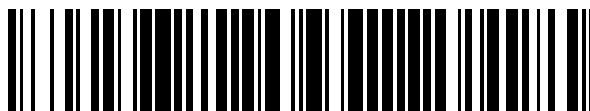


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 957**

51 Int. Cl.:

C07C 227/42 (2006.01)

C07C 229/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2010** **E 10723028 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012** **EP 2432759**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de un polvo que contiene uno o varios derivados de ácido glicín-N,N-diacético y/o uno o varios derivados de ácido glutamín-N,N-diacético y polvo de sal trisódica de ácido metilglicín-N,N-diacético**

30 Prioridad:

20.05.2009 EP 09160718

22.10.2009 US 253908 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

01.03.2013

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)

Ludwigshafen

67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

MRZENA, FRANK;

KINDER, HANS-JUERGEN;

SCHOENHERR, MICHAEL;

COX, GERHARD;

SCHMIDT, THOMAS y

HUETT, VOLKER

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 396 957 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de un polvo que contiene uno o varios derivados de ácido glicin-N,N-diacético y/o uno o varios derivados de ácido glutamin-N,N-diacético y polvo de sal trisódica de ácido metilglicin-N,N-diacético.

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un polvo que contiene uno o varios derivados de ácido glicin-N,N-diacético y/o uno o varios derivados de ácido glutamin-N,N-diacético y polvo de sal trisódica de ácido metilglicin-N,N-diacético.

10 Los derivados de ácido glicin-N,N-diacético tienen propiedades complejantes para iones alcalinotérreos y de metales pesados, y se emplean en amplios sectores de la industria, por ejemplo en la industria de agentes de lavado y limpieza, o en el tratamiento de superficies metálicas, etc. En muchas aplicaciones, estos componentes activos se emplean como productos sólidos junto con otros productos sólidos como mezclas, por ejemplo en forma de comprimidos, y como tabletas para lavavajillas. La obtención de los polvos se efectúa en este caso a partir de disoluciones acuosas, lo que conduce, no obstante, a procedimientos de cristalización en masa correspondientemente costosos y poco rentables (cristalización por vaporización y enfriamiento), ya que la forma molecular asimétrica dificulta la cristalización en gran medida.

15 Por lo tanto, en la mayor parte de los casos, estos polvos se obtienen a escala industrial en instalaciones de secado por pulverizado, lo que conduce, no obstante, a productos sólidos con fracciones amorfas elevadas. Esto conduce a un comportamiento fuertemente higroscópico y a mala aptitud para almacenaje y elaboración subsiguiente, por ejemplo en prensas para comprimidos, etc, lo que se puede compensar, a modo de ejemplo, mediante tratamiento subsiguiente en adyuvantes para agentes de lavado para la adición de ácido benzoico (véase la US 3 932 316).

20 La EP-A 08 45 456 describe un procedimiento para la obtención de polvos de los anteriores complejantes con grado de cristalinidad elevado, partiéndose en especial de masas iniciales con fracciones de agua en el intervalo de un 10 a un 30 %, y añadiéndose preferentemente gérmenes de cristalización. Este procedimiento conduce a polvos predominantemente cristalinos, pero debido a las fases compactas y pastosas durante la obtención requiere el empleo de costosas instalaciones mezcladoras-amasadoras para garantizar la transformación en las modificaciones cristalinas.

25 Por consiguiente, era tarea de la invención poner a disposición un procedimiento más sencillo técnicamente para la puesta a disposición de polvos de los anteriores complejantes con grado de cristalinidad elevado.

30 La solución consiste en un procedimiento para la obtención de un polvo que contiene uno o varios derivados de ácido glicin-N,N-diacético y/o uno o varios derivados de ácido glutamin-N,N-diacético con un grado de cristalinidad de ≥ 30 %, partiendo de una disolución acuosa que contiene uno o varios derivados de ácido glicin-N,N-diacético y/o uno o varios derivados de ácido glutamin-N,N-diacético, en un intervalo de concentración de un 20 a un 60 % en peso, referido al peso total de la disolución acuosa,

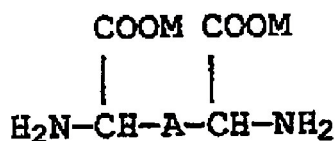
35 concentrándose la disolución acuosa en un primer paso de procedimiento en un evaporador con elementos de inserción rotativos, que están dispuestos a una distancia de la pared interna del evaporador de ≥ 1 % de diámetro del evaporador, para dar una papilla de cristalización con una concentración de producto sólido en el intervalo de un 60 a un 85 %, referido al peso total de papilla de cristalización, y

dejándose madurar la papilla de cristalización en un segundo paso de procedimiento en una tolva de pasta, y a continuación en un secador de contacto de capa fina, siendo el tiempo de residencia en la tolva de pasta y en el secador de contacto de capa fina ≥ 15 minutos.

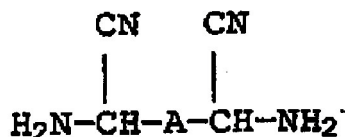
40 El procedimiento parte de disoluciones acuosas que contienen uno o varios derivados de ácido glicin-N,N-diacético y/o uno o varios derivados de ácido glutamin-N,N-diacético, preferentemente de una o varias sales alcalinas de ácido metilglicin-N,N-diacético, a continuación denominadas MGDA de manera abreviada, en una concentración total en el intervalo de aproximadamente un 20 a un 60 %, referido al peso total de la disolución.

45 Preferentemente se emplean derivados de ácido glicin-N,N-diacético o de ácido glutamin-N,N-diacético con pureza elevada. Los productos secundarios de la síntesis se presentarán en fracciones lo más reducidas posible, en especial, la fracción de sal disódica de ácido 2-(carboximetil-amino)-propiónico < 2 %, sal trisódica de ácido nitrilotriacético $< 0,5$ %, sal disódica de ácido iminodiacético < 2 % e hidróxido sódico < 2 %. En especial se parte de una disolución acuosa que contiene el derivado o los derivados de ácido glicin-N,N-diacético y/o de ácido glutamin-N,N-diacético, respectivamente en una pureza de ≥ 84 %, referido a la masa anhidra.

50 Preferentemente se emplean uno o varios derivados de ácido glicin-N,N-diacético y/o uno o varios derivados de ácido glutamin-N,N-diacético, que se obtuvieron haciéndose reaccionar correspondientes 2-alquil-, o bien 2-alquenilglicinas, o 2-alquil, o bien 1-alquenilglicinnitrilos, o glicinas duplicadas de la fórmula



o glicinnitrilos duplicados de la fórmula



- 5 con formaldehído y cianuro de hidrógeno, o cianuro metálico alcalino o ácido iminodiacético o iminodiacetonitrilo con correspondientes monoaldehídos o dialdehídos de la fórmula $\text{OHC}-\text{A}-\text{CHO}$ y cianuro de hidrógeno, o cianuro metálico alcalino, e hidrolizándose a continuación grupos nitrilo aún presentes para dar grupos carboxilo.

La disolución acuosa se emplea preferentemente a una temperatura en el intervalo entre 20 y 90°.

- 10 La disolución acuosa que contiene uno o varios derivados de ácido glicín-N,N-diacético y/o uno o varios derivados de ácido glutamín-N,N-diacético se concentra en un primer paso de procedimiento en un evaporador con elementos de inserción rotativos, y se alimenta al mismo para dar una papilla de cristalización con una concentración de producto sólido en el intervalo de un 60 a un 85 % en peso.

- 15 Según la invención, los elementos de inserción rotativos barren la pared interna del evaporador a una distancia muy reducida, menor o igual a 1 % del diámetro del evaporador. A través de la distancia muy reducida de los elementos de inserción rotativos a la pared interna del evaporador se ocasiona una velocidad de cizallamiento elevada en la película líquida en la pared interna del evaporador. De este modo se inicia una germinación de cristales intrínseca.

En una forma de ejecución preferente, los elementos de inserción rotativos están posicionados de tal manera que rozan la pared interna del evaporador.

- 20 La evaporación en la primera etapa del procedimiento se efectúa en especial en un intervalo de temperaturas entre 50 y 140°C, preferentemente entre 80 y 110°C, y en un intervalo de presión entre 0,1 bar absolutos y 4 bar absolutos, preferentemente en un intervalo de presión entre 0,8 bar absolutos y 1,2 bar absolutos. La temperatura elevada en la primera etapa del procedimiento se garantiza en especial mediante calentamiento de las paredes de la instalación de vaporización empleada, bajo formación de una camisa doble, a través de la que circula un soporte térmico.

- 25 En la primera etapa de procedimiento se emplea preferentemente como evaporador un evaporador Sambay®. Evaporadores Sambay® son evaporadores de capa fina especiales con un tubo nuclear dispuesto en el centro, sobre el que están dispuestas hojas limpiadoras móviles. Estas se comprimen en la pared calentada del evaporador mediante la fuerza centrífuga. Mediante variación del tipo de hoja limpiadora, y por consiguiente de la presión de prensado, este evaporador se puede adaptar de manera óptima a muchos problemas. Con bajo índice de revoluciones del rotor, éste posibilita un comportamiento de evaporación elevado con cantidades de descarga simultáneamente muy reducidas, y es apropiado, entre otras cosas, para la elaboración de productos que sedimentan. El evaporador Sambay® elabora viscosidades hasta aproximadamente 35000 mPas.

La papilla de cristalización resultante tras el primer paso del procedimiento se deja madurar a continuación alimentándose a instalaciones apropiadas, que ponen a disposición un tiempo de residencia suficiente, de al menos 15 minutos, preferentemente entre 15 minutos y 1 hora, o también entre 15 minutos y 3 horas.

- 35 A tal efecto, la papilla de cristalización del primer paso del procedimiento se alimenta en primer lugar a una tolva de pasta, que está equipada preferentemente de órganos de agitación para el entremezclado de la papilla de cristalización pastosa. A la tolva de pasta se puede alimentar adicionalmente una fracción de polvo fino con diámetros de partícula medios $\leq 200 \mu\text{m}$, y mezclar con la papilla de cristalización, preferentemente en una fracción de hasta un 50 %, referido al peso total de sustancias alimentadas a la tolva de pasta. De este modo se pueden utilizar en este punto fracciones de material fino, que se producen en el procedimiento total.

La papilla de cristalización con polvo fino, en caso dado mezclado, se alimenta a continuación a un secador de contacto de capa fina, donde en un tiempo de residencia de aproximadamente 0,5 a 20 minutos, en especial de aproximadamente 10 minutos y una temperatura en intervalo de aproximadamente 60-140°C, el contenido en agua de la mezcla de productos sólidos se ajusta de tal manera que en la salida de productos del secador de contacto de

capa fina se obtiene un polvo que presenta predominantemente la modificación cristalina de monohidrato o de dihidrato de MGDA.

5 Como secador de contacto de capa fina se emplean preferentemente secadores de palas de giro rápido de diferentes fabricantes, a modo de ejemplo Turbodyes de la firma Vomm, secadores de capa fina horizontales de la firma Buss, evaporadores de vía corta de la firma 3V Cogeim, o reactores centrífugos-secadores horizontales de la firma VRV.

10 El producto obtenido a partir del secador de contacto de capa fina se distingue por una mayor fluidez, una menor higroscopicidad, y una mayor estabilidad al almacenaje frente a polvos que se obtuvieron según procedimientos de secado conocidos, a modo de ejemplo mediante secado por pulverizado, o según el procedimiento de mezcladora-amasadora.

También es objeto de la invención polvo de sal trisódica de ácido metilglicin-N,N-diacético con un grado de cristalinidad ≥ 30 % que contiene una primera modificación cristalina con los valores de d en Angström indicados a continuación a los ángulos de difracción 2-theta en °:

2-theta (°)	Valor de d (Angström)
8,4	10,5
9,5	9,3
11,1	8,0
13,2	6,7
13,9	6,35
15,8	5,6
16,5	5,36
16,84	5,26
17,34	5,11
17,67	5,02
18,92	4,69
20,29	4,37
21,71	4,09
22,3	3,98
23,09	3,85
24,74	3,59
25,36	3,51
27,04	3,29
28,28	3,15
29,63	3,01
30,09	2,97

o una primera modificación cristalina correspondiente a la anterior definición, y una segunda modificación cristalina con los valores de d en Angström a los respectivos ángulos de difracción 2-theta en ° en el difractograma de polvo correspondientemente a la siguiente tabla:

2-theta (°)	Valor de d (Angström)
8,2	10,80
10,5	8,40
15,55	5,70
16,47	5,38
17,09	5,18
18,10	4,90
18,82	4,71
21,00	4,23
21,35	4,16
22,64	3,92
23,69	3,75
24,73	3,60
26,75	3,33
28,93	3,08
29,88	2,99
31,46	2,84
31,88	2,80

5 La invención se explica más detalladamente a continuación por medio de ejemplos de ejecución, así como un dibujo.

1 bar = $1 \cdot 10^5$ Pa.

Ejemplo de ejecución 1 (comparativo): secado por pulverizado

Se concentró por evaporación una corriente cuantitativa de 60 kg/h de una disolución de MGDA, con un contenido en producto sólido de un 40 %, en un evaporador cambiador de calor de placas (superficie de calefacción $1,7 \text{ m}^2$) a un contenido en producto sólido de un 59 %, y se precipitó en un vaso de precipitados. La evaporación se efectuó a una temperatura de pared de 152°C (calefacción de vapor), y a una presión de 2,5 bar absolutos en el precipitador. La disolución concentrada por evaporación se dosificó a una temperatura de aproximadamente 128°C con una bomba de rueda dentada en la bomba de membrana de matraz post-conectada, y se pulverizó con una tobera monaria en una torre de pulverizado. La torre de pulverizado tenía un diámetro de 800 mm y una longitud de 12 m. La torre de pulverizado se accionó con una cantidad de aire de 1400 kg/h, y una temperatura de gas de entrada de 160°C . La temperatura de salida de producto ascendía a 127°C , y el contenido en producto sólido del producto de pulverizado ascendía a un 94,1 %. El producto se precipitó a través de una descarga puntual (directamente en la torre de pulverizado y en el filtro post-conectado). El producto obtenido de este modo era un polvo suelto. El peso aparente ascendía a 529 kg/m^3 . El análisis estructural por rayos X muestra que el producto es amorfo. El comportamiento de almacenaje de esta muestra se valoró en el test de desecador. A tal efecto se almacenó una

muestra de 3 g en un platillo pesador abierto en un desecador a 20°C y a una humedad relativa del aire de un 76 % durante un intervalo de tiempo de 144 horas. A continuación se determinó el aumento de masa de la muestra y se valoró la susceptibilidad de corrimiento de la muestra. El aumento de masa ascendía a un 27,1 % y la muestra estaba disuelta, es decir, estaba húmeda y ya no era granulada.

5 Ejemplo de ejecución 2 (comparativo): procedimiento de mezcladora-amasadora

Se calentó previamente una corriente cuantitativa de 20,5 kg/h de una disolución acuosa de MGDA, con un contenido en producto sólido de un 40 %, en un evaporador cambiador de calor de placas (superficie de calefacción 1,7 m²) a una temperatura de disolución de 80°C, y se introdujo con dosificación con una bomba de rueda dentada en un secador de contacto CRP® 25 Conti de la firma List. El secador de contacto List es un aparato de dos husillos con las dimensiones internas de 170 * 280 mm, un volumen de 31 litros, una superficie de calefacción de 1,3 m², y se calentó por medio de vapor a una temperatura de pared de 174°C. Los husillos se accionaron con los índices de revoluciones de 30 y 24 revoluciones por minuto. En este secador de contacto se secó el producto a un contenido en sustancia sólida de un 92 %. El producto obtenido de este modo era un granulado convenientemente susceptible de corrimiento. El peso aparente ascendía aproximadamente a 650 kg/m³. El difractograma de polvo de rayos X muestra que el producto tiene fracciones amorfas y cristalinas. El grado de cristalinidad correspondiente al análisis descrito anteriormente asciende a un 30 %. El comportamiento de almacenaje de la muestra se determinó como se describe en el ejemplo 1. El aumento de masa ascendía a un 22,7 % y la muestra estaba ligeramente aglutinada, es decir, ya no era susceptible de corrimiento, pero se pudo llevar de nuevo al estado granulado mediante ligera percusión del platillo de pesado.

20 Ejemplo de ejecución 3 (comparativo): procedimiento de mezcladora-amasadora

Se concentró por evaporación una corriente cuantitativa de 32 kg/h de una disolución acuosa de MGDA, con un contenido en producto sólido de un 40 %, en un evaporador cambiador de calor de placas (superficie de calefacción 1,7 m²) a un contenido en producto sólido de un 61,8 %, y se introdujo con dosificación con una bomba de rueda dentada a través de una válvula de retención de presión en un secador de contacto DTB® 25 Conti de la firma List. La concentración por evaporación se efectuó a una temperatura de pared de 142°C en el evaporador, y a una presión de 2,5 bar absolutos en el vaso de precipitados. El secador de contacto List-DTB Conti es una instalación monohusillo con el diámetro interno de 170 mm, un volumen de 30 litros y una superficie de calefacción de 1,2 m². Se calentó a una temperatura de pared de 186°C por medio de vapor. El husillo se accionó con un índice de revoluciones de 16 revoluciones por minuto. En este secador de contacto se secó el producto a un contenido en producto sólido de un 88,1 %. El producto obtenido de este modo era un granulado muy convenientemente susceptible de corrimiento. El peso aparente ascendía aproximadamente a 600 kg/m³. El difractograma de polvo de rayos X muestra que el producto tiene fracciones amorfas y cristalinas. El grado de cristalinidad correspondiente al análisis descrito anteriormente asciende a un 27 %. El comportamiento de almacenaje de la muestra se determinó como se describe en el ejemplo 1. El aumento de masa ascendía a un 21,7 % y la muestra estaba ligeramente aglutinada, es decir, ya no era susceptible de corrimiento, pero se pudo llevar de nuevo al estado granulado mediante ligera percusión del platillo de pesado.

Ejemplo de ejecución 4 (invención)

Se concentró por evaporación una corriente cuantitativa de 3,3 kg/h de una disolución acuosa de MGDA, con un contenido en producto sólido de un 45,8 %, en un evaporador de laboratorio Sambay® (superficie de calefacción 0,046 m²) a un contenido en producto sólido de un 65,9 %. La concentración por evaporación se efectuó a una temperatura de pared de 205°C a presión normal. La disolución concentrada por evaporación se recogió con una temperatura de aproximadamente 100°C en una tolva de dosificación de 8 litros de contenido, y se enfrió bajo agitación. Desde la tolva de dosificación se transportó el producto por medio de la hélice de dosificación en un secador de contacto de giro rápido. El secador de contacto tenía un diámetro de 134 mm y una superficie de calefacción de 0,166 m², y se calentó por medio de vapor a una temperatura de pared de 184°C. Este se accionó con un índice de revoluciones de 276 revoluciones por minuto. En este secador de contacto se secó el producto de un contenido en sustancia sólida de un 65,9 % a un contenido en sustancia sólida de un 91,6 %. El producto obtenido de este modo era un granulado convenientemente susceptible de corrimiento. El peso aparente ascendía a 548 kg/m³. El difractograma de polvo de rayos X muestra que el producto es cristalino. El grado de cristalinidad correspondiente al análisis descrito anteriormente asciende a un 39 %. El comportamiento de almacenaje de la muestra se determinó como se describe en el ejemplo 1. El aumento de masa ascendía a un 20,3 % y la muestra era inalteradamente susceptible de corrimiento, como en la pesada.

Ejemplo de ejecución 5 (invención)

Se concentró por evaporación una corriente cuantitativa de 3,2 kg/h de una disolución acuosa de MGDA, con un contenido en producto sólido de un 45,5 %, en un evaporador de laboratorio Sambay® (superficie de calefacción 0,046 m²) a un contenido en producto sólido de aproximadamente un 69 %. La concentración por evaporación se efectuó a una temperatura de pared de 120°C a presión reducida de 0,5 bar. La disolución concentrada por

5 evaporación se recogió con una temperatura de aproximadamente 80°C en una tolva de dosificación de 8 litros de contenido, y se enfrió bajo agitación. Desde la tolva de dosificación se transportó el producto por medio de la hélice de dosificación en un secador de contacto de giro rápido. El secador de contacto tenía un diámetro de 134 mm y una superficie de calefacción de 0,166 m², y se calentó por medio de vapor a una temperatura de pared de 120°C. Este se accionó con un índice de revoluciones de 275 revoluciones por minuto. En este secador de contacto se secó el producto de un contenido en sustancia sólida de un 69 % a un contenido en sustancia sólida de un 88 %. El producto obtenido de este modo era un granulado convenientemente susceptible de corrimiento. El peso aparente ascendía a 555 kg/m³. El difractograma de polvo de rayos X muestra que el producto es cristalino. El grado de cristalinidad correspondiente al análisis descrito anteriormente asciende a un 58 % de modificación 1. El comportamiento de almacenaje de la muestra se determinó como se describe en el ejemplo 1. El aumento de masa ascendía a un 18 % y la muestra era inalteradamente susceptible de corrimiento, como en la pesada.

Las figuras 1 a 5 muestran difractogramas de polvo de rayos X de los polvos obtenidos según los ejemplos de ejecución 1 a 5, y documentan los grados de cristalinidad elevados para polvos obtenidos conforme al procedimiento según la invención (figuras 4 y 5).

15 En las figuras se indica sobre la abscisa el ángulo de difracción 2-theta en °, y en la ordenada la intensidad medida, en Counts (impulsos) (adimensionales).

Las medidas de difractograma de polvo de rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro D8 Advance® de la firma Bruker AXS (Karlsruhe). Se midió en reflexión con radiación α de Cu-K a con un ajuste de diafragma variable primario y secundario. El intervalo de medida ascendía a 2° hasta 80° 2-theta, la anchura de paso a 0,01°, y el tiempo de medida por paso de ángulo ascendía a 3,6 segundos.

A partir de los difractogramas de polvo de rayos X se determinó el grado de cristalinidad de modo conocido, determinándose, como es habitual, la fracción de superficie de fase cristalina y de fase amorfa, y calculándose a partir de la misma el grado de cristalinidad, KG, como la proporción de superficies de fase cristalina, I_c , respecto a la superficie total, constituida por la superficie de fase amorfa, I_a , y la superficie de fase cristalina, I_c :

$$25 \quad KG = I_c / (I_c + I_a).$$

La determinación del grado de cristalinidad se puede llevar a cabo en especial con un programa de software, a modo de ejemplo con el programa de software TOPAS® de la firma Bruker AXS.

30 A tal efecto se midió en primer lugar una muestra amorfa y se ajustó el gradiente de líneas con ayuda de seis líneas aisladas en un ajuste de perfil. Después se fijaron las posiciones de líneas, así como sus semianchuras, y se almacenaron estos valores como "fase amorfa".

En la muestra a dimensionar, para la que se determinará el grado de cristalinidad, ahora se determina la fracción de superficie de fase cristalina y la fracción de superficie de fase amorfa, y a partir de la misma se calcula el grado de cristalinidad KG según la fórmula indicada anteriormente.

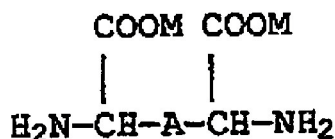
La fase amorfa se emplea como se define anteriormente.

35 La fase cristalina se puede definir igualmente a través de su posición de líneas aisladas análogamente a la fase amorfa, o por medio de las siguientes constantes de retículo, como la denominada fase (hkl) ($a = 33,63$, $b = 11,36$ y $c = 6,20$ y grupo espacial Pbcm), siendo los parámetros de retículo variables libremente refinables. La base se ajustó como polinomio de primer grado.

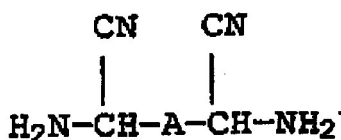
40 El programa TOPAS® calcula la adaptación óptima entre difractograma medido y el difractograma teórico constituido por fase amorfa y cristalina.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de un polvo que contiene uno o varios derivados de ácido glicin-N,N-diacético y/o uno o varios derivados de ácido glutamin-N,N-diacético con un grado de cristalinidad de $\geq 30\%$, partiendo de una disolución acuosa que contiene uno o varios derivados de ácido glicin-N,N-diacético y/o uno o varios derivados de ácido glutamin-N,N-diacético, en un intervalo de concentración de un 20 a un 60 % en peso, referido al peso total de la disolución acuosa, concentrándose la disolución acuosa en un primer paso de procedimiento en un evaporador con elementos de inserción rotativos, que están dispuestos a una distancia de la pared interna del evaporador de $\leq 1\%$ de diámetro del evaporador, para dar una papilla de cristalización con una concentración de producto sólido en el intervalo de un 60 a un 85 %, referido al peso total de papilla de cristalización, y dejándose madurar la papilla de cristalización en un segundo paso de procedimiento en una tolva de pasta, y a continuación en un secador de contacto de capa fina, y siendo el tiempo de residencia en la tolva de pasta y en el secador de contacto de capa fina en suma ≥ 15 minutos.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los elementos de inserción rotativos rozan la pared interna del evaporador.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque como derivado de ácido glicin-N,N-diacético se emplea una o varias sales metálicas de ácido metilglicin-N,N-diacético.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la disolución acuosa contiene uno o varios derivados de glicin-N,N-diacético y/o de ácido glutamin-N,N-diacético, respectivamente en una pureza de $\geq 84\%$, referido a la masa anhidra.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se obtiene uno o varios derivados de ácido glicin-N,N-diacético y/o de ácido glutamin-N,N-diacético, que se obtuvieron haciéndose reaccionar correspondientes 2-alquil-, o bien 2-alquenilglicinas, o 2-alquil-, o bien 2-alquenilglicinnitrilos, o glicinas duplicadas de la fórmula



o glicinnitrilos duplicados de la fórmula



con formaldehído y cianuro de hidrógeno, o cianuro metálico alcalino o ácido iminodiacético o iminodiacetonitrilo con correspondientes monoaldehídos o dialdehídos de la fórmula $\text{OHC}-\text{A}-\text{CHO}$ y cianuro de hidrógeno, o cianuro metálico alcalino, e hidrolizándose a continuación grupos nitrilo aún presentes para dar grupos carboxilo.

- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la disolución acuosa que contiene uno o varios derivados de ácido glicin-N,N-diacético y/o de ácido glutamin-N,N'-diacético se alimenta al evaporador con elementos de inserción rotativos a una temperatura en el intervalo entre 20 y 90°C.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el evaporador con elementos de inserción rotativos es un evaporador Sambay®.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la suma de tiempos de residencia en la tolva de pasta y en el secador de contacto de capa fina en total se sitúa en el intervalo entre 15 minutos y 1 hora, preferentemente en el intervalo entre 15 minutos y 3 horas.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el evaporador con elementos de inserción rotativos se acciona a una temperatura en el intervalo de 50-140°C, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 80-110°C, y a una presión en el intervalo de 0,1-4 bar absolutos, preferentemente a una presión de 0,8-1,2 bar absolutos.

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque a la tolva de pasta, adicionalmente a la papilla de cristalización del primer paso del procedimiento se añade hasta un 50 % en peso de polvo fino con un tamaño de grano medio $\leq 200 \mu\text{m}$, referido al peso total de papilla de cristalización y de polvo fino.

5 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el secador de contacto de capa fina se acciona a una temperatura en el intervalo entre 60 y 140°C.

12.- Polvo de sal trisódica de ácido metilglicin-N,N-diacético con un grado de cristalinidad $\leq 30 \%$, que contiene una primera modificación cristalina con los valores de d en Angström indicados a continuación a los ángulos de difracción 2-theta en °:

2-theta (°)	Valor de d (Angström)
8,4	10,5
9,5	9,3
11,1	8,0
13,2	6,7
13,9	6,35
15,8	5,6
16,5	5,36
16,84	5,26
17,34	5,11
17,67	5,02
18,92	4,69
20,29	4,37
21,71	4,09
22,3	3,98
23,09	3,85
24,74	3,59
25,36	3,51
27,04	3,29
28,28	3,15
29,63	3,01
30,09	2,97

10 o una primera modificación cristalina correspondiente a la anterior definición, y una segunda modificación cristalina, correspondiente a los valores de d en Angström a los respectivos ángulos de difracción 2-theta en ° en el difractograma de polvo correspondientemente a la siguiente tabla, medidos respectivamente con radiación de Cu - K a con un ajuste de diafragma variable primario y secundario, en un intervalo de medida de 2° hasta 80°, con una

ES 2 396 957 T3

anchura de paso de 0,01°, y un tiempo de medida por paso de ángulo de 3,6 segundos, con un difractograma D8 Advance® de la firma Bruker AXS:

2-theta (°)	Valor de d (Angström)
8,2	10,80
10,5	8,40
15,55	5,70
16,47	5,38
17,09	5,18
18,10	4,90
18,82	4,71
21,00	4,23
21,35	4,16
22,64	3,92
23,69	3,75
24,73	3,60
26,75	3,33
28,93	3,08
29,88	2,99
31,46	2,84
31,88	2,80

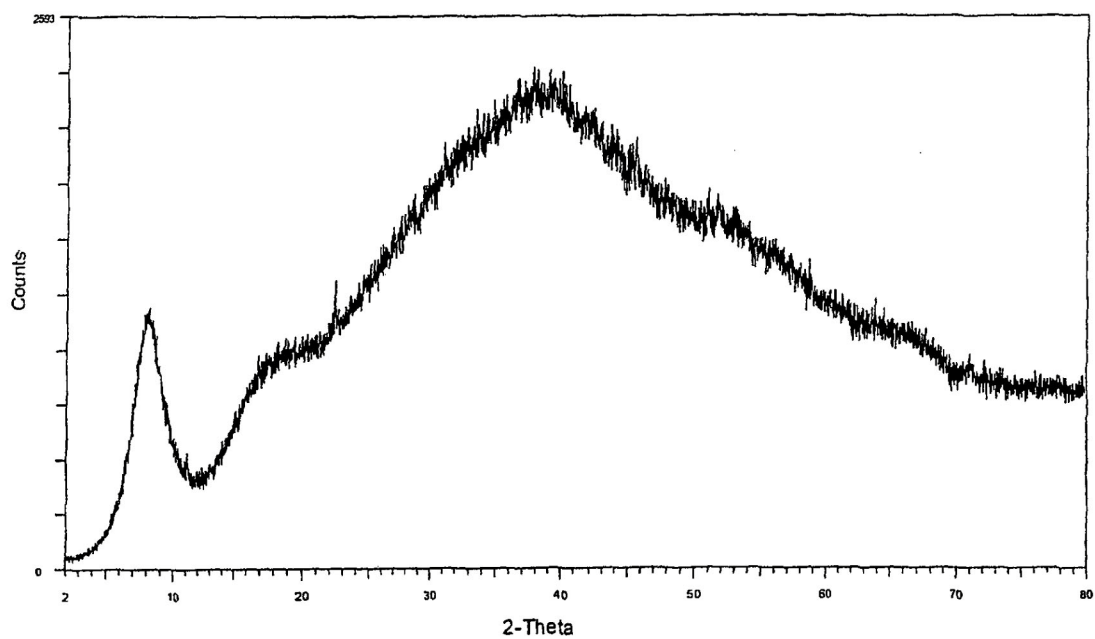


Fig. 1

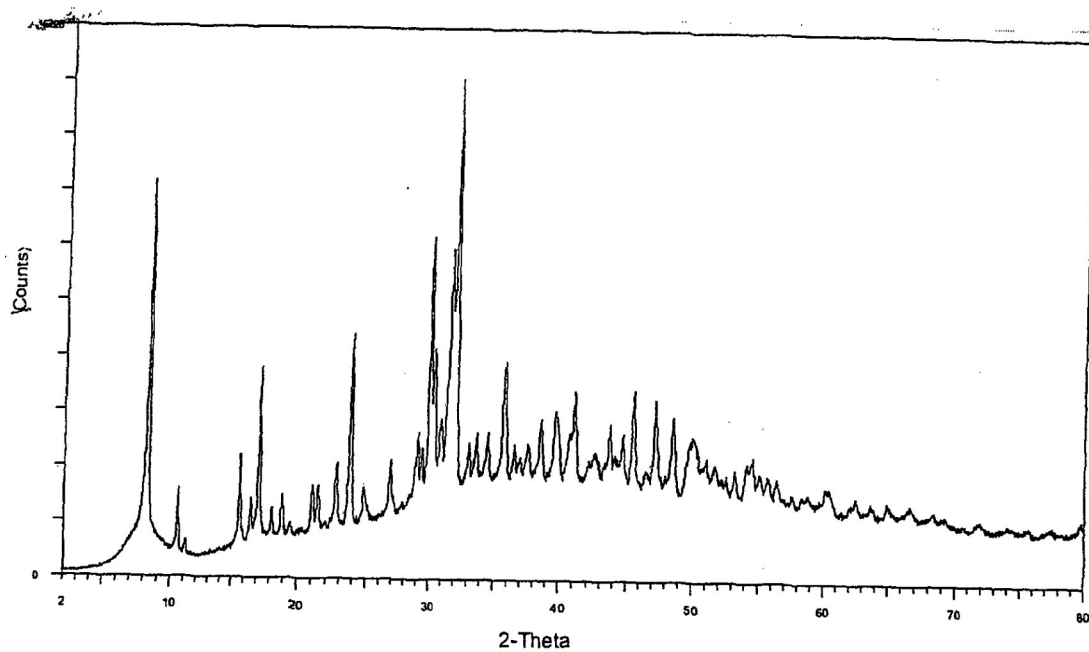


Fig. 2

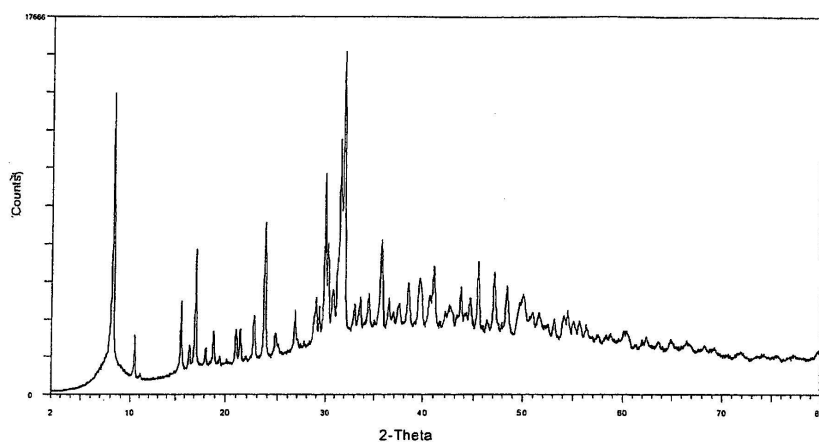


Fig. 3

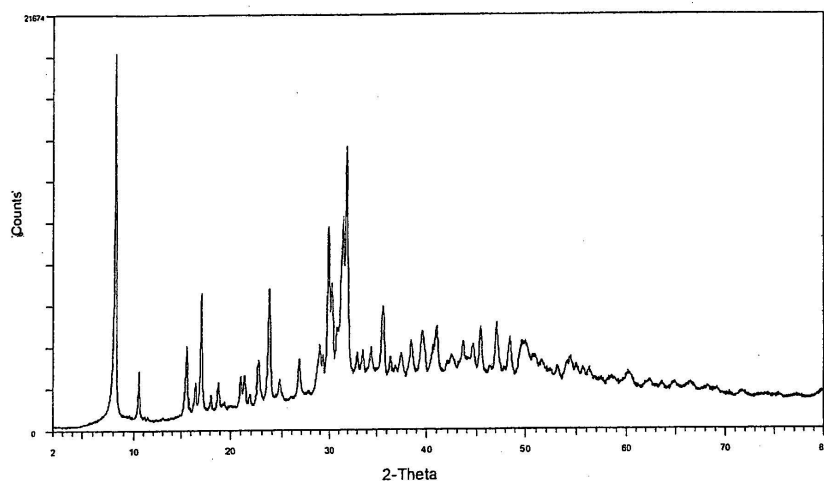


Fig. 4

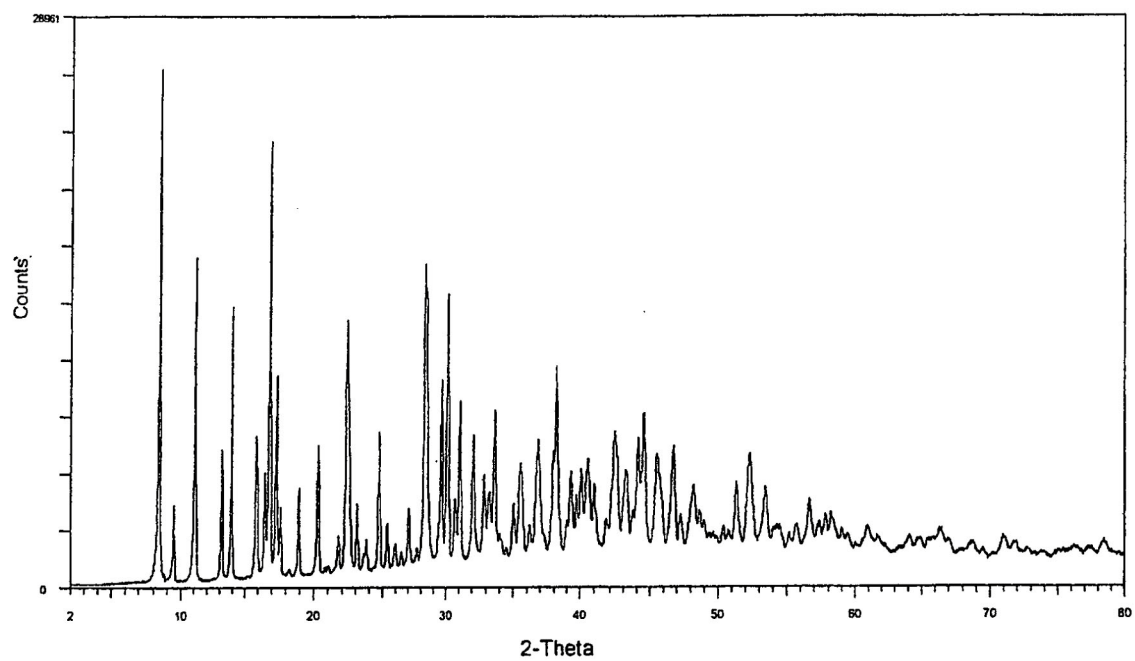


Fig. 5