mediante la reacción de alfa-alaninonitrilo con formaldehído y ácido cianhídrico y la hidrólisis alcalina del metilglicinonitrilacetoneitrilo (MGDN) obtenido como producto intermedio con disolución de hidróxido de sodio. Para la hidrólisis se introduce MGDN cristalino a 40°C en una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 20% en peso, se agita durante 3 h a 40°C y a continuación se continúa agitando durante 5 h más a 95°C. Durante la hidrólisis se forman subproductos, por ejemplo NTA, en una medida no insignificante.

35 El objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de N,N-diacetato de metilglicina de color claro, con bajo contenido en subproductos.

40 El objetivo se soluciona mediante un procedimiento para la preparación de sal de tri(metal alcalino) del ácido metilglicino-N,N-diacético de color claro, con bajo contenido en subproductos, mediante la hidrólisis alcalina de metilglicinonitrildiacetonitrilo con las etapas en la secuencia (a) a (f):

(a) mezclar metilglicinonitrilacetoneitrilo (MGDN) con álcali acuoso a una temperatura  $\leq 30^\circ\text{C}$ ;

(b) dejar reaccionar la suspensión de MGDN alcalina acuosa a una temperatura en el intervalo de desde 10 hasta 30°C durante un periodo de tiempo de desde 0,1 hasta 10 h, formándose una disolución;

45 (c) dejar reaccionar la disolución de la etapa (b) a una temperatura en el intervalo de desde 30 hasta 40°C durante un periodo de tiempo de desde 0,1 hasta 10 h;

(d) opcionalmente dejar reaccionar la disolución de la etapa (c) a una temperatura en el intervalo de desde 50 hasta 80°C durante un periodo de tiempo de desde 0,5 hasta 2 h;

(e) opcionalmente dejar reaccionar la disolución de la etapa (c) o (d) a una temperatura en el intervalo de desde 110 hasta 200°C durante un periodo de tiempo de desde 5 hasta 60 min.;

(f) hidrolizar y separar el amoniaco de la disolución obtenida en la etapa (c), (d) o (e) mediante destilación en fase de vapor a una temperatura de desde 90 hasta 105°C.

5 En una etapa (a) se mezcla metilglicinonitrilacetoniitrilo (MGDN) con álcali acuoso a una temperatura de mezclado de  $\leq 30^\circ\text{C}$ . En general, la temperatura de mezclado asciende a de 10 a  $30^\circ\text{C}$ , preferiblemente de 20 a  $25^\circ\text{C}$ . El MGDN puede utilizarse como sólido, preferiblemente como polvo, como sustancia macerada húmeda o como suspensión acuosa. El álcali acuoso puede disponerse previamente en un recipiente de mezclado adecuado (por ejemplo, en un reactor con agitación) y añadirse por dosificación MGDN como sólido o suspensión acuosa. El álcali y el MGDN pueden añadirse por dosificación también en paralelo en un recipiente de mezclado o en un reactor tubular. Como álcali acuoso se tienen en cuenta el NaOH acuoso (disolución de hidróxido de sodio) o el KOH acuoso (disolución de hidróxido de potasio) con un contenido en hidróxido de metal alcalino de en general desde el 5 hasta el 50% en peso, preferiblemente del 20 al 50% en peso. Se prefiere la disolución de hidróxido de sodio. La razón molar de MGDN con respecto al álcali asciende en general a 1:3,0 - 3,5, preferiblemente 1:3,05 - 3,1.

15 A continuación se deja reaccionar la disolución alcalina acuosa de MGDN en las etapas (b) y (c), pasándose por dos etapas de temperatura diferentes. En primer lugar se deja reaccionar la disolución alcalina acuosa de MGDN en una primera etapa (b) a una temperatura en el intervalo de desde 20 hasta  $30^\circ\text{C}$ , preferiblemente de 25 a  $30^\circ\text{C}$ , durante un periodo de tiempo de desde 0,1 hasta 10 h, preferiblemente de 1 a 5 h, de manera especialmente preferible de 2 a 3 h, y a continuación en una segunda etapa (c) a una temperatura en el intervalo de desde 30 hasta  $40^\circ\text{C}$ , preferiblemente de 35 a  $40^\circ\text{C}$ , durante un periodo de tiempo de desde 0,1 hasta 10 h, preferiblemente de 1 a 5 h, de manera especialmente preferible de 3 a 4 h.

20 En una etapa opcional (d) se deja reaccionar la disolución obtenida en la etapa (c) todavía a una temperatura en el intervalo de desde 50 hasta  $80^\circ\text{C}$ , preferiblemente de 70 a  $80^\circ\text{C}$  durante un periodo de tiempo de desde 0,5 hasta 2 h, preferiblemente de 1 a 2 h.

25 A la etapa (c) o (d) le puede seguir una denominada saponificación a presión como etapa (e). En este sentido se saponificar la disolución obtenida a una temperatura en el intervalo de desde 110 hasta  $200^\circ\text{C}$ , preferiblemente de desde 140 hasta  $180^\circ\text{C}$ , durante un periodo de tiempo de desde 5 hasta 60 min. En este sentido la disolución se encuentra a una presión correspondiente a la temperatura (autógena).

30 A continuación, en una etapa (f) se separa de la disolución obtenida amoniaco mediante destilación en fase de vapor a una temperatura de desde 90 hasta  $105^\circ\text{C}$ , preferiblemente de desde 95 hasta  $105^\circ\text{C}$ . A este respecto tiene lugar también una hidrólisis residual de los componentes hidrolizables contenidos en la disolución con formación de amoniaco. Por ejemplo, mediante la reducción de la presión hasta de 700 a 960 mbar se libera la disolución en su mayor parte del amoniaco mediante destilación en fase de vapor. Preferiblemente se utiliza adicionalmente aire como gas de destilación en fase de vapor.

35 La disolución obtenida en la etapa (f) puede someterse a continuación de la decoloración desde en su mayor parte hasta completa todavía a una etapa de blanqueamiento usando peróxido de hidrógeno y/o carbón activado como "agente de blanqueamiento".

La hidrólisis de MGDN según la invención puede realizarse de manera discontinua, semicontinua o continua. De manera discontinua o semicontinua, la hidrólisis se realiza, por ejemplo, en un reactor con agitación, de manera continua se realiza, por ejemplo, en una cascada de reactores con agitación y/o en reactores tubulares y/o en reactores de recirculación.

40 La sal de trisodio de MGDA industrial que puede obtenerse según la invención presenta un contenido en subproductos de en general  $< 5\%$  en peso, con respecto al sólido. El contenido en sal de trisodio de NTA asciende en general a  $< 0,3\%$  en peso.

Puede obtenerse una mezcla acuosa de producto bruto que contiene MGDN mediante

45 1. la reacción de iminodiacetonitrilo (IDN) con HCN y acetaldehído en disolución acuosa. El iminodiacetonitrilo puede obtenerse en una etapa previa a partir de urotropina y ácido cianhídrico o a partir de cianhidrina de formaldehído y amoniaco como emulsión acuosa;

2. la reacción de alaninonitrilo con HCN y formaldehído en disolución acuosa. El alaninonitrilo puede obtenerse en una etapa previa a partir de acetaldehído, HCN y amoniaco o cianhidrina de acetaldehído y amoniaco. Preferiblemente se obtiene una mezcla acuosa de producto bruto que contiene MGDN tal como sigue:

50 1a. Se obtiene iminodiacetonitrilo (IDN) mediante la reacción de urotropina, que puede generarse *in situ* a partir de amoniaco y formaldehído, con ácido cianhídrico a un valor de pH de desde 5,5 hasta 6,3 y a una temperatura en el

intervalo de desde 20 hasta 90°C. La razón molar de amoniaco:formaldehído:ácido cianhídrico asciende en general a 1:1,5:1,5-1,9, la concentración de IDN en la emulsión acuosa obtenida asciende en general al 15-40% en peso. A continuación se ajusta el valor de pH de la emulsión acuosa de IDN con ácido mineral a 2 - 1,0. Entonces se hace reaccionar la emulsión acidificada de IDN con acetaldehído y ácido cianhídrico para dar MGDN. La razón molar de IDN:acetaldehído:HCN asciende en general a 1:1-1,2:1 - 1,2, la temperatura durante la reacción asciende en general a 40 - 90°C. La concentración de MGDN de la emulsión acuosa obtenida asciende en general al 20 - 50% en peso. El IDN puede prepararse también mediante la reacción de cianhidrina de formaldehído con amoniaco. Alternativamente puede partirse de IDN cristalino como educto, que se suspende en agua.

2a. Se prepara alfa-alaninonitrilo (AN) mediante la reacción del amoniaco en exceso con acetaldehído y HCN o mediante la reacción de cianhidrina de acetaldehído con el amoniaco en exceso, pudiendo utilizarse el amoniaco como disolución acuosa, en forma de gas o en forma líquida. La reacción puede realizarse a presión. El amoniaco en exceso se elimina mediante destilación preferiblemente a vacío. El AN bruto se hace reaccionar con formaldehído y ácido cianhídrico para dar MGDN. Para ello se ajusta el valor de pH de la disolución acuosa de AN con ácido mineral a 2 - 1,0. La razón molar de AN:formaldehído:HCN asciende en general a 1:1,0 - 1,2:1,0 - 1,2, la temperatura durante la reacción asciende en general a 40 - 90°C.

La concentración de MGDN de la emulsión acuosa obtenida asciende en general al 20 - 50% en peso. A partir de ésta puede separarse el MGDN mediante cristalización. Preferiblemente se diluye para esto la emulsión acuosa antes de realizar la cristalización con agua hasta un contenido en MGDN del 15 - 40% en peso.

También puede hidrolizarse de manera alcalina según la invención la mezcla en bruto acuosa, que contiene MGDN, obtenida. También a este respecto se forman mediante la hidrólisis alcalina del MGDN menos subproductos. Sin embargo, esta variante es menos preferida debido al considerable contenido en subproductos de la mezcla en bruto de MGDN. Por tanto, preferiblemente se separa el MGDN en primer lugar mediante cristalización y separación sólido/líquido de la mezcla en bruto.

En una forma de realización preferida de la cristalización se enfría la mezcla de producto bruto que contiene MGDN, que en general se encuentra como emulsión de MGDN en una disolución acuosa saturada de MGDN, sólo muy lentamente, es decir, con una tasa de enfriamiento promediada en el tiempo reducida (expresada en K/h) por debajo del punto de solidificación. Sólo cuando se ha solidificado prácticamente la cantidad total del MGDN emulsionado, se enfría preferiblemente con una tasa de enfriamiento mayor. El MGDN disuelto, que se separa entonces por cristalización de la disolución acuosa entra en contacto con MGDN cristalino, ya solidificado, con lo que la nueva formación de núcleos de cristalización se reduce o se suprime totalmente en su mayor parte. Por tanto se forman claramente menos o esencialmente ningún porcentaje de finos. Durante la operación de cristalización se evapora agua, pudiendo ir acompañada esta operación de evaporación de un enfriamiento y/o una concentración de la mezcla. Mediante la evaporación se genera, adyacente a la superficie límite de líquido/volumen de gas de la mezcla acuosa, una zona de sobresaturación. En esta zona de sobresaturación pueden formarse cristales, que a continuación se transportan al interior del líquido y allí siguen creciendo. Dado que debido a la lenta evaporación sólo en la zona muy estrecha de sobresaturación esencialmente por debajo de la superficie del líquido se forman nuevos cristales y sólo éstos siguen creciendo en el interior del líquido, se forman en total menos cristales mayores. A éstos se adhiere menos disolución madre, en particular no puede "encerrarse" nada de disolución madre en aglomerados de cristales muy finos, o la disolución madre adherida puede separarse fácilmente, por ejemplo, mediante una centrifugación o filtración sencilla. El esfuerzo de purificación se reduce con esto considerablemente. También se evita eficazmente mediante esta "cristalización por enfriamiento a vacío" una incrustación de las paredes del cristizador.

La mezcla acuosa que contiene MGDN puede enfriarse mediante la evaporación del agua, manteniéndose esencialmente constante la concentración de MGDN de la mezcla. Esta variante puede denominarse también "cristalización por enfriamiento a vacío", que se realiza con reflujo total. La mezcla acuosa puede concentrarse mediante la evaporación del agua, manteniéndose esencialmente constante la temperatura de la mezcla. Esta variante puede denominarse también "cristalización por evaporación isotérmica". Ambas operaciones, es decir, tanto el enfriamiento como la concentración de la mezcla acuosa, pueden no obstante tener lugar también de manera simultánea o sucesiva.

A una temperatura determinada de la mezcla acuosa, en general por debajo de aproximadamente 30°C, debido a la entonces baja presión de vapor, ya no puede evacuarse el calor sólo mediante el enfriamiento por evaporación, sino a través de las paredes de recipiente del cristizador, preferiblemente mediante enfriamiento con salmuera.

La realización del cristizador es a voluntad. A este respecto puede tratarse, por ejemplo, de un cristizador de caldera con agitación, de circulación forzada, de tubo conductor o de lecho fluidizado, por ejemplo, de tipo Oslo.

La invención se explica más detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

**Ejemplos****Ejemplo comparativo 1**

5 Se introducen 148 g (1,0 mol) de MGDN puro a aproximadamente 80°C con agitación intensa en 608 g (3,04 mol) de disolución de hidróxido de sodio al 20% en peso en el plazo de aproximadamente 2 h. A continuación se continúa agitando bajo nitrógeno durante 3 h a 80°C. Después se somete a destilación en fase de vapor a 95°C durante aproximadamente 5 h con nitrógeno. Mientras tanto se mantiene la concentración de sólidos mediante la adición de agua por debajo del 45% en peso. Se obtiene como resultado una disolución marrón oscura (índice colorimétrico según Hazen > 1000) con la siguiente composición: MGDA-Na<sub>3</sub>: 230 g (0,85 mol, rendimiento = 85%), que corresponden a 657 g de una disolución de MGDA-Na<sub>3</sub> aproximadamente al 35% en peso; NTA-Na<sub>3</sub>: al 1,9% en peso; IDA-Na<sub>2</sub>: al 3,7% en peso; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: al 1,5% en peso; NaOH: al 0,2% en peso; acetato de Na: al 0,4% en peso; formiato de Na: al 0,3% en peso; glicolato de Na: al 0,5% en peso; lactato de Na: al 0,4% en peso; glicinato de Na: al 0,2% en peso; alaninato de Na: al 0,3% en peso; acetaldehído: al 1,5% en peso; agua: al 55% en peso.

**Ejemplo comparativo 2**

15 Se introducen 148 g (1,0 mol) de MGDN puro a aproximadamente 40°C con agitación intensa en 608 g (3,04 mol) de disolución de hidróxido de sodio al 20% en peso en el plazo de aproximadamente 2 h. A continuación se continúa agitando bajo nitrógeno durante 3 h a 40°C. Después se somete a destilación en fase de vapor a 95°C durante aproximadamente 5 h con nitrógeno. Mientras tanto se mantiene la concentración de sólidos mediante la adición de agua por debajo del 45% en peso. Se obtiene como resultado una disolución marrón (índice colorimétrico según Hazen: 445) con la siguiente composición: MGDA-Na<sub>3</sub>: 247 g (0,91 mol, rendimiento = 91%), que corresponden a 705 g de una disolución de MGDA-Na<sub>3</sub> aproximadamente al 35%; NTA-Na<sub>3</sub>: al 0,3% en peso; IDA-Na<sub>2</sub>: al 2,5% en peso; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: al 0,3% en peso; NaOH: al 0,3% en peso; acetato de Na: al 0,2% en peso; formiato de Na: al 0,15% en peso; glicolato de Na: al 0,2% en peso; lactato de Na: al 0,1%; glicinato de Na: al 0,1% en peso; alaninato de Na: al 0,1% en peso; acetaldehído: 720 ppm; agua: al 60% en peso.

**Ejemplo 1**

25 Se introducen 148 g (1,0 mol) de MGDN puro a aproximadamente 25°C con agitación intensa en 608 g (3,04 mol) de disolución de hidróxido de sodio al 20% en peso en el plazo de aproximadamente 2 h. A continuación se continúa agitando bajo nitrógeno en primer lugar durante 3 h a 30°C y después durante 2 h a 40°C. Después se somete a destilación en fase de vapor a 95°C en el plazo de aproximadamente 5 h con nitrógeno. Mientras tanto se mantiene la concentración de sólidos mediante la adición de agua por debajo del 45% en peso. Se obtiene como resultado una disolución amarilla-anaranjada (índice colorimétrico según Hazen: 95) con la siguiente composición: MGDA-Na<sub>3</sub>: 260 g (0,96 mol, rendimiento = 96%), que corresponden a 650 g de una disolución de MGDA-Na<sub>3</sub> aproximadamente al 40% en peso; NTA-Na<sub>3</sub>: < 0,1% en peso; IDA-Na<sub>2</sub>: al 0,8% en peso; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: al 0,1% en peso; NaOH: al 0,2% en peso; acetato de Na: al 0,06% en peso; formiato de Na: al 0,07% en peso; glicolato de Na: al 0,07% en peso; lactato de Na al 0,0% en peso; glicinato de Na: al 0,06% en peso; alaninato de Na: al 0,1% en peso; acetaldehído: 80 ppm; agua: al 58% en peso

**Ejemplo 2**

40 Se introducen 148 g (1,0 mol) de MGDN puro a aproximadamente 25°C con agitación intensa en 608 g (3,04 mol) de disolución de hidróxido de sodio al 20% en peso en el plazo de aproximadamente 2 h. A continuación se continúa agitado bajo nitrógeno en primer lugar durante 3 h a 30°C y después durante 2 h a 40°C. A diferencia del ejemplo 1 se calienta ahora durante 15 minutos a presión en el reactor tubular hasta 170°C. Después se somete a destilación en fase de vapor a 100 - 104°C en el plazo de aproximadamente 5 h con nitrógeno. Mientras tanto se mantiene la concentración de sólidos mediante la adición de agua por debajo del 45% en peso. Se obtiene como resultado una disolución amarilla anaranjada (índice colorimétrico según Hazen: 105) con la siguiente composición: MGDA-Na<sub>3</sub>: 257 g (0,95 mol, rendimiento = 95%), que corresponden a 643 g de una disolución de MGDA-Na<sub>3</sub> al 40% en peso; acetaldehído: < 10 ppm

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la preparación de sal de tri(metal alcalino) del ácido metilglicino-N,N-diacético de color claro, con bajo contenido en subproductos mediante la hidrólisis alcalina de metilglicinonitrildiacetonitrilo (MGDN) con las etapas en la secuencia (a) a (f):
- 5 (a) mezclar MGDN con álcali acuoso a una temperatura  $\leq 30^{\circ}\text{C}$ ;
- (b) dejar reaccionar la suspensión de MGDN alcalina acuosa a una temperatura en el intervalo de desde 10 hasta  $30^{\circ}\text{C}$  durante un periodo de tiempo de desde 0,1 hasta 10 h, formándose una disolución;
- (c) dejar reaccionar la disolución de la etapa (b) a una temperatura en el intervalo de desde  $30$  hasta  $40^{\circ}\text{C}$  durante un periodo de tiempo de desde 0,1 hasta 10 h;
- 10 (d) opcionalmente dejar reaccionar la disolución de la etapa (c) a una temperatura en el intervalo de desde 50 hasta  $80^{\circ}\text{C}$  durante un periodo de tiempo de desde 0,5 hasta 2 h;
- (e) opcionalmente dejar reaccionar la disolución de la etapa (c) o (d) a una temperatura en el intervalo de desde  $110$  hasta  $200^{\circ}\text{C}$  durante un periodo de tiempo de desde 5 hasta 60 min.;
- 15 (f) hidrolizar y separar el amoníaco de la disolución obtenida en la etapa (c), (d) o (e) mediante destilación en fase de vapor a una temperatura de desde  $90$  hasta  $105^{\circ}\text{C}$ .
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (b) la temperatura asciende a de  $25$  a  $30^{\circ}\text{C}$  y en la etapa (c) la temperatura asciende a de  $35$  a  $40^{\circ}\text{C}$ .
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque como álcali acuoso se utiliza una disolución de hidróxido de sodio a del 5 al 50% en peso.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el procedimiento se realiza de manera discontinua, semicontinua o continua.