

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 427**

51 Int. Cl.:

**C01D 3/26** (2006.01)

**C05D 1/00** (2006.01)

**C05D 1/02** (2006.01)

**C05G 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.11.2010 PCT/EP2010/068357**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2011 WO2011073017**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2010 E 10782315 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2512989**

54 Título: **Composición de cloruro de potasio no apelmazante, procedimiento de preparación y uso de la misma**

30 Prioridad:

**16.12.2009 EP 09179480**

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

**21.06.2017**

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.  
(100.0%)  
Stationsstraat 77  
3811 MH Amersfoort, NL**

72 Inventor/es:

**JIANG, SHANFENG;  
BAKKENES, HENDRIKUS, WILHELMUS;  
BERGEVOET, ROBERTO, ALOYSIUS,  
GERARDUS, MARIA;  
MEIJER, JOHANNES, ALBERTUS, MARIA y  
STEENSMA, MARIA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 618 427 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

Composición de cloruro de potasio no apelmazante, procedimiento de preparación y uso de la misma

La presente invención se refiere a una composición de cloruro de potasio que comprende complejos de hierro de ácido (meso) tartárico, a un procedimiento para hacer dicha composición de cloruro de potasio, y al uso de dichas composiciones de cloruro de potasio.

El cloruro de potasio, ocasionalmente conocido como "muriato o potasa", tiende a formar grandes masas aglomeradas en la exposición a la humedad y temperaturas variables. Estas masas endurecidas se denominan generalmente como tortas. Antes del transporte, un agente no apelmazante se añade normalmente al cloruro de potasio para evitar la formación de tortas, y así mejorar sus características de manejo. Las aminas o aceites se usan a menudo como un aditivo no apelmazante.

La solicitud de patente de la Unión Soviética 1.650.648, por ejemplo, describe un agente anti-apelmazante para cloruro de potasio que contiene sales de aminas grasas superiores en mezcla con uno o más ácidos grasos.

El documento US 3.305.491 se refiere a una composición que está constituida por un componente amino que comprende una sal de amina grasa de ácido graso, y otro componente que comprende al menos un ácido graso libre que además del ácido graso se emplea en formar dicho componente amino, siendo dicha composición una mezcla de la fórmula:



En donde x es cualquier número positivo y  $R_n$  y  $R_p$  son radicales que tienen de 8 a 22 átomos de carbono.

El documento DE 1909564 describe un procedimiento para reducir la tendencia hacia el apelmazado y la eliminación de formación de polvo de NaCl y/o KCl o mezclas que comprenden que estas sales se mezclen con una disolución de (a) disolución de  $\text{CaCl}_2$  altamente concentrada, y (b) ácidos orgánicos solubles y/o sus sales solubles, en particular, ácido acético, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido ascórbico o (c) ácido fosfórico y/o sus sales solubles, en particular  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ .

Es un objeto de la presente invención proporcionar un aditivo para composiciones de cloruro de potasio (KCl) que actúa como un aditivo no apelmazante (de manera que la formación de tortas se evitará y las características de manejo de las composiciones se mejoran), que es comercialmente atractivo, fácilmente accesible y seguro medioambientalmente, y que preferiblemente también disminuye el grado de formación de polvo de dichas composiciones en el manejo y/o que retarda la absorción de agua. Además, es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de cloruro de potasio (KCl) no apelmazante que comprende dicho aditivo no apelmazante.

Sorprendentemente, se ha encontrado que el objetivo se ha alcanzado preparando una composición de cloruro de potasio no apelmazante que comprende un complejo de hierro de ácido tartárico como aditivo no apelmazante en donde al menos el 5% en peso del ácido tartárico es el isómero meso. Preferiblemente, entre el 55 y el 90% en peso del ácido tartárico es ácido mesotartárico. Preferiblemente, un 10% en peso de disolución acuosa de dicha composición de cloruro de potasio no apelmazante tiene un valor de pH de entre 6 y 11, y más preferiblemente entre 6 y 9.

Se ha encontrado que añadiendo un complejo de hierro de ácido tartárico, con al menos 5% en peso del ácido tartárico siendo ácido mesotartárico, como un aditivo no apelmazante a una composición de cloruro de potasio, la tendencia a formar tortas se disminuye y que las composiciones resultantes tienen buenas características de manejo. Además, se encontró que las composiciones de cloruro de potasio según la presente invención absorben menos rápidamente que las composiciones de cloruro de potasio que no comprenden dicho aditivo no apelmazante, que pueden tener una influencia positiva en la tendencia al apelmazado de la sal. Se encontró también que el tiempo de secado de composiciones húmedas de cloruro de potasio que comprenden el aditivo según la presente invención se disminuye significativamente, como resultado de que la energía se ahorra. Finalmente, se encontró que las composiciones de cloruro de potasio que comprenden el aditivo según la presente invención forman menos polvo en el manejo que las composiciones de cloruro de potasio que no comprenden dicho aditivo.

El término "composición de cloruro de potasio" se entiende que denomina todas las composiciones de las que más del 75% en peso consiste en KCl. Preferiblemente, dicha composición de cloruro de potasio contiene más del 90% en peso de KCl. Más preferiblemente, la composición de cloruro de potasio contiene más del 92% de KCl, mientras que una composición de cloruro de potasio de más del 95% en peso de KCl es la más preferida. Típicamente, la composición de cloruro de potasio contendrá poco porcentaje de agua.

Como se menciona anteriormente, la composición de cloruro de potasio no apelmazante según la presente invención comprende un aditivo no apelmazante que comprende un complejo de hierro de ácido tartárico en donde al menos el 5% en peso del ácido tartárico es ácido mesotartárico y más preferiblemente, en donde entre el 55 y el 90% en peso de dicho ácido tartárico es ácido mesotartárico. Lo más preferiblemente, entre el 60 y el 80% en peso

del ácido tartárico es ácido mesotartárico ya que en ese caso la actividad no apelmazante del aditivo no apelmazante está como su forma óptima de manera que la cantidad posible más baja de hierro y compuestos orgánicos se introduce en la composición de cloruro de potasio.

5 Se nota que tanto la fuentes de hierro di- como trivalentes (sales ferro- y ferri-, respectivamente) pueden usarse para preparar el aditivo según la presente invención. Sin embargo, el uso de una fuente de hierro (III) es la más preferida. La fuente de hierro (III) es preferiblemente  $\text{FeCl}_3$  o  $\text{FeCl}(\text{SO}_4)$ . El  $\text{FeCl}_3$  es el más preferido.

10 La relación molar entre hierro y la cantidad total de ácido tartárico en la composición no apelmazante (es decir, la cantidad molar de hierro dividido por la cantidad molar total de ácido tartárico) está preferiblemente entre 0,1 y 2, más preferiblemente entre 0,5 y 1,5, y lo más preferiblemente entre 0,8 y 1,2. Los complejos de hierro de ácido tartárico se usan preferiblemente en una cantidad tal que la composición de cloruro de potasio no apelmazante comprende una concentración de al menos 1 ppm y preferiblemente de al menos 1,2 ppm, lo más preferiblemente de al menos 1,5 ppm, del aditivo no apelmazante, en base de hierro. Preferiblemente, no más de 500 ppm, más preferiblemente 200 ppm, en base al hierro, del aditivo no apelmazante está presente en la composición de cloruro de potasio no apelmazante.

15 El pH de la composición de cloruro de potasio no apelmazante se mide preparando una disolución acuosa que comprende 10% en peso de la composición de cloruro de potasio por medio de un método de determinación de pH convencional, tal como un pH metro. El pH de la composición de cloruro de potasio puede ajustarse, si se desea, por medio de cualquier ácido o base convencional. Los ácidos adecuados incluyen ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico y ácido oxálico. Las bases adecuadas incluyen hidróxido sódico, hidróxido de potasio, carbonato sódico y carbonato de potasio. El ácido o base pueden añadirse de forma separada o junto con el aditivo no apelmazante a la composición de cloruro de potasio.

20 El pH de una composición de cloruro de potasio puede ajustarse al nivel deseado, antes de la adición del aditivo no apelmazante según la presente invención. La forma en que se introduce el ácido o base depende del contenido en agua deseado de la composición de cloruro de potasio resultante y el contenido en agua de la composición de cloruro de potasio a tratar. Típicamente, una disolución concentrada del ácido o base se pulveriza en la composición de cloruro de potasio.

25 La presente invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de dicha composición de cloruro de potasio no apelmazante. En más detalle, se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición de cloruro de potasio no apelmazante que comprende la etapa de pulverizar una disolución de tratamiento acuosa que comprende un complejo de hierro de ácido tartárico, con al menos 5% en peso de dicho ácido tartárico y preferiblemente con entre 55 y 90% en peso de dicho ácido tartárico siendo ácido mesotartárico, y que tiene un pH de entre 1 y 8, preferiblemente entre 2 y 7, más preferiblemente entre 3 y 6, y lo más preferiblemente entre 4 y 4,5, en una composición de cloruro de potasio.

30 El complejo de hierro de ácido tartárico, con al menos 5% en peso y preferiblemente entre 55 y 90% en peso del ácido tartárico siendo ácido mesotartárico, puede introducirse o formarse en y sobre la composición de cloruro de potasio de varias formas convencionales. Sin embargo, una forma preferida es disolver la fuente de hierro, el ácido tartárico, y opcionalmente componentes adicionales tales como cloruro de potasio y/o agentes de control de pH, en agua y pulverizar dicha disolución en una composición de cloruro de potasio.

35 En más detalle, una disolución de tratamiento acuoso que comprende la fuente de hierro y ácido tartárico con al menos 5% en peso y preferiblemente entre 55 a 90% en peso de dicho ácido tartárico siendo ácido mesotartárico y que comprende opcionalmente cloruro de potasio, se prepara. Opcionalmente, el pH de dicha disolución acuosa se ajusta y/o se tampona por adición de un ácido tal como HCl, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido sulfúrico o una combinación del mismo. La concentración de cloruro de potasio puede oscilar de 0% en peso a saturado. Dicha disolución acuosa se denota en adelante como disolución de tratamiento.

40 La disolución de tratamiento comprende preferiblemente entre 0,5 y 25% en peso de ácido tartárico, con al menos 5% en peso y preferiblemente entre 55 y 90% en peso de dicho ácido tartárico que es ácido mesotartárico. Una fuente de hierro está preferiblemente presente en una cantidad tal que la relación molar entre hierro y la cantidad total de ácido tartárico en la disolución de tratamiento está entre 0,1 y 2, y más preferiblemente entre 0,5 y 1,5, y lo más preferiblemente entre 0,8 y 1,2.

45 Preferiblemente, las gotas de esta disolución de tratamiento se ponen en contacto con la composición de cloruro de potasio, por ejemplo pulverizando o goteando la disolución en la composición. Preferiblemente, para obtener una composición de cloruro de potasio no apelmazante, la disolución de tratamiento se pone en contacto con la composición de cloruro de potasio en una cantidad tal como para obtener una concentración de al menos 1, más preferiblemente al menos 1,2, y lo más preferiblemente al menos 1,5 ppm, de hierro en la composición de cloruro de potasio. Preferiblemente, se pone en contacto con la composición de cloruro de potasio en una cantidad tal que no más de 500 ppm de hierro, más preferiblemente 200 ppm de hierro, y lo más preferiblemente 50 ppm de hierro se introducen en la composición de cloruro de potasio no apelmazante.

Las mezclas de ácido tartárico que comprenden al menos 5% en peso de ácido mesotartárico y no más del 50% en peso de ácido mesotartárico pueden prepararse por medio del procedimiento como se describe en los Ejemplos del documento WO 00/59828. Sin embargo, las composiciones que comprenden una mayor cantidad de ácido mesotartárico no pueden obtenerse por medio de esta manera. Como no había procedimientos fáciles y económicamente atractivos para la preparación de mezclas de ácido tartárico que comprendan más de 50% en peso de ácido mesotartárico hasta ahora, se ha desarrollado dicho procedimiento nuevo y económicamente atractivo. En una realización adicional, la presente invención se refiere por lo tanto a un procedimiento para la preparación de la composición de cloruro de potasio no apelmazante según la presente invención en donde la disolución de tratamiento acuosa que comprende complejo de hierro de ácido tartárico se obtiene (i) preparando una mezcla acuosa que comprende entre 35 y 65% en peso de una sal de metal di-alcalino de ácido L-tartárico, una sal de metal di-alcalino de ácido D-tartárico, una mezcla de sales de metal di-alcalino de ácido L-tartárico, ácido D-tartárico y opcionalmente ácido mesotartárico, y entre 2 y 15% en peso de un metal alcalino o hidróxido de metal alcalino, (ii) agitando y calentando la mezcla acuosa a una temperatura de entre 100°C y su punto de ebullición y hasta que al menos 5% en peso y preferiblemente entre 55 y 90% en peso del ácido tartárico se haya convertido a ácido mesotartárico, (iii) enfriando y opcionalmente añadiendo agua, (iv) opcionalmente ajustando el pH a un pH de entre 5 y 9, (v) agitando y mezclando con una sal de hierro (II) y/o una sal de hierro (III), y (iv) si el pH está fuera del intervalo de entre 3 y 6, ajustando el pH a un pH de entre 3 y 6.

Se encontró que con el procedimiento según la invención, o bien desde el comienzo del procedimiento (es decir, en la etapa (i)) o durante la etapa (ii), se excederá el límite de solubilidad del ácido meso-tartárico, lo que dará por resultado que el ácido meso-tartárico precipite de la mezcla de reacción. Por consiguiente, el término "mezcla acuosa" como se usa a lo largo de la descripción se usa en relación con disoluciones acuosas claras, aunque también en relación a lechadas con base acuosa.

En la etapa (iii) del procedimiento según la presente invención, la mezcla se enfría preferiblemente a una temperatura de 90°C o menos, y más preferiblemente a una temperatura de 70°C o menos, y lo más preferiblemente a una temperatura de 60°C o menos. En una realización preferida, se añade agua a la mezcla obtenida en la etapa (ii) (típicamente una pequeña cantidad), por ejemplo durante la etapa (iii). En la etapa (vi), también es posible añadir agua, para preparar una disolución de tratamiento que tenga la concentración requerida. En una realización preferida, la mezcla de reacción obtenida en la etapa (iii) se mezcla con las sales de hierro (II) y/o hierro (III) añadiéndola a una disolución acuosa de dichas sales de hierro (II) y/o hierro (III).

Preferiblemente, una disolución acuosa de las sales de hierro (II) y/o hierro (III) se usa en la etapa (v), aunque también es posible añadir dicha(s) sal(es) de hierro en forma sólida. Al agitar y mezclar con una sal de hierro (II) y/o una sal de hierro (III) en la etapa (v), la mezcla se enfría preferiblemente, ya que es una etapa de reacción exotérmica.

En la etapa (vi), en donde el pH se ajusta a un pH de entre 3 y 6 si está fuera de dicho rango, la mezcla se enfría preferiblemente a como mucho 30°C.

El metal alcalino en las sales de metal di-alcalino de los ácidos tartáricos usados en este procedimiento es preferiblemente sodio o potasio. El metal alcalino o hidróxido de metal alcalino usado en este procedimiento es preferiblemente hidróxido sódico o hidróxido de potasio.

La sal disódica de ácido L(+)-tartárico, también indicada como L-tartrato bisódico, está disponible comercialmente, por ejemplo, de Sigma-Aldrich (número CAS 6106-24-7). Se anota que en vez de sal disódica de ácido L(+)-tartárico, también es posible usar ácido L(+)-tartárico (disponible comercialmente de por ejemplo Sigma-Aldrich, número CAS 87-69-4), y preparar la sal disódica de ácido L(+)-tartárico *in situ*, por adición de NaOH adicional. Lo mismo sirve para el otro potencial material de partida, sal disódica de ácido DL-tartárico: puede comprarse de por ejemplo Sigma-Aldrich o producirse *in situ* a partir de ácido DL-tartárico (número CAS 133-37-9) o sal monosódica de ácido DL-tartárico y NaOH. De hecho, cualquier fuente de ácido tartárico que contenga D, L, meso en cualquier proporción y en forma ácida o de sal puede usarse para este procedimiento. El ácido D-tartárico puede usarse también como material de partida, pero se prefiere menos porque es relativamente caro. El uso de sal disódica de ácido L-tartárico (o bien producida *in situ* por adición de NaOH o usada como tal) se prefiere, porque estos materiales de partida son relativamente baratos y el procedimiento para preparar una composición con entre 55 y 90% en peso de ácido mesotartárico es más rápida que cuando se usa una mezcla de ácido D- y L-tartárico como material de partida. Obviamente, también es posible usar una mezcla de ácido D-, L- y mesotartárico.

El procedimiento se lleva a cabo preferiblemente a presión atmosférica. Sin embargo, es también posible realizar el procedimiento a presión elevada, por ejemplo 2-3 bar, pero esto se prefiere menos.

Se nota que el periodo de tiempo que la mezcla necesita para agitarse y calentarse (es decir, etapa (ii) del procedimiento de preparación) para obtener la cantidad deseada de ácido mesotartárico es dependiente de la concentración de ácido tartárico en la mezcla acuosa y la cantidad de álcali o hidróxido de metal alcalino presente. Típicamente, sin embargo, en la etapa (ii) la mezcla se agita y se calienta durante entre 3 y 200 horas si el procedimiento se realiza a presión atmosférica.

La cantidad de ácido mesotartárico en la mezcla en la etapa (ii) puede determinarse por métodos convencionales, tales como por  $^1\text{H}$ -RMN (por ejemplo, en disolución de  $\text{D}_2\text{O}/\text{KOH}$  usando ácido metanosulfónico como patrón interno). El espectro RMN del ácido mesotartárico es ligeramente diferente del espectro RMN del ácido DL-tartárico. El RMN se usa para determinar la relación DL:meso en una muestra de reacción u opcionalmente para cuantificar la concentración de isómero DL o meso usando un patrón interno o externo. El ácido D- y L-tartárico no puede distinguirse por RMN directamente. Para determinar las concentraciones de ácido D, L y meso tartárico, el HPLC quiral es un método adecuado.

Como un experto reconocerá, dependiendo del valor de pH, el ácido tartárico está presente en una disolución acuosa en la forma de ácido carboxílico o en la forma de una sal (bitartrato o tartrato). Por ejemplo, está presente como la sal disódica si el hidróxido sódico está presente en una cantidad suficientemente alta. Por cuestión de conveniencia, el término "ácido tartárico" se usa a lo largo de la memoria para la forma ácida además de para la forma de tartrato y el bitartrato.

La composición de cloruro de potasio no apelmazante según la presente invención puede usarse en fertilizantes, como una materia prima química para la fabricación de hidróxido de potasio y metal de potasio, en medicina, como sal para la carretera, para y en un sustituto bajo en sodio para NaCl en comida y aplicaciones de alimentación.

Distinto de en los ejemplos de operación, o donde se indique de otra forma, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etcétera, usados en la memoria y reivindicaciones se van a entender como que están modificados en todos los ejemplos por el término "aproximadamente".

La presente invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos.

## Ejemplos

La sal aplicada en los Ejemplos es KCl seco puro a >99% (Fluka). Se añade agua desmineralizada para iniciar el apelmazado y las muestras se secan hasta que el 100% del agua (medido por pérdida de peso) se ha evaporado. Dependiendo de la concentración del agente no apelmazante añadido, esto lleva de 2-24 horas a  $35^\circ\text{C}$  y 40% de humedad relativa.

El apelmazado se mide por triplicado en un Analizador de Flujo en Polvo o, para acortar, reómetro (tipo TA-XT21, Stable Micro Systems). Los recipientes se llenan con ~50 g de muestra de sal y de preacondicionan comprimiendo con 1 kg de peso y purgando con aire seco durante 2 horas. Después de esto una cuchilla que se mueve como un tornillo se introduce en la sal. El reómetro mide de forma continua la fuerza y torque impuesto en la sal por la cuchilla en movimiento. Cuando la fuerza se representa frente a la profundidad del avance en el producto, la integral debajo de la curva iguala la cantidad de energía consumida. El valor CE4 es la energía de apelmazado en N.mm medida sobre un intervalo distinto de altura de lecho de 4 mm después de aproximadamente 4 mm de avance de la cuchilla. Adicionalmente, el valor CE20 es la energía de apelmazado en N.mm medida sobre un intervalo distinto de altura de lecho de 20 mm después de aproximadamente 4 mm de avance de la cuchilla. Cuanto mayor es la energía de apelmazado, mayor apelmazado (así que cuanto menor es la energía de apelmazado, mejor). La precisión de este método se estima que es  $2s = 35\%$ . Para eliminar otras influencias, tal como el impacto de la humedad del aire, en los resultados, se recomienda enfocarse en las tendencias en la misma serie de medidas, como se expresa por una energía de apelmazado relativa.

Ensayo estandarizado para la determinación del efecto del aditivo no apelmazante en la energía relativa de apelmazado

Se pesó sal de KCl (pura a >99%) a  $48,75 \pm 0,5$  g con la adición de 1 g de agua, alcanzando así el 2,5% en peso de agua en la sal. Después se añadió la cantidad deseada de agente anti-apelmazante. La sal con agente anti-apelmazante se mezcló bien por rotación de la sal en un tambor de rotación en una pequeña bolsa de plástico durante aproximadamente 10 minutos. La muestra se comprimió con 1 kg de peso en el reómetro y se liberó. La muestra se purgó con aire seco que se introdujo a través del fondo (90 l/h) durante al menos 2 horas. La cantidad de agua evaporada se midió por pesaje. La energía de apelmazado en N.mm se midió mediante el reómetro.

El procedimiento de adición de mTA como agente anti-apelmazante se estandarizó de la siguiente forma: en 49,75 g de KCl, se añadió 1 g de  $\text{H}_2\text{O}$  que contenía 25  $\mu\text{l}$  de disolución de ácido tartárico (TA). Como un patrón para la disolución de TA se usó una relación de 67:33 mTA:DL-TA, una relación de 1:1 Fe:mTA y 3 ppm de Fe en mTA a un pH de 4-4,4. En cada uno de los Ejemplos 1-6, se varió uno de los parámetros. Debería notarse que x ppm de mTA significa la concentración de hierro en mTA. Además, como el volumen añadido se mantiene constante a 25  $\mu\text{l}$  y la relación Fe:mTa es 1:1, esto implica que para una serie en concentración de hierro para concentraciones bajas de hierro se añade menos mTA en comparación con altas concentraciones de hierro.

Ejemplo 1: Efecto de la concentración de hierro en el complejo (Fe)mTA en la energía de apelmazado

Para ensayar el rendimiento de no apelmazado de un aditivo no apelmazante según la presente invención, la energía de apelmazado se midió usando el ensayo estandarizado como se describe anteriormente. Como se explica, cuanto menor sea la energía de apelmazado, mejor funciona el agente anti-apelmazante.

En cada uno de los experimentos:

- El contenido en agua era 2,5%,
  - La relación isomérica de ácidos tartáricos (TA) fue 67:33 mTA:(DL)-TA,
  - El pH de la disolución de mTA estaba entre 4 y 4,4
- 5
- La cantidad de Fe(III), añadido como FeCl<sub>3</sub>, se varió (se usó 1, 2, 3, 6 y 12 ppm de FeCl<sub>3</sub>).
  - 25 µl de disolución de mTA (véase arriba)

Los resultados se compararon con la sal de KCl donde no se añadió agente anti-apelmazante (el blanco).

Ejemplo 1	Relación Meso:DL	Fe:mTA	Energía de apelmazado (N.mm)
Sin aditivo	-	-	249
a (1 ppm de Fe)	67:33	1:1	99
b (2 ppm de Fe)	67:33	1:1	91
c (3 ppm de Fe)	67:33	1:1	79
d (6 ppm de Fe)	67:33	1:1	47
e (12 ppm de Fe)	67:33	1:1	66

- 10 Tabla 1: Efecto de la concentración de hierro en el aditivo no apelmazante en la energía relativa de apelmazado (cuanto menor, mejor)

A partir de la Tabla 1 está claro que el aditivo no apelmazante según la presente invención es un buen aditivo no apelmazante para KCl, ya que se mide una energía de apelmazado mucho menor con el agente no apelmazante según la presente invención que sin agente no apelmazante. El uso de aproximadamente 6 ppm de Fe da los mejores resultados.

- 15 Ejemplo 2: Efecto del porcentaje de ácido mesotartárico en la cantidad total de ácidos tartáricos en la energía de apelmazado.

Para ensayar el rendimiento no apelmazante de un aditivo no apelmazante según la presente invención, la energía de apelmazado se midió usando el ensayo estandarizado como se describe anteriormente. Como se explica, cuanto menor es la energía de apelmazado, mejor funciona el agente anti-apelmazante. En cada uno de los experimentos:

- 20
- El contenido de agua era 2,5%
  - El pH de la disolución de mTA estaba entre 4 y 4,4
  - La cantidad de Fe(III), añadido como FeCl<sub>3</sub>, se mantuvo constante a 3 ppm,
  - 25 µl de disolución de mTA (véase arriba)
  - La relación isomérica de ácido tartárico (TA), que es mTA:(DL)TA, se varió

- 25 Los resultados se compararon con sal de KCl donde no se añadió agente no apelmazante.

Ejemplo 2	Porcentaje de mTA de TA total	Fe:mTA	Energía de apelmazado (N.mm)
Sin aditivo	-	-	338
a	35	1:1	187
b	67	1:1	89
c	80	1:1	96
d	95	1:1	119

Tabla 2: Efecto del porcentaje de mTA en la cantidad total de TA en la energía relativa de apelmazado (cuanto menor, mejor).

- 5 A partir de estos ensayos está claro que la adición del aditivo no apelmazante según la presente invención que tiene o bien un bajo porcentaje de mTA o un mayor porcentaje de mTA a KCl dio por resultado una energía de apelmazado reducida en comparación al blanco donde no se añadió aditivo no apelmazante. El aditivo no apelmazante en donde entre el 60 y 80% es mTA tiene incluso mejores propiedades no apelmazantes que los aditivos no apelmazantes que comprenden un porcentaje de mTA que está fuera de ese intervalo. Los resultados óptimos se obtuvieron con un aditivo del que aproximadamente el 67% era mTA (y así el 33% era (DL)-TA).

Ejemplo 3: Efecto de la relación Fe:mTA en la energía de apelmazado

Para ensayar el rendimiento no apelmazante de un aditivo no apelmazante según la presente invención, la energía de apelmazado se midió usando el ensayo estandarizado como se describe anteriormente. Como se explica, cuanto menor es la energía de apelmazado, mejor funciona el agente anti-apelmazante. En cada uno de los experimentos:

- 15
- El contenido de agua fue 2,5%,
  - El pH de la disolución de mTA estaba entre 4 y 4,4
  - La cantidad de Fe(III) añadido como FeCl<sub>3</sub>, se mantuvo constante a 3 ppm,
  - 25 µl de disolución de mTA (véase arriba)
  - La relación isomérica de ácidos tartáricos (TA) que es mTa:(DL)TA era 67:33.
- 20
- La relación entre Fe:mTA se varió en estos ensayos.

Los resultados se compararon con la sal de KCl donde no se añadió agente anti-apelmazante.

Ejemplo 3	Relación meso:DL	Fe:mTA	Energía de apelmazado (N.mm)
Sin aditivo	-	-	338
a	67:33	1:0,5	148
b	67:33	1:1	83
c	67:33	1:1,5	145
d	67:33	1:3	238

Tabla 3: Efecto de la relación entre mTA y Fe en la energía relativa de apelmazado (cuanto menor, mejor).

- 25 Con el agente no apelmazante según la presente invención se mide una energía de apelmazado mucho menor que sin que esté presente un agente no apelmazante. En general todas las relaciones dieron por resultado energía de apelmazado reducida, con aproximadamente una relación 1:1 de Fe frente a mTA dando los mejores resultados.

## Ejemplo 4: Efecto del tipo de TA en la energía de apelmazado

Para probar el rendimiento no apelmazante de un aditivo no apelmazante según la presente invención, la energía apelmazante se midió usando el ensayo estandarizado como se describe anteriormente. Como se explica, cuanto menor es la energía apelmazante, mejor funciona el agente anti-apelmazante. En cada uno de los experimentos:

- 5 • El contenido en agua es 2,5%,
- El pH de la disolución de mTA estaba entre 4 y 4,4
- La cantidad de Fe(III), añadido como FeCl<sub>3</sub>, se mantuvo constante a 3 ppm,
- La relación isomérica de ácidos tartáricos (TA) se está variando. Cada tipo de TA se ensaya en su forma más pura. L-TA de Sigma-Aldrich >99%, D-TA de Fluka >99% y DL-TA de Jinzhan >99,7% son todos puros. La concentración de mTA (Sigma-Aldrich >97%) máxima que podría alcanzarse fue 95,9% en combinación con 4,1% de DL-TA.
- 10 • La relación de Fe:mTA es 1:1

Los resultados se compararon con sal de KCl donde no se añadió agente anti-apelmazante.

- 15 En la Figura 1 se representan los resultados de los experimentos en donde se determinó el efecto de los diferentes tipos de ácido tartárico en la energía de apelmazado (cuanto menos, mejor).

A partir de esta Figura, puede derivarse que el aditivo no apelmazante según la presente invención en donde se usa TA en la forma de mTA, da los mejores resultados. Con el agente no apelmazante según la presente invención se mide una energía de apelmazado mucho menor que sin la adición de un agente no apelmazante. En general todos los tipos de TA dan por resultado energía apelmazante reducida, con mTA siendo el óptimo.

## Ejemplo 5: Efecto del pH de mTA en la energía de apelmazado

Para probar el rendimiento no apelmazante de un aditivo no apelmazante según la presente invención, la energía de apelmazado se midió usando el ensayo estandarizado como se describe anteriormente. Como se explica, cuanto menor es la energía de apelmazado, mejor funciona el agente anti-apelmazante. En cada uno de los experimentos:

- El contenido en agua es 2,5%,
- 25 • El pH de la disolución de mTA se varió entre 1 y 7
- La cantidad de Fe(III), añadido como FeCl<sub>3</sub>, se mantuvo constante a 3 ppm,
- 25 µl de disolución de mTA (véase arriba)
- La relación isomérica de ácidos tartáricos (TA) que es mTA:(DL)TA es 67:33.

Los resultados se compararon con sal de KCl donde no se añadió agente anti-apelmazante.

- 30 En la Figura 2 se representan los resultados de los experimentos en donde se determinó el efecto del pH de la disolución de mTA que se pulverizó en el KCl en la energía de apelmazado (cuanto menor, mejor).

Como puede derivarse de la Figura 2, a todos los valores de pH medidos se mide una energía de apelmazado reducida. Se nota que los valores de pH menores que aproximadamente 1,5 dieron por resultado disoluciones inestables de mTA, que disminuye su uso práctico.

## Ejemplo 6: Efecto del mTA en el secado de KCl

Para probar el efecto del mTA en el tiempo de secado de KCl, en el tiempo se midió el agua evaporada por pérdida de peso durante el secado con aire a 35°C y a 40% de humedad relativa.

- El efecto contrario, donde la adsorción de agua se mide en el tiempo, se lleva a cabo en una cámara climatizada. Cada hora la humedad relativa se aumenta y se mide el aumento de peso. Los resultados se representan en las Figuras 3 (Efecto del mTA en el tiempo de secado de KCl) y 4 (Efecto de mTA en la adsorción de agua en el tiempo).
- 40

- A partir de la Figura 3 puede derivarse que las muestras que contienen mTA (3, 6 y 12 ppm de Fe) aumentan el tiempo de secado del KCl significativamente. En 2-3 horas las muestras están completamente secas, mientras que las muestras sin mTA tardan aproximadamente 24 horas en secarse completamente. En la Figura 3, .....■..... representa el blanco, --▲-- representa 3 ppm de mTA, - - x- - 6 ppm, .....■..... representa 12 ppm de mTA, y —●— representa el blanco núm. 2.
- 45

5 En la Figura 4 se muestra la adsorción de agua por la composición de KCl. A una humedad relativa de 85% el KCl empieza a absorber agua. Aquí las muestras tratadas con mTA absorben agua menos rápidamente en comparación con el KCl blanco. Ambos procedimientos (secado y adsorción) revelan que el uso de un aditivo no apelmazante que comprende mTA según la presente invención en KCl da por resultado un producto más seco. En la Figura 4, —●— representa 3 ppm de Fe mTA, —■— representa 3 ppm de Fe mTA (medida duplo), y - - x - - representa el blanco.

Ejemplo 7 – Preparación de un aditivo según la presente invención

Ejemplo 7a: Preparación de un aditivo por medio de ácido L-tartárico

10 En un recipiente con camisa calentado por vapor de 200 litros se mezclaron 156,6 kg de disolución de hidróxido sódico al 50% en peso (en agua) (ex Sigma, concentración de NaOH analizada 49,6% en peso) con 18,4 kg de agua desmineralizada y 106,1 kg de ácido L-tartárico (ex Caviro Distillerie, Italia). La neutralización tuvo lugar para dar una disolución que contenía 48,7% en peso de sal disódica de ácido L-tartárico, 7,5% en peso de NaOH libre y 43,7% en peso de agua. La mezcla se hirvió a presión atmosférica bajo reflujo total y agitando durante 24 horas en total. Durante este periodo las muestras se tomaron y la conversión del L-tartrato a mesotartrato se determinó por <sup>1</sup>H-RMN. Los resultados pueden encontrarse en la Tabla 4. Durante la síntesis algo del mesotartrato reaccionó adicionalmente a D-tartrato.

15 Tabla 4: Conversión relativa en el tiempo según el Ejemplo 7a

Tiempo [horas]	Meso [% en peso de TA total]	D+L [% en peso de TA total]
0	0	100
2,0	22	78
4,0	29	71
5,7	33	67
7,7	45	55
9,8	51	49
11,7	54	46
13,7	61	39
15,8	66	34
17,7	70	30
19,7	73	27
22,8	76	24
24,0	77	23

Después de aproximadamente 4,0-4,5 horas de ebullición, la mezcla se volvió brumosa y los sólidos se precipitaron de la disolución. Durante el resto del experimento la densidad de lechada se aumentó.

20 Por medio de HPLC quiral las cantidades absolutas de ácido D-, L- y meso-tartárico se determinaron (Columna usada: Chirex 3126 (D)-penicilamina (intercambio de ligando)) (véase la Tabla 5).

Condiciones de HPLC:

- Precolumna : ninguna
- Columna analítica : Chirex 3126 (D) 50 x 4,6 mm de DI; d<sub>p</sub> = 5 μm
- 25 Fase móvil : Mezcla de 90% de eluyente A, 10% de eluyente B. Filtrada y desgasificada.
- Eluyente A : Acetato de cobre (II) 1 mM y acetato de amonio 0,05 M,
- pH : 4,5 (usando ácido acético)
- Eluyente B : isopropanol

- Modo de separación : Isocrática  
 Caudal : 2,0 ml/min  
 Temperatura : 50°C  
 Volumen de inyección : 2 µl  
 5 Detección : UV a 280 nm

Tabla 5: Concentraciones absolutas y conversión relativa en el tiempo según el Ejemplo 7a

Tiempo [horas]	Expresado como forma de sal sódica			Meso [% en peso de TA total]	D+L [% en peso de TA total]
	Meso [% en peso]	L [% en peso]	D [% en peso]		
2	10,6	34,5	1,1	23	77
4	14,5	30,4	2,5	31	69
5,8	17	27,3	3,8	35	65
7,8	22,2	20,8	5	46	54
9,8	24,9	17,5	5,1	52	48
11,8	26,7	16	5,3	56	44
13,8	30,7	12,3	5,2	64	36
15,8	33,2	10,4	4,8	69	31
17,8	35,2	9	4,4	72	28
19,8	36,3	7,7	4,3	75	25
22,9	32,7	5,5	3,4	79	21
24	38,9	6,4	3,9	79	21

Los resultados de HPLC confirman los resultados de <sup>1</sup>H-RMN.

- 10 Una disolución de tratamiento no apelmazante adecuada para pulverizar en una composición de cloruro sódico para volverla no apelmazante se preparó como sigue:

- 15 A 40,126 kg del producto de reacción del Ejemplo 7a, se añadieron 15,241 kg de agua desmineralizada y 3,00 kg de ácido L-tartárico para obtener una disolución clara con un contenido en ácido meso-tartárico de 66% de la cantidad total de ácido tartárico. A 99,98 g de esta mezcla, se añadieron 49,55 g de una disolución de FeCl<sub>3</sub> al 40% en peso. Usando 16,6 g de una disolución de hidróxido sódico al 50% en peso en agua, el pH se ajustó a 4,35. Finalmente, se añadieron 1163,6 g de agua desmineralizada para obtener la concentración de hierro final deseada.

Esta disolución de tratamiento no apelmazante resultante consistió en 0,56% en peso de Fe(III), 1,55% en peso de ácido meso-tartárico y 0,79% en peso de ácido DL-tartárico. Cuando se pulverizó en una composición de cloruro sódico en una cantidad de 0,5 litros por tonelada de la composición de cloruro sódico, 3 ppm de hierro y 12 ppm de ácido tartárico estuvieron presentes en la composición de cloruro sódico no apelmazante resultante.

- 20 Ejemplo 7b: Preparación de un aditivo no apelmazante por medio de ácido DL-tartárico

- 25 En un recipiente con camisa calentado con vapor de 30 litros se mezclaron 15,41 kg de disolución de hidróxido sódico al 50% en peso (en agua) (ex Sigma) con 1,815 kg de agua desmineralizada y 10,592 kg de ácido DL-tartárico racémico (ex Jinzhan, Ninghai organic chemical factory, China). La mezcla se hirvió a reflujo a presión atmosférica y se agitó durante 190 horas en total. Durante este periodo se tomaron muestras de la mezcla de reacción y se determinó la conversión de ácido DL-tartárico a ácido meso-tartárico por <sup>1</sup>H-RMN (véase la Tabla 6).

Tabla 6: Conversión relativa en el tiempo según el Ejemplo 7b

Tiempo [horas]	Meso [% en peso de TA total]	DL [% en peso de TA total]
0	0	100
2	8	92
4	12	88
24	47	53
29	56	44
46	73	27
70	78	22
94	83	17
190	88	12

Los sólidos estuvieron presentes durante todo el experimento.

5 Por medio de HPLC quiral se determinaron las cantidades absolutas de ácido meso-tartárico y ácido DL-tartárico. (Columna usada: Chirex 3126 (D)-penicilamina (intercambio de ligando)) (véase la Tabla 7).

Tabla 7: Concentraciones absolutas y conversión relativa en el tiempo según el Ejemplo 7b

Tiempo [horas]	Expresado como forma sódica			Meso [% en peso de TA total]	DL [% en peso de TA total]
	Meso [% en peso]	L [% en peso]	D [% en peso]		
2	4,1	21,2	21,3	9	91
4	6,1	20,4	20,7	13	87
24	21,5	10,8	11,0	50	50
29	26,0	10,2	9,9	56	44
46	31,5	5,2	5,3	75	25
52	37,2	4,0	4,1	82	18
70	31,2	3,8	3,9	80	20
94	35,5	3,5	3,5	84	16
190	40,7	2,6	2,7	88	12

10 Puede verse que ambas materias primas (Ejemplos 7a y 7b) llevan al mismo producto final, una mezcla de ácido tartárico que contiene principalmente ácido meso-tartárico y algo de D y L, con la relación D:L aproximándose a 50:50 con el tiempo (el equilibrio termodinámico). El ácido L-tartárico como materia prima da una conversión más rápida. Otros parámetros del procedimiento tales como la concentración de NaOH influyen en la velocidad de conversión también.

El tratamiento final se hizo por el mismo método que se describe en el Ejemplo 7a.

Ejemplo comparativo A: Efecto de mayor contenido en NaOH y menor contenido en tartrato sódico

15 Ejemplo A (i): ácido L-tartárico como materia prima:

En un recipiente reactor de 1 litro, se mezclaron 606,04 g de disolución de NaOH (que contenía 50% en peso de NaOH y 50% en peso de agua) con 414,40 g de agua y 96,70 g de ácido L-tartárico. Al mezclar, se obtuvo una mezcla que comprende 11,2% en peso de L-tartrato disódico, 22,5% en peso de NaOH, y 66,3% en peso de agua.

La mezcla se calentó y se mantuvo a condiciones de ebullición atmosféricas a reflujo durante 26 horas ( $T_{\text{ebull}} \sim 110^{\circ}\text{C}$ ), bajo agitación continua. Se obtuvo una disolución clara. A intervalos regulares, se tomó una muestra del líquido y se analizó por  $^1\text{H-RMN}$  para el contenido de ácido meso-tartárico, ácido DL-tartárico y acetato (una distinción entre el enantiómero D y L no puede hacerse por  $^1\text{H-RMN}$ ).

- 5 El análisis de  $^1\text{H-RMN}$  mostró que el ácido L-tartárico se convierte a ácido meso-tartárico hasta que se obtiene un nivel de aproximadamente 40% en peso de meso (en base a la cantidad total de ácido tartárico) (véase Tabla 8). Después de este punto, la ebullición prolongada no da por resultado una conversión aumentada a mesotartrato. Sin embargo, la cantidad de subproducto acetato aumentó con el tiempo a aproximadamente 1% en peso.

- 10 Después de aproximadamente 6 horas de ebullición apareció una pequeña cantidad de sólidos. Los análisis de  $^1\text{H-RMN}$  e IR mostraron que este sólido es principalmente oxalato sódico, un producto de degradación de ácido tartárico.

Tabla 8: Conversión relativa en el tiempo según el Ejemplo A(i).

Tiempo de ebullición (hr)	Meso (% en peso de TA total)	DL (% en peso de TA total)
0	0	100
1,8	2	98
3,8	31	69
4,8	37	63
5,5	39	61
20,2	40	60
26,1	40	60

Ejemplo A (ii): una mezcla de mesotartrato y DL-tartrato como materia prima:

- 15 Se prepararon 1.470 g de una mezcla que contenía 11,4% en peso de tartrato disódico (del que el 78% en peso era mesotartrato y el 22% en peso DL-tartrato), 21,8% en peso de NaOH, y 66,8% en peso de agua. Por razones prácticas, esta mezcla se preparó a partir de disolución de NaOH, agua y una mezcla de reacción preparada según el procedimiento en el Ejemplo 7a). Esto significa que la mezcla de partida es similar respecto a todo a la mezcla de partida del Ejemplo A(i), excepto por la relación meso:DL del tartrato disódico. La mezcla se calentó y se mantuvo en condiciones de ebullición atmosféricas a reflujo durante 26 horas ( $T_{\text{ebull}} \sim 110^{\circ}\text{C}$ ), bajo agitación continua. Se obtuvo una disolución clara. A intervalos regulares, se tomó una muestra del líquido y se analizó por  $^1\text{H-RMN}$  para el contenido en ácido meso-tartárico, ácido DL-tartárico y acetato (una distinción entre el enantiómero D y L no puede hacerse por RMN).

- 25 El análisis de  $^1\text{H-RMN}$  mostró que el ácido meso-tartárico se convierte a ácido DL-tartárico hasta que se obtiene un nivel de aproximadamente 40% en peso de ácido meso-tartárico (en base a la cantidad total de ácidos tartáricos) (véase Tabla 9). Después de aproximadamente 22 horas de ebullición se alcanza un equilibrio. Sin embargo, la cantidad de subproducto acetato aumentó con el tiempo a aproximadamente 1% en peso.

- 30 Después de aproximadamente 6 horas de ebullición, apareció una pequeña cantidad de sólidos. Los análisis de  $^1\text{H-RMN}$  e IR mostraron que este sólido es principalmente oxalato sódico, un producto de degradación del ácido tartárico.

Tabla 9: Conversión relativa en el tiempo según el Ejemplo A(ii).

Tiempo de ebullición (hr)	Meso (% en peso de TA total)	DL (% en peso de TA total)
0,0	77	23
3,0	70	30
4,1	52	48
5,1	43	57
6,1	42	58

7,1	42	58
22,0	40	60
26,0	40	60

5 Para ilustración adicional, el progreso de ambos experimentos se muestra en la Figura 5 (conversión relativa en el tiempo de los ejemplos comparativos A(i) y A(ii)). Los resultados del Ejemplo A(i) se indican con líneas sólidas (con  $\diamond$  que representa la cantidad de ácido meso-tartárico, y  $\blacksquare$  que representa las cantidades combinadas de ácido D- y L-tartárico). Los resultados del Ejemplo A(ii) se indican con líneas discontinuas (con  $\diamond$  que representa la cantidad de ácido meso-tartárico, y  $\blacksquare$  que representa las cantidades combinadas de ácido D- y L-tartárico).

Se encontró que se alcanzó un equilibrio después de aproximadamente 6 horas con aproximadamente 40% en peso de ácido meso-tartárico y 60% en peso de ácido D- y L-tartárico.

Ejemplo comparativo B: Efecto del menor contenido de tartrato sódico

10 Ejemplo B(i): ácido L-tartárico como materia prima:

15 En un experimento similar al Ejemplo A(i), se mezclaron 1.616 g de disolución de NaOH (que contenía 50% en peso de NaOH y 50% en peso de agua) con 2.964,5 g de agua y 759,5 g de ácido L-tartárico. Al mezclar, el ácido se neutralizó, llevando a una mezcla que contenía 18,4% en peso de L-tartrato disódico, 7,5% en peso de NaOH y 74,1% en peso de agua. La mezcla se calentó y se mantuvo en condiciones de ebullición atmosféricas a reflujo durante 46 horas ( $T_{\text{ebull}} \sim 110^{\circ}\text{C}$ ), bajo agitación continua. Se obtuvo una disolución clara. A intervalos regulares, se tomó una muestra del líquido y se analizó por  $^1\text{H-RMN}$  para el contenido en ácido meso-tartárico, ácido DL-tartárico y acetato (una distinción entre el enantiómero D y L no puede hacerse por RMN).

20 El análisis de  $^1\text{H-RMN}$  mostró que el ácido L-tartárico se convierte a ácido meso-tartárico hasta que se obtiene un nivel de aproximadamente 35% en peso de meso (en base a la cantidad total de ácido tartárico) (véase Tabla 10). Después de aproximadamente 25 horas de ebullición, no se observó más aumento en la conversión hacia el ácido meso-tartárico. La cantidad de subproducto acetato aumentó con el tiempo a aproximadamente 0,2% en peso.

Tabla 10: Conversión relativa en el tiempo según el Ejemplo B(i).

Tiempo de ebullición (hr)	Meso (% en peso de TA total)	DL (% en peso de TA total)
0,0	0	100
1,1	6	94
3,1	13	86
5,1	19	81
6,8	23	77
21,5	33	67
25,5	33	67
30,8	33	67
45,9	35	65

Ejemplo B(ii): Una mezcla de mesotartrato y DL-tartrato como materia prima:

25 Se prepararon 6,30 kg de una mezcla que contenía 18,6% en peso de tartrato disódico (del que el 78% era meso-tartrato y el 22% DL-tartrato), 7,6% en peso de NaOH y 73,7% en peso de agua. Por razones prácticas, esta mezcla se preparó a partir de disolución de NaOH (50% de NaOH en 50% en agua), agua, y una mezcla de reacción preparada según el procedimiento del Ejemplo 7a. La mezcla de partida es similar respecto a todo a la mezcla de partida del Ejemplo B(i) excepto por la relación de isómeros meso/DL en el ácido tartárico. La mezcla se calentó y se mantuvo en condiciones de ebullición atmosféricas a reflujo durante 53 horas ( $T_{\text{ebull}} \sim 110^{\circ}\text{C}$ ), bajo agitación continua. Se obtuvo una disolución clara. A intervalos regulares, se tomó una muestra del líquido y se analizó por  $^1\text{H-RMN}$  para el contenido de ácido meso-tartárico, ácido DL-tartárico y acetato (una distinción entre el enantiómero D y L no puede hacerse por RMN).

30

El análisis de  $^1\text{H-RMN}$  mostró que el ácido meso-tartárico se convierte a ácido DL-tartárico hasta que se obtiene un nivel de aproximadamente 34% en peso de ácido meso-tartárico (en base a la cantidad total de ácido tartárico) (véase la Tabla 11). Después de aproximadamente 31 horas, se alcanza un equilibrio. Sin embargo, la cantidad de subproducto acetato aumentó con el tiempo a aproximadamente 0,4% en peso después de 46 horas.

5 Tabla 11: Conversión relativa en el tiempo según el Ejemplo B(ii).

Tiempo de ebullición (hr)	Meso (% en peso de TA total)	DL (% en peso de TA total)
0,0	78	22
1,5	73	27
3,0	70	30
4,5	65	35
6,8	60	40
22,6	38	62
26,3	36	64
28,3	35	65
31,6	34	66
46,7	32	68
52,5	34	66

10 Para ilustración adicional, los experimentos de los Ejemplos B(i) y B(ii) se muestran en la Figura 6 (conversión relativa en el tiempo de los Ejemplos comparativos B(i) y B(ii)). A este menor contenido en NaOH, el equilibrio se sitúa a aproximadamente 34% en peso de ácido meso-tartárico y 66% en peso de ácido DL-tartárico (de la cantidad total de ácido tartárico); la formación del subproducto acetato es considerablemente menor que en el Ejemplo A.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de cloruro de potasio que comprende un complejo de hierro de ácido tartárico, caracterizado por que al menos el 5% del ácido tartárico es ácido mesotartárico.
- 5 2. Una composición de cloruro de potasio según la reivindicación 1 en donde entre el 55 y el 90% en peso del ácido tartárico es ácido mesotartárico.
3. Una composición de cloruro de potasio según la reivindicación 1 o 2 en donde entre el 60 y el 80% en peso del ácido tartárico es ácido mesotartárico.
4. Una composición de cloruro de potasio según cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en donde la relación molar entre hierro y ácido tartárico está entre 0,1 y 2.
- 10 5. Una composición de cloruro de potasio según la reivindicación 4 en donde el complejo de hierro de ácido tartárico está presente en la composición de cloruro de potasio en una concentración de entre 1 ppm y 500 ppm, en base al hierro.
6. Un procedimiento para la preparación de una composición de cloruro de potasio según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende las etapas de pulverizar una disolución de tratamiento acuosa que comprende un complejo de hierro de ácido tartárico, con al menos 5% en peso de dicho ácido tartárico que es ácido mesotartárico, y que tiene un pH de entre 1 y 8, preferiblemente entre 3 y 6, y lo más preferiblemente entre 4 y 4,5, en una composición de cloruro de potasio.
- 15 7. Un procedimiento para la preparación de una composición de cloruro de potasio según la reivindicación 6 en donde entre el 55 y el 90% de ácido tartárico es ácido mesotartárico.
- 20 8. Un procedimiento para la preparación de una composición de cloruro de potasio según la reivindicación 6 o 7 en donde la disolución de tratamiento acuosa que comprende el complejo de hierro de ácido tartárico se obtiene
  - (i) preparando una mezcla acuosa que comprende entre 35 y 65% en peso de una sal metálica seleccionada del grupo que consiste en una sal de metal di-alcalino de ácido L-tartárico, una sal de metal di-alcalino de ácido D-tartárico, y una mezcla de sales de metal di-alcalino de ácido L-tartárico, ácido D-tartárico y opcionalmente ácido mesotartárico, y entre 2 y 15% en peso de un metal alcalino o hidróxido de metal alcalino,
  - 25 (ii) agitando y calentando la mezcla acuosa durante entre 3 y 200 horas a una temperatura de entre 100°C y su punto de ebullición a presión atmosférica hasta que al menos el 5% en peso de ácido tartárico y preferiblemente entre el 55 y el 90% en peso del ácido tartárico se ha convertido a ácido mesotartárico,
  - (iii) enfriando y opcionalmente añadiendo agua,
  - 30 (iv) opcionalmente ajustando el pH a un pH de entre 5 y 9,
  - (v) agitando y mezclando con una sal de hierro (II) y/o una sal de hierro (III), y
  - (vi) si el pH está fuera del intervalo de entre 3 y 6, ajustando el pH a un pH de entre 3 y 6.
9. Un procedimiento para la preparación de una composición de cloruro de potasio según cualquiera de las reivindicaciones 6-8 en donde el pH se ajusta por adición de un ácido seleccionado del grupo que consiste en HCl, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido sulfúrico o cualquier combinación de los mismos.
- 35 10. Un procedimiento para la preparación de una composición de cloruro de potasio según cualquiera de las reivindicaciones 6-9 en donde el metal alcalino en la sal de ácido tartárico es sodio o potasio y en donde el hidróxido de metal alcalino es hidróxido sódico o hidróxido de potasio.
11. Un procedimiento para la preparación de una composición de cloruro de potasio según cualquiera de las reivindicaciones 6-10 en donde la fuente de hierro es una fuente de hierro (II), siendo preferiblemente FeCl<sub>3</sub> o FeCl(SO<sub>4</sub>).
- 40 12. Un procedimiento para la preparación de una composición de cloruro de potasio según cualquiera de las reivindicaciones 6-11 en donde la disolución de tratamiento acuosa comprende entre 0,5 y 25% en peso de ácido tartárico, con al menos 5% en peso y preferiblemente con entre el 55 y el 90% en peso del mismo siendo ácido mesotartárico.
- 45 13. Un procedimiento para la preparación de una composición de cloruro de potasio según cualquiera de las reivindicaciones 6-13 en donde la relación molar entre hierro y ácido tartárico está entre 0,1 y 2, preferiblemente entre 0,5 y 1,5, lo más preferiblemente entre 0,8 y 1,2.
14. Un procedimiento para la preparación de una composición de cloruro de potasio según cualquiera de las reivindicaciones 6-13 en donde la disolución acuosa se pulveriza en la composición de cloruro sódico en una
- 50

cantidad tal como para obtener una concentración de entre 1 y 500 ppm, preferiblemente de 1,5 y 200 ppm, de hierro en dicha composición de cloruro sódico no apelmazante.

- 5 15. El uso de una composición de cloruro de potasio no apelmazante según cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en fertilizantes, como materia prima para la fabricación de hidróxido de potasio y el metal de potasio, en medicina, como sal para la carretera y un sustituto bajo en sodio para NaCl en la comida y aplicaciones alimentarias.

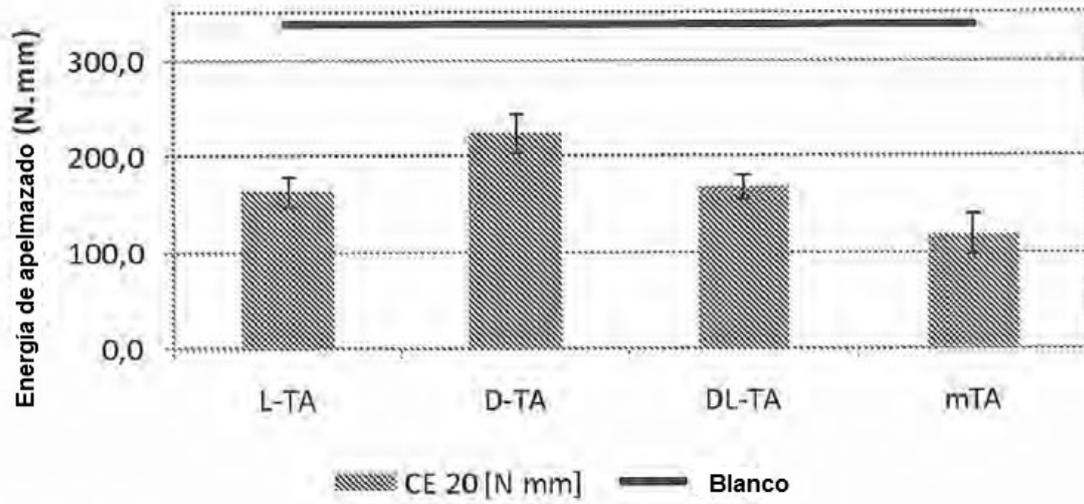


Figura 1.

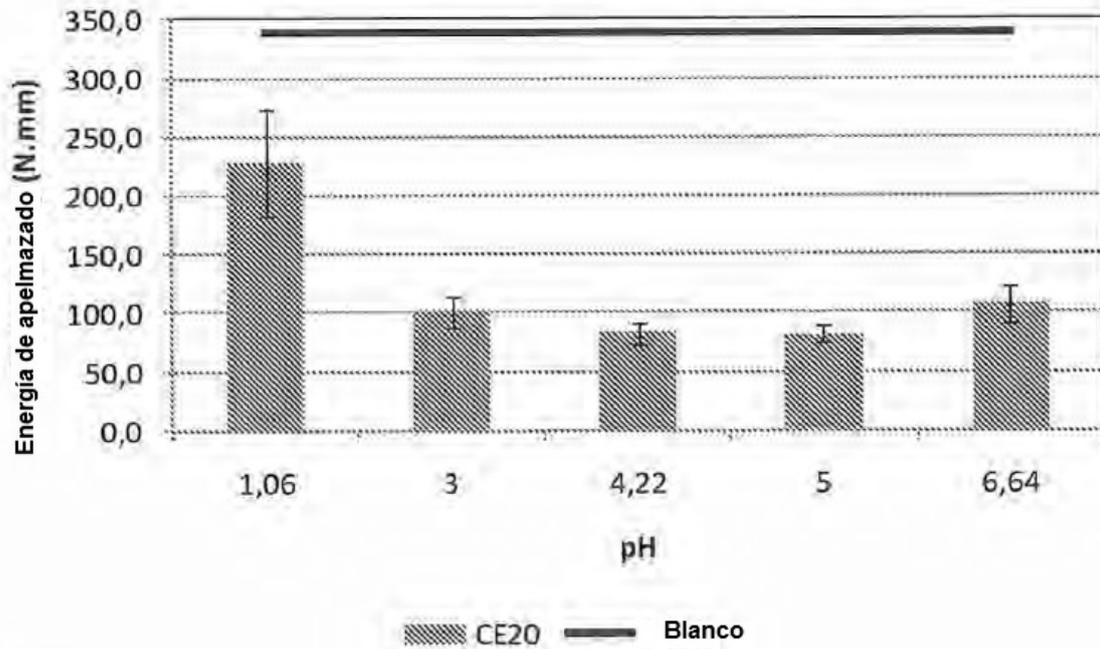
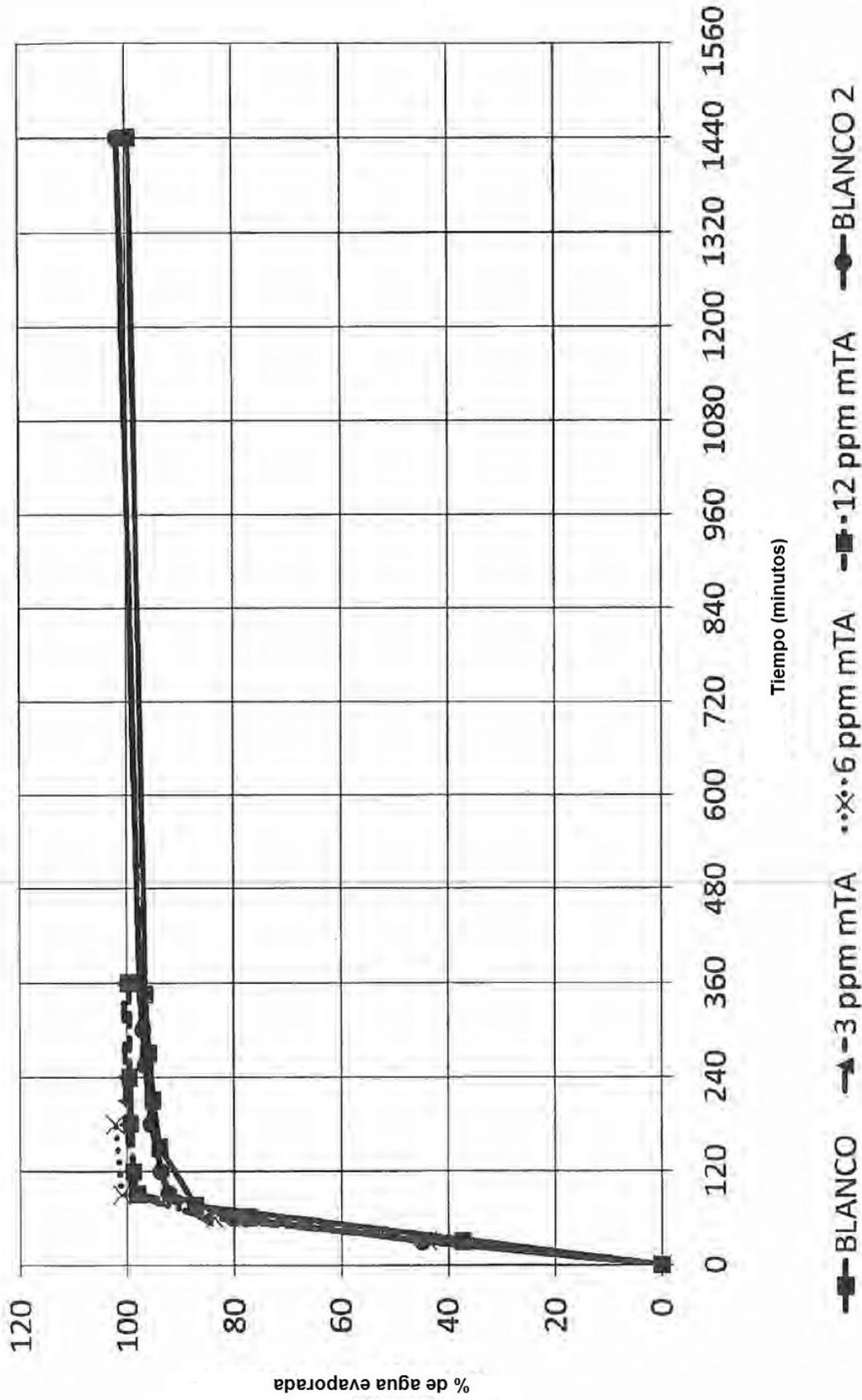


Figura 2



31

Figura 3

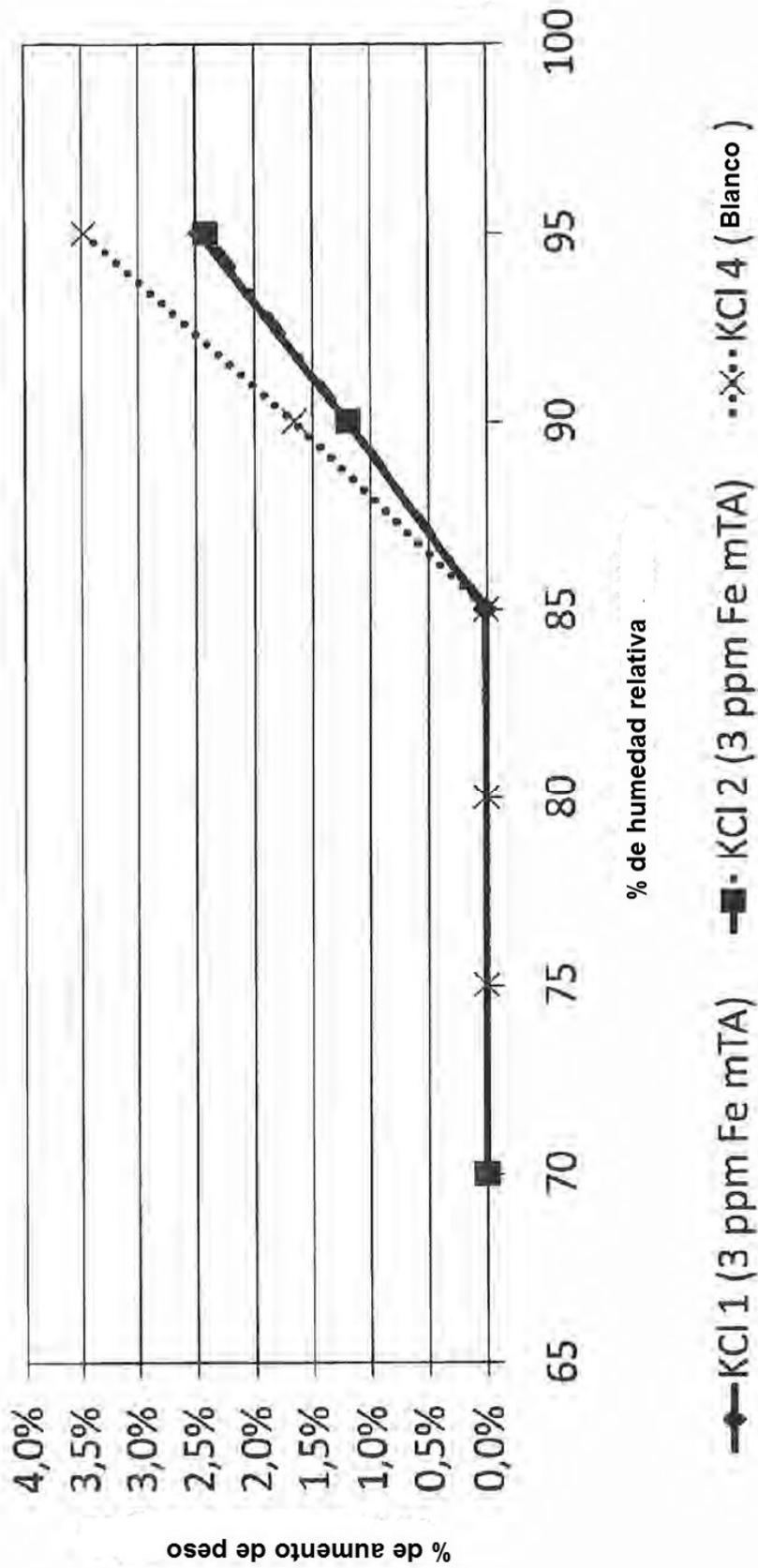


Figura 4

31A

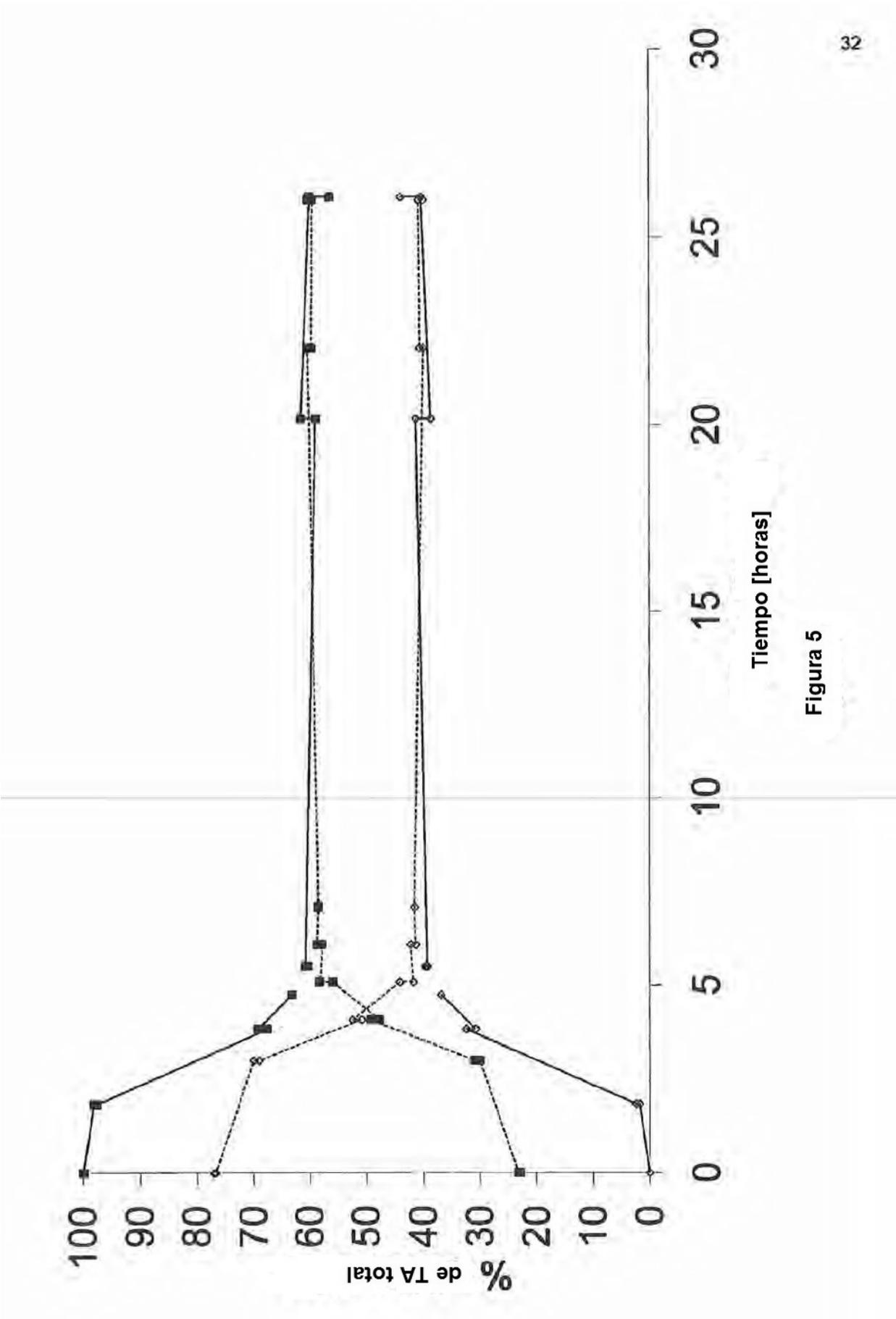
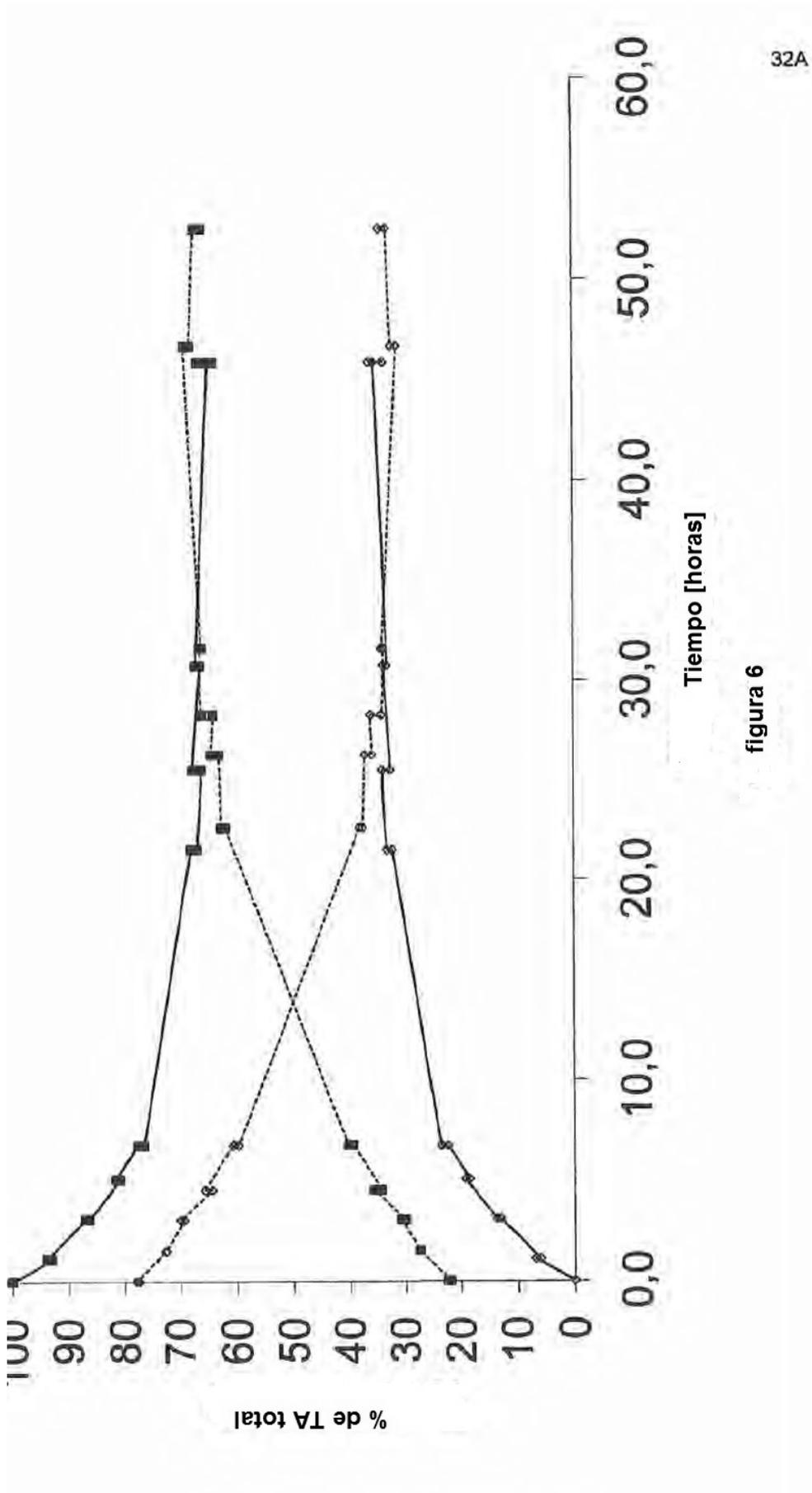


Figura 5



32A

figura 6