

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 376**

51 Int. Cl.:

C01D 3/26 (2006.01)

C01G 49/00 (2006.01)

C01D 3/04 (2006.01)

C01D 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.09.2013 PCT/US2013/058035**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.03.2014 WO14039541**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2013 E 13834455 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2892850**

54 Título: **Métodos y composiciones para evitar el apelmazamiento del cloruro de sodio y evitar las manchas de metales de transición**

30 Prioridad:

05.09.2012 US 201261697186 P

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

28.03.2018

73 Titular/es:

**COMPASS MINERALS AMERICA INC. (100.0%)
9900 W. 109th Street Suite 100
Overland Park, Kansas 66210, US**

72 Inventor/es:

**BROWN, GEOFFREY A. y
SHIPMAN, JOSHUA M.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 661 376 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

Métodos y composiciones para evitar el apelmazamiento del cloruro de sodio y evitar las manchas de metales de transición

Antecedentes de la invención

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a agentes antiapelmazantes y anticorrosivos para sales inorgánicas.

Descripción de la técnica relacionada

10 Cuando se exponen a condiciones de humedad atmosférica variable, las sales inorgánicas, tales como el cloruro de sodio (NaCl), se endurecen o forman tortas debido a la formación de puentes salinos cristalinos que sueldan de forma eficaz cristales de sal adyacentes. Esto da como resultado la formación de grumos grandes, así como una costra endurecida en la superficie de los montones de sal, y es perjudicial para la facilidad de manejo y aplicación de la sal. Esta aglomeración, aglutinación, formación de costras y/o endurecimiento entre gránulos de sal individuales se denomina en la presente memoria (y en la técnica) "apelmazamiento". El apelmazamiento se produce debido a la naturaleza higroscópica de la sal. Por lo tanto, a mayor humedad, el agua queda atrapada entre los gránulos de sal adyacentes y disuelve la sal en la interfaz de cristal. Este agua se evapora a medida que disminuye la humedad, lo que deja detrás un puente de sal o una soldadura entre los gránulos. El ferrocianuro sódico, también conocido como prusiato amarillo de soda o YPS, se ha vuelto bien conocido como un agente antiapelmazante eficaz para el cloruro de sodio. Sin embargo, YPS no es deseable en ciertas aplicaciones, tales como aquellas que implican la generación electrolítica de cloro (por ejemplo, procedimientos cloroalcalinos industriales y/o cloradores de piscinas de agua salada). Estos procedimientos usan electricidad para convertir aniones de cloruro (Cl^-) en cloro libre disponible (Cl^+) en forma de hipoclorito de sodio (NaOCl). Durante el proceso electrolítico, el cloro puede reaccionar con compuestos que contienen nitrógeno como el amoníaco o el resto de cianuro de YPS para producir tricloruro de nitrógeno volátil y explosivo (NCl_3). Con el fin de minimizar la formación de NCl_3 no deseada, los operarios limitan o proscriben el uso de compuestos nitrogenados para la generación electrolítica de cloro.

25 Además, YPS es objeto de un escrutinio medioambiental continuo, lo que subraya la necesidad de agentes antiapelmazantes libres de nitrógeno y libres de YPS para las sales inorgánicas.

30 A la luz de la ineficacia de YPS para ciertas aplicaciones, se han desarrollado composiciones y métodos alternativos para impedir el apelmazamiento de sales inorgánicas, que incluyen el uso de complejos carbohidrato-metal, complejos de hierro y amonio de ácidos polihidroxicarboxílicos, ácido tartárico y ácido meso-tartárico. Sin embargo, estas alternativas tienen varios inconvenientes. Por ejemplo, el ácido meso-tartárico es muy costoso y difícil de preparar. El ácido meso-tartárico requiere calentar una disolución de ácido d-tartárico en hidróxido de sodio durante dos horas a 118°C ($244,4^\circ\text{F}$). Después de enfriar esta disolución, se debe agregar ácido clorhídrico para ajustar el pH a 6.

35 Además del apelmazamiento y endurecimiento, otra consideración cuando se usan sales inorgánicas es la corrosión que pueden causar cuando se usan para descongelar carreteras. En vista de estas preocupaciones, organizaciones como Pacific Northwest Snowfighters (PNS) Association han establecido normas específicas en los productos utilizados para derretir nieve y hielo. Este consorcio de agencias de transporte de EE.UU. y Columbia Británica exige ensayos para medir la velocidad de corrosión en los descongeladores de acuerdo con la norma TM0169 de la National Association of Corrosion Engineers (NACE), modificada por PNS. Para que un producto de control de nieve y hielo inhibidor de la corrosión cumpla con esta norma, debe demostrar que es al menos un 70% menos corrosivo que el cloruro de sodio solo. Las composiciones y los métodos mejorados que pueden evitar o reducir el apelmazamiento de las sales inorgánicas y concomitantemente reducir la corrosión serían excepcionalmente útiles y nuevos.

45 Además de los agentes antiapelmazantes para la sal descongelante en masa, se usan diversas sustancias con sales comestibles, como potasio o cloruro de sodio. Por ejemplo, el dióxido de silicio se ha utilizado en la sal alimentaria como agente antiapelmazante. El ajo, la cebolla, los pimientos, las hierbas, las especias, y los azúcares a menudo se mezclan con sales para reducir el apelmazamiento así como para impartir sabores únicos a las sales de calidad alimentaria. Diversos ácidos, tales como el ácido úrico, el ácido láctico, el ácido cítrico, y el ácido málico, pueden actuar como modificadores del sabor de las sales comestibles. El uso de ácidos, tal como el ácido málico, para la modificación del sabor requiere, sin embargo, que los ácidos se apliquen en forma ácida para que impartan el sabor deseado. Es decir, la neutralización de los acidulantes los vuelve no ácidos y destruye su capacidad de producir el sabor intenso deseado.

55 El documento de patente WO 2000/59828 A1 se refiere a cristales de cloruro sódico no apelmazado y muestra una composición de sal sólida resistente al apelmazamiento, comprendiendo dicha composición de sal un agente antiapelmazante que comprende un complejo de coordinación de hierro y una sal de un ácido orgánico, en donde dicho anión de sal es tartrato y una sal inorgánica.

El documento de patente US 4.990.278 se refiere a una composición de deshielo inhibidora de la corrosión que comprende cloruro de magnesio y una sal de polifosfato para reducir la corrosión.

5 El documento de patente US 4.051.228 se refiere a una composición de sal fluida por la que se evita el apelmazamiento mediante la adición de un material hidrófobo y/o hidrófilo en combinación con un complejo de ferrocianuro en un vehículo que contiene un grupo hidroxilo.

El documento de patente US 6.491.964 B1 se refiere a productos prensados de sal no apelmazante y muestra el uso de complejos de hierro y amonio de ácido hidroxipolicarboxílico como aditivo antiapelmazante.

El documento de patente WO 2011/073017 A1 se refiere a una composición de cloruro de potasio no apelmazante y enseña el uso de un complejo de hierro de ácido tartárico como aditivo antiapelmazante.

10 El documento de patente US 2005/0079273 A1 se refiere al uso de complejos de metal basados en carbohidratos como agente no apelmazante en composiciones de sal.

El documento de patente US 3.767.689 se refiere al método para preparar una disolución acuosa de una sal soluble en agua de un complejo de ácido aminopolicarboxílico férrico y enseña el uso de dicha sal para la preparación de disoluciones de blanqueador-fijador en el procesamiento fotográfico.

15 Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad en la técnica de agentes antiapelmazantes mejorados para sales inorgánicas, tales como NaCl, KCl, y MgCl₂.

Compendio de la invención

La presente invención se refiere a una composición de sal sólida que fluye libremente de acuerdo con la reivindicación 1.

20 La invención también se refiere a métodos para derretir hielo y/o nieve sobre una superficie o inhibir la acumulación o formación de hielo y/o nieve sobre una superficie usando la composición de sal reivindicada. El método comprende aplicar la composición de sal reivindicada a la superficie.

25 También se describe un método para prevenir o inhibir el apelmazamiento de gránulos de sal inorgánica sólida. El método comprende proporcionar un agente antiapelmazante (opcionalmente) disperso o disuelto en un sistema disolvente, y aplicar el agente antiapelmazante a los gránulos de sal inorgánica para producir gránulos de sal inorgánica tratada, en el que los gránulos de sal inorgánica tratada son resistentes al apelmazamiento. El agente antiapelmazante comprende un complejo de coordinación de hierro y un anión de sal de un ácido orgánico, en el que el anión de sal se selecciona del grupo que consiste en malatos, poliacrilatos, difosfonatos y mezclas de los mismos.

Descripción detallada

30 Más detalladamente, la presente invención se refiere a agentes antiapelmazantes para inhibir y/o evitar el apelmazamiento de gránulos de sal inorgánica, particularmente cuando se almacenan, por ejemplo, en montones de sal, en condiciones ambientales. Los términos "inhibir", "evitar", y similares, tal como se usan en la presente memoria, significan que el apelmazamiento se puede evitar por completo en la sal tratada, o al menos se reduce o disminuye sustancialmente en comparación con la sal no tratada. En otras palabras, aunque todavía se puede producir algo de apelmazamiento, el grado o severidad global del apelmazamiento es reducido o mínimo en comparación con la sal no tratada, de modo que aún se considera que el agente antiapelmazante "previene" y/o "inhibe" el apelmazamiento. La expresión "condiciones ambientales" se refiere a condiciones atmosféricas (cambiantes) no controladas, tales como temperatura, humedad, etc. En una o más realizaciones, los agentes antiapelmazantes no sólo inhiben el apelmazamiento, sino que también cumplen con las normas de rendimiento anticorrosión PNS, inhiben o previenen la formación de incrustaciones, y/o inhiben o previenen la tinción debida a metales de transición.

45 Los agentes antiapelmazantes se pueden usar para conservar en forma fluida los gránulos de sal inorgánica sólida tratada. La expresión "sal sólida" se usa en la presente memoria para referirse a composiciones de sal secas o sustancialmente secas (es decir, no líquidas), a diferencia de las salmueras salinas líquidas. Dichas sales sólidas tendrán generalmente un contenido de humedad de aproximadamente 0% a aproximadamente 6%, preferiblemente de aproximadamente 0% a aproximadamente 0,1%, y más preferiblemente de aproximadamente 0% a aproximadamente 0,03%, basado en el peso total de la sal considerado como 100% en peso. La sal inorgánica está en forma de gránulos, en donde el término "gránulo" se usa para abarcar diversas formas de partícula o granulares de sal, que incluyen gránulos y partículas, así como pellets, cubos, copos, polvos, cristales, y mezclas de los mismos. La expresión "fluye libremente" significa que los gránulos de sal individuales son fácilmente dispersables, no forman grumos o una costra, ni tienen una aglutinación, aglomeración o agrupamiento mínimo o costra entre gránulos individuales o grupos de gránulos que se rompen fácilmente (dispersables).

Diversas sales inorgánicas son adecuadas para su uso en la presente invención, siendo particularmente preferido el cloruro de sodio. Se apreciará que en la invención se pueden usar mezclas de sales inorgánicas que contienen

cloruro de sodio mezclado con cloruro de potasio y/o magnesio. Por ejemplo, en la invención se pueden usar mezclas de sales de cloruro que comprenden al menos aproximadamente 25% en peso de cloruro de sodio (preferiblemente al menos aproximadamente 50% en peso de cloruro de sodio, más preferiblemente al menos aproximadamente 75% en peso de cloruro de sodio, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 99% en peso de cloruro de sodio), basado en el peso total de sales de cloruro considerado como 100% en peso. Los ejemplos de fuentes de sal incluyen sal de roca, sal solar, sal evaporada, evaporada mecánicamente, sal marina y mezclas de las mismas. Los antiapelmazantes se pueden usar para sal alimentaria (por ejemplo, sal de mesa, sal kosher (cuando se usa ácido málico), etc.), sal para deshielo, sal descalcificadora de agua, o cualquier otro tipo de sal sólida donde se desea mantener que los gránulos de sal fluyan libremente.

El agente antiapelmazante comprende un complejo de coordinación de hierro y anión(es) de sal de un ácido orgánico. El hierro se selecciona del grupo que consiste en Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{4+} y combinaciones de los mismos, siendo Fe^{2+} particularmente preferido. El anión de sal se selecciona del grupo que consiste en malatos, poliacrilatos, difosfonatos, y mezclas de los mismos. El complejo de coordinación se forma formando primero una disolución acuosa del ácido orgánico, por ejemplo, mezclando el ácido orgánico con un sistema disolvente. Los sistemas disolventes adecuados incluirán un disolvente seleccionado del grupo que consiste en agua, o cualquier otro disolvente capaz de disolver o dispersar eficazmente el ácido orgánico, y mezclas de los mismos. Los ácidos orgánicos adecuados se seleccionan del grupo que consiste en ácido málico, ácido poliacrílico, ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) y mezclas de los mismos. Los derivados salinos del ácido orgánico se forman por lo tanto neutralizando el ácido orgánico en disolución con una base. En una o más realizaciones, se agrega una disolución alcalina al ácido orgánico en disolución hasta que el pH de la disolución resultante sea de aproximadamente 5 a aproximadamente 9, más preferiblemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 8, y aún más preferiblemente de aproximadamente 7. Las disoluciones alcalinas adecuadas incluyen hidróxidos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, y similares.

Los derivados de sal de ácido orgánico resultantes se mezclan luego en disolución con una fuente de hierro para producir un complejo de coordinación de hierro y ligandos de sal de ácido orgánico. Con más detalle, los (aniones) de sales de ácido orgánico cargados negativamente forman ligandos con los iones de hierro cargados positivamente para formar el complejo de coordinación en disolución. Las fuentes adecuadas de hierro incluyen cualquier compuesto capaz de disociarse para producir iones Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{4+} , tales como cloruro ferroso, cloruro férrico, sulfato ferroso, sulfato férrico, gluconato ferroso, gluconato férrico y similares. La fuente de hierro generalmente se dispersa primero en una disolución acuosa en una concentración de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30%, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10%, y más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 3%, basado en el peso total de la disolución considerado como 100% en peso. La disolución de hierro se mezcla luego con la disolución de derivado de sal de ácido orgánico en una cantidad apropiada para proporcionar un número suficiente de aniones de sal de ácido orgánico para quelar los iones de hierro. Por lo tanto, se apreciará que la relación en moles apropiada de ácido a hierro dependerá del estado de oxidación del hierro utilizado, así como del tipo de ácido orgánico. Por ejemplo, para ácido málico o ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, la relación en moles de ácido a hierro(II) es de aproximadamente 2:1. Sin embargo, para el ácido poliacrílico, la relación en moles de ácido a hierro dependerá del peso molecular del polímero particular utilizado, y se puede calcular como se describe en los ejemplos a continuación. En una o más realizaciones, para el ácido poliacrílico, la relación en moles de ácido a hierro(II) es de aproximadamente 4:1. Se apreciará que se puede usar un solo tipo de complejo de coordinación en el agente antiapelmazante, o se puede usar una mezcla de complejos de coordinación de hierro y dos o más aniones de sal diferentes. Por ejemplo, los complejos de coordinación de malato de hierro se pueden usar en una mezcla con complejos de coordinación de poliacrilato de hierro. Del mismo modo, los complejos de coordinación de malato de hierro y/o poliacrilato de hierro podrían mezclarse con complejos de coordinación de difosfonato de hierro.

Como se señaló anteriormente, el complejo de coordinación se forma en disolución. Ventajosamente, el agente antiapelmazante se puede aplicar, si se desea, directamente a la sal inorgánica sin procesamiento adicional. Es decir, el agente antiapelmazante no tiene que calentarse o someterse a reacciones de isomerización u otro procesamiento adicional para obtener un rendimiento antiapelmazante eficaz. Por lo tanto, en una o más realizaciones, el agente antiapelmazante comprende el complejo de coordinación dispersado o disuelto en un sistema disolvente. Los sistemas disolventes adecuados incluirán un disolvente o una mezcla de disolventes descritos anteriormente. En una o más realizaciones, el complejo de coordinación está presente en el sistema disolvente en una concentración de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 60%, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 20%, y más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 5%, basado en el peso total de la disolución considerado como 100% en peso.

Otra ventaja de la presente invención es que no es necesario agregar otros aditivos o ingredientes o mezclarlos con el complejo de coordinación para lograr un rendimiento antiapelmazante adecuado. Por lo tanto, en una o más realizaciones, el agente antiapelmazante consiste esencialmente (o incluso consiste) en el complejo de coordinación. En una o más realizaciones, el agente antiapelmazante consiste esencialmente (o incluso consiste) en el complejo de coordinación disperso o disuelto en el sistema disolvente. En una o más realizaciones, el agente antiapelmazante está esencialmente exento de diversos ingredientes adicionales, tales como dióxido de silicio, cianuros, ácido tartárico, derivados de ácido tartárico, amonio, carbohidratos, sacáridos, alcoholes de azúcar, acetato férrico, gluconatos, tensioactivos, sílices, silicatos, silicoaluminatos, carbonatos, óxidos metálicos, nitrógeno,

ácidos carboxílicos, acidulantes, modificadores del sabor, o cualquier combinación de los mismos. La expresión "esencialmente exento", como se usa en el presente documento, significa que no se agrega a la composición una cantidad significativa de ese ingrediente para impartir una cierta característica a la composición (en contraste con los ingredientes intencionales indicados en este documento), entendiéndose que los elementos incidentales y/o las impurezas a veces pueden acabar en un producto final deseado (por ejemplo, debido a la contaminación por aditivos incidentales, el contacto con el procesamiento y/o el equipo de sujeción, etc.). Preferiblemente, el agente antiapelmazante comprende menos de aproximadamente 5%, más preferiblemente menos de aproximadamente 1%, e incluso más preferiblemente menos de aproximadamente 0,5% en peso de los ingredientes excluidos anteriores (solos o en combinación), basado en el peso total del agente antiapelmazante considerado como 100% en peso.

En uso, el agente antiapelmazante (opcionalmente en un sistema disolvente) se aplica a una sal inorgánica, y generalmente a una cantidad (es decir, pluralidad, pila, carga, lote, montón, pila, etc.) de gránulos de sal inorgánica. La cantidad de sal inorgánica tendrá habitualmente un contenido de humedad de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 6%, preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 1%, y más preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 0,2%, basado en el peso total de la cantidad de sal considerado como 100% en peso. El agente antiapelmazante se aplica en una concentración de aproximadamente 0,01 ppm a aproximadamente 500 ppm de hierro, preferiblemente de aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 100 ppm, y aún más preferiblemente de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 50 ppm de hierro. El agente antiapelmazante se aplica en una concentración de aproximadamente 0,2 ppm a aproximadamente 1.100 ppm de anión de sal, preferiblemente de aproximadamente 11 ppm a aproximadamente 220 ppm, y aún más preferiblemente de aproximadamente 22 ppm a aproximadamente 110 ppm de anión de sal.

En una o más realizaciones, los gránulos de sal inorgánica y el agente antiapelmazante se pueden mezclar entre sí de modo que el agente antiapelmazante se distribuya de forma sustancialmente uniforme por toda la cantidad de gránulos. Por lo tanto, se proporciona una composición de sal inorgánica tratada sustancialmente homogénea en una o más realizaciones. La expresión "sustancialmente homogéneo" significa que el agente antiapelmazante y la sal inorgánica están distribuidos uniformemente por toda la mezcla y no se segregan entre sí. En una o más realizaciones, el agente antiapelmazante se aplica sólo a la capa exterior de la cantidad de gránulos para evitar la formación de costras. En otras palabras, se apreciará que en el caso de grandes montones de sal (por ejemplo, sales de deshielo), el apelmazamiento a veces puede ser una condición autolimitante porque sólo la otra capa de los gránulos está expuesta al medio ambiente cambiante, mientras que los gránulos interiores no están sujetos al medio ambiente. Por lo tanto, en algunas circunstancias, puede ser deseable utilizar el agente antiapelmazante para evitar o inhibir la formación de costra en la capa externa de los gránulos, en lugar de mezclar el agente antiapelmazante con todo el montón de gránulos de sal.

Independientemente de la realización, la aplicación del agente antiapelmazante a la sal inorgánica da como resultado una sal tratada que fluye libremente y es resistente al apelmazamiento. Por lo tanto, en una o más realizaciones de la presente memoria, se describe una composición de sal inorgánica sólida que fluye libremente resistente al apelmazamiento. En una o más realizaciones, el agente antiapelmazante forma al menos un revestimiento parcial en la superficie de los gránulos de sal inorgánica tratada.

Ventajosamente, no es necesario agregar ingredientes adicionales a las composiciones de sal inorgánica para lograr el antiapelmazamiento. Por lo tanto, en una o más realizaciones, las composiciones de sal inorgánica tratada de acuerdo con la invención consistirán esencialmente (o incluso consistirán) en la sal inorgánica y los agentes antiapelmazantes descritos en este documento. En una o más realizaciones, las composiciones de sal inorgánica tratada están esencialmente exentas de diversos ingredientes adicionales, tales como dióxido de silicio, cianuros, ácido tartárico, derivados de ácido tartárico, amonio, carbohidratos, sacáridos, alcoholes de azúcar, acetato férrico, gluconatos, tensioactivos, sílices, silicatos, silicoaluminatos, carbonatos, óxidos metálicos, nitrógeno, ácidos carboxílicos, acidulantes, modificadores del sabor, o cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente, las composiciones de sal inorgánica tratada comprenden menos de aproximadamente 0,0008%, más preferiblemente menos de aproximadamente 0,00016%, e incluso más preferiblemente menos de aproximadamente 0,00008% en peso de los ingredientes excluidos anteriores (solos o en combinación), basado en el peso total de la composición de sal tratada considerado como 100% en peso.

Se apreciará que pueden incluirse otros tipos de aditivos no relacionados con el apelmazamiento en la composición de sal, dependiendo del uso final deseado. Los ingredientes opcionales que pueden estar presentes en las composiciones de sal inorgánica (que imparten características no relacionadas con el antiapelmazante) incluyen agentes antiespumantes, inhibidores de la corrosión, colorantes, fragancias, quelantes, sellantes, y mezclas de los mismos.

La sal inorgánica tratada de acuerdo con la invención encuentra una serie de usos en los que se debe evitar el apelmazamiento. En una o más realizaciones, se proporcionan métodos para derretir hielo y/o nieve sobre una superficie o inhibir la acumulación o formación de hielo y/o nieve en una superficie. Los métodos comprenden aplicar las composiciones de sal inorgánica tratada descritas en esta memoria a la superficie. Estos métodos son útiles para caminos, entradas de vehículos, aceras, aceras, patios, porches, aparcamientos, y otras superficies pavimentadas. Ventajosamente, la sal tratada permanece fluida incluso después del almacenamiento, lo que facilita la distribución y la dispersión de los gránulos de sal de una manera sustancialmente uniforme sobre la superficie. En otras palabras,

la sal tratada es resistente a la aglutinación o a la formación de grandes y duros trozos de gránulos de sal que son difíciles de romper y/o aplicar a la superficie para un deshielo eficaz. En una o más realizaciones, las composiciones de sal inorgánica sólida se pueden mezclar con agua para crear primero una salmuera líquida que luego se pulveriza, se encharca, o se gotea sobre la superficie. Debido a que la sal inorgánica sólida tratada es resistente al apelmazamiento, los gránulos de sal individuales (no soldados) también se disolverán y/o dispersarán más fácilmente en la disolución para crear la salmuera. La sal de deshielo tratada se puede usar en superficies que están sustancialmente exentas de hielo y/o nieve antes de aplicar el descongelante (es decir, la sal se puede aplicar antes de que nieve), o se puede aplicar a superficies ya cubiertas (al menos parcialmente) con nieve y/o hielo. Por lo tanto, el descongelante se aplica a la nieve y/o al hielo sobre su superficie e inicia la descongelación de los mismos.

5 También se ha demostrado que los antiapelmazantes tienen algunas propiedades anticorrosivas. De este modo, las composiciones de sal tratada de acuerdo con la invención también serán al menos 70% menos corrosivas que el cloruro de sodio no tratado, cuando se someten a la Norma NACE TM0169-95, modificada por el PNS. El procedimiento para este ensayo de corrosión se describe en los ejemplos a continuación.

10 Además de ser anticorrosivo, ciertas realizaciones de la invención también previenen o inhiben la formación de incrustaciones, así como la tinción debida a los metales de transición. En una o más realizaciones, los complejos de coordinación de hierro y poliacrilato ofrecen beneficios adicionales para los sistemas de cloración electrolítica, tales como plantas cloralcalinas y piscinas de agua salada usando generadores de cloro electrolítico. Específicamente, el alto calor y el alto pH encontrados en los cátodos usados en los sistemas electrolíticos favorecen la formación de incrustaciones tales como de carbonato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de bario, fosfato de calcio y similares.

15 Como resultado, los anti-incrustantes a menudo se aplican para evitar la deposición de incrustaciones, que en última instancia interfieren con la producción de cloro. Por lo tanto, un beneficio adicional del uso de complejo de poliacrilato de hierro como agente antiapelmazante es que también puede ayudar a evitar incrustaciones en los sistemas de cloración electrolítica.

20 En una o más realizaciones, se usa ácido poliacrílico (no neutralizado) además del agente antiapelmazante en composiciones de sal para inhibir o evitar la formación de manchas producidas por metales de transición. Esto es particularmente útil para piscinas dotadas con generadores de cloro electrolítico, ya que requieren la adición de cientos de kilos de cloruro de sodio para la operación de rutina. Sin embargo, si la sal está contaminada con metales de transición, como hierro, cobre o manganeso, es probable que se produzcan manchas sobre las superficies de cemento en y/o alrededor de la piscina. El uso de un aditivo de ácido poliacrílico en las composiciones de sal, junto con los agentes antiapelmazantes, ofrece beneficios únicos en el sentido de que las composiciones de sal tratada pueden quelar de manera eficaz los metales de transición y evitar las manchas sobre las superficies de la piscina.

25 Cuando está presente, el ácido poliacrílico se usa en una concentración de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 30%, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3%, y aún más preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,5% en peso, basado en el peso total de la composición de sal considerado como 100% en peso.

30 Las ventajas adicionales de las diversas realizaciones de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica tras la revisión de la presente descripción y los ejemplos de trabajo a continuación. Se apreciará que las diversas realizaciones descritas en este documento no son necesariamente mutuamente excluyentes a menos que se indique lo contrario en el presente documento. Por ejemplo, una característica descrita o representada en una realización también se puede incluir en otras realizaciones, pero no se incluye necesariamente. Por lo tanto, la presente invención abarca una variedad de combinaciones y/o integraciones de las realizaciones específicas descritas en la presente memoria.

35 Como se usa en esta invención, la frase "y/o", cuando se usa en una lista de dos o más artículos, significa que uno cualquiera de los artículos enumerados se puede emplear solo o se puede emplear cualquier combinación de dos o más de los artículos enumerados. Por ejemplo, si una composición se describe como que contiene o excluye los componentes A, B y/o C, la composición puede contener o excluir únicamente A; únicamente B; únicamente C; A y B en combinación; A y C en combinación; B y C en combinación; o A, B y C en combinación.

40 La presente descripción también usa intervalos numéricos para cuantificar ciertos parámetros relacionados con diversas realizaciones de la invención. Debe entenderse que cuando se proporcionan los intervalos numéricos, dichos intervalos deben interpretarse como que proporcionan soporte literal para las limitaciones de reivindicaciones que sólo mencionan el valor inferior del intervalo, así como las limitaciones de reivindicaciones que sólo mencionan el valor superior del intervalo. Por ejemplo, un intervalo numérico descrito de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 proporciona soporte literal para una reivindicación que dice "mayor que aproximadamente 10" (sin límites superiores) y una reivindicación que dice "menor que aproximadamente 100" (sin límites inferiores).

55 Ejemplos

Los siguientes ejemplos establecen métodos de acuerdo con la invención. Debe entenderse, sin embargo, que estos ejemplos se proporcionan a modo de ilustración y que nada en los mismos debe considerarse como una limitación del alcance general de la invención.

Ejemplo 1*Prevención de apelmazamiento de sal gruesa y húmeda en vagones modelo*

Se prepararon disoluciones antiapelmazantes usando ácido poliacrílico (PAA) ($M_w \sim 3.000$ g/mol), ácido málico, ácido malónico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), o ácido etidróico (también conocido como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP)). Los ácidos se introdujeron en vasos de precipitados respectivos con agua de alta pureza y se neutralizaron (se neutralizaron a \sim pH 7 con NaOH 10 N) para crear disoluciones madre de las sales de ácidos orgánicos. Excepto PAA, las disoluciones de ácido neutralizado se agregaron cada una para producir un volumen total del 3% y se mezclaron con una disolución madre de cloruro ferroso al 25% para obtener una relación en moles de ácido/hierro final de aproximadamente 2 a 1. La relación en moles de PAA a hierro se calculó estimando el número de monómeros acrílicos en la cadena de polímero en función de su peso molecular. El peso molecular del ácido acrílico es 72.062 g/mol. Por lo tanto, un polímero con un peso molecular de 3.000 g/mol contendría aproximadamente 42 monómeros de ácido acrílico. Como el acrilato es monocarboxílico, se necesitarían cuatro monómeros para quelar un átomo de Fe^{2+} . Esto significa que un polímero de PAA de peso molecular 3.000 sería capaz de quelar alrededor de 11 átomos de hierro (relación en moles 4:1). La sal no tratada y las disoluciones de prusiato amarillo de soda (YPS; 7 ppm) se usaron como controles.

Aproximadamente 10 kg (21 lb) de sal solar gruesa y húmeda que contenía aproximadamente 3,5% de agua se colocaron en un dispositivo de mezclamiento, a lo que se añadieron las mezclas de ácido orgánico neutralizado/hierro. La cantidad de la mezcla de ácido neutralizado/hierro añadida fue suficiente para producir aproximadamente 3-6 ppm de hierro por kilogramo de sal. La cantidad de disolución antiapelmazante utilizada varió de 4 mL a 15 mL para toda la masa de sal de 10 kg (21 lb). Después de mezclar durante aproximadamente 20 minutos, se retiraron 9 kg (20 lb) de la sal tratada y se colocaron en una réplica de metal de un vagón (tolva). Las dimensiones de la tolva fueron 60,96 cm x 35,56 cm x 15,24 cm (24" x 14" x 6") (Longitud x Anchura x Altura). La tolva se colocó posteriormente en un horno a 49°C (120°F) durante aproximadamente 72 h para secar la sal húmeda.

La réplica de vagón se construyó con una compuerta deslizante inferior a través de la cual la sal fluye al abrirse. Incluso con una agitación vigorosa, la sal no tratada (sin un agente antiapelmazante) formó trozos grandes y no pudo fluir a través de la compuerta deslizante. De manera similar, la sal tratada con cuatro ácidos orgánicos neutralizados complejados con hierro, EDTA, ácido cítrico, succínico y malónico, no fueron agentes antiapelmazantes eficaces. Sin embargo, la sal tratada con YPS (control) y con agentes antiapelmazantes que contenían hierro complejado con PAA neutralizado, málico o HEDP fluyó a través de la compuerta deslizante después de la agitación.

Ejemplo 2*Prevención del apelmazamiento de la sal gruesa y húmeda en vagones modelo utilizando mezclas antiapelmazantes*

El comportamiento antiapelmazante de dos combinaciones de las composiciones de PAA ($M_w \sim 3.000$ g/mol) y ácido málico del Ejemplo 1 se evaluó sobre la sal húmeda en los mismos vagones modelo. YPS (40 y 100 ppm) se usaron como controles.

Aproximadamente 10 kg (21 lb) de sal solar gruesa y húmeda que contenía una cantidad de aproximadamente 3,5% a 4% de agua se colocaron en un dispositivo de mezclamiento, a lo que se añadió una mezcla de ácido orgánico neutralizado/hierro. La cantidad de la mezcla de ácido neutralizado/hierro añadida fue suficiente para producir aproximadamente 18 ppm de hierro por kilogramo de sal. Una combinación consistió en una mezcla al 50%:50% de ácido málico y PAA, mientras que la otra fue una mezcla al 67%:33%. La cantidad total de disolución antiapelmazante utilizada varió de 25 mL a 30 mL. Después de mezclar durante aproximadamente 20 minutos, se retiraron 9 kg (20 lb) de la sal tratada y se colocaron en una réplica de metal de un vagón (tolva). Las dimensiones de la tolva fueron 60,96 cm x 35,56 cm x 15,24 cm (24" x 14" x 6") (Longitud x Anchura x Altura). La tolva se colocó posteriormente en un horno a 49°C (120°F) durante aproximadamente 72 h para secar la sal húmeda.

Incluso con una agitación vigorosa, la sal no tratada (sin un agente antiapelmazante) formó trozos grandes y no pudo fluir a través de la compuerta deslizante inferior de la tolva cuando se abrió. Sin embargo, la sal tratada con YPS (control) fluyó a través de la compuerta deslizante después de muy poca agitación. De manera similar, la sal tratada con las dos mezclas de ácidos orgánicos neutralizados también fluyó con muy poca agitación. Ambas mezclas fueron más eficaces que las cantidades equivalentes de los ácidos orgánicos por sí mismos y se asemejan mucho a YPS a 100 ppm.

Ejemplo 3*Rendimiento del antiapelmazante en la sal evaporada mecánicamente*

Las disoluciones madre de PAA, ácido cítrico, succínico, y málico descritas en el Ejemplo 1 se usaron para tratar cloruro de sodio seco y mecánicamente evaporado. Para este ejemplo, se colocaron 300 gramos de sal en un horno a 93°C (200°F) durante al menos 2 horas. Las disoluciones que contenían entre 0,1 y 1,5 mL de las disoluciones

5 antiapelmazantes de PAA y ácido málico descritas en el Ejemplo 1 se diluyeron a 3 mL con agua desionizada. Tras retirarla del horno, la sal caliente se extendió sobre papel de aluminio y las disoluciones diluidas se pulverizaron sobre la sal caliente con un atomizador, se colocaron en frascos y se dejaron enfriar y secar. El procedimiento de pulverización de disolución antiapelmazante sobre sal calentada simuló el procedimiento de pulverización de YPS sobre la sal caliente procedente del evaporador en una planta de sal.

10 Los frascos abiertos se colocaron en una cámara de humedad ajustada a 32°C y 75% de humedad relativa durante tres días. Los controles incluyeron sal no tratada y sal tratada con aproximadamente 7 ppm de YPS. No sorprendió que la sal no tratada se aglutinara en estas condiciones. Además, la sal tratada con las disoluciones cítricas y succínicas del Ejemplo 1 también se aglutinó. Por el contrario, la sal tratada con las composiciones que contenían hierro complejo con los ácidos neutralizados (PAA y ácido málico) fue comparable al control de YPS.

Ejemplo 4

Prevención de manchas con el nuevo agente antiapelmazante de PAA

15 La sal tratada con un complejo de PAA:hierro fue un agente antiapelmazante sorprendentemente eficaz para gránulos de sal húmedos grandes (Ejemplo 1), y para gránulos de sal mecánicamente evaporados, pequeños y uniformes (Ejemplo 3). En ensayos adicionales, se trataron 300 g de sal evaporada que contenía aproximadamente 8 ppm de manganeso con agentes de control de manchas preparados de acuerdo con el método del Ejemplo 3. Los agentes de control de manchas fueron 500 ppm de ácido cítrico, complejo PAA:hierro (como en el Ejemplo 1) más 3 mL adicionales de PAA no neutralizado al 30%. Las concentraciones finales utilizadas para evitar la tinción fueron 4,6 ppm de PAA neutralizado, 0,9 ppm de hierro, y 930 ppm de PAA no neutralizado.

20 Se llenó un acuario de 38 litros (10 galones) con aproximadamente 6 litros (1,5 galones) de agua de grifo, a la cual se añadió carbonato de sodio para producir un pH de 9,5. Se colocaron dos placas de yeso blanco de 22,8 cm x 12,7 cm (9" x 5") en el acuario, debajo de la superficie del agua. A continuación, 50 g de sal no tratada, sal con ácido cítrico, y sal tratada con PAA, como se describió anteriormente, se amontonaron sobre el yeso. Se esparció una pequeña cantidad (aproximadamente 1 gramo) de hipoclorito de calcio sobre los montones para oxidar rápidamente el manganeso libre y formar óxido de manganeso. El montón de sal no tratada formó rápidamente una mancha marrón, indicativa de oxidación del manganeso. El montón tratado con 500 ppm de ácido cítrico también formó una mancha de manganeso, aunque más lentamente y menos intensa que el control no tratado. Sin embargo, el montón de sal tratada con PAA no formó una mancha de óxido de manganeso y la placa permaneció blanca.

Ejemplo 5

Inhibición de la corrosión utilizando el nuevo agente antiapelmazante de PAA

30 Los métodos de ensayo para medir el potencial de inhibición de la corrosión de los productos químicos han sido desarrollados por varias organizaciones e incluyen American Society of Testing Materials (ASTM), National Association of Corrosion Engineers (NACE), Society of Automotive Engineers (SAE) y the State of Washington Department of Transportation (WSDOT), entre otras. La PNS (Pacific Northwest Snowfighters Association) también ha desarrollado protocolos de ensayos para evaluar las velocidades de corrosión de los diferentes descongelantes. La PNS requiere que los ensayos de las velocidades de corrosión en los descongelantes se lleven a cabo utilizando la norma NACE TM0169-95, modificada por la PNS. La PNS ha modificado el procedimiento de NACE para que el procedimiento de ensayo utilice 30 mL de una disolución de producto químico al 3% como se recibió por centímetro cuadrado (pulgada cuadrada) de superficie específica del cupón para el ensayo de corrosión. Para que un descongelante sea aprobado por la PNS, se requiere que un descongelante químico inhibidor de la corrosión sea un 70% menos corrosivo para el acero suave que el cloruro de sodio.

45 De acuerdo con el método de ensayo, los cupones utilizados para los ensayos son arandelas planas de acero de 12,7 mm (media pulgada) (aproximadamente 35,05 mm x 14,22 mm x 2,79 mm (aproximadamente 1,38 pulg. x 0,56 pulg. x 0,11 pulg.) que muestran una densidad de aproximadamente 7,85 gramos por centímetro cúbico. Los cupones deben cumplir con ASTM F 436, tipo 1, con una dureza Rockwell de C 38-45. Cada cupón utilizado en el procedimiento de ensayo se somete al siguiente proceso para garantizar la precisión en los resultados del ensayo:

- Limpie con un disolvente adecuado para eliminar la grasa y el aceite.
- Examine cada cupón en busca de anomalías metalúrgicas y rechace los que sean sospechosos de tener defectos. Todos los cupones se someten a ensayo de dureza Rockwell de C 38-45; los cupones que tienen una dureza fuera de este intervalo son rechazados.
- Los cupones aceptables se marcan para su identificación.
- Los cupones se graban al ácido con 1 + 1 HCl durante aproximadamente 2-3 minutos.
- Los cupones se enjuagan rápidamente con agua corriente, agua destilada, se secan y se colocan en cloroformo. Cuando los cupones se retiran del cloroformo para su uso, se colocan en una bandeja forrada con papel (sin tocarse

ES 2 661 376 T3

entre sí) y se dejan secar al aire en una campana ventilada durante un mínimo de 15 minutos.

- Los cupones se miden como se especifica.

- Cada cupón se pesará a un peso constante. El peso constante debe ser dos pesajes consecutivos de cada cupón dentro de un mínimo de 0,5 miligramos entre sí. No es necesario retirar la oxidación instantánea accidental antes del pesaje.

Se usan tres cupones en cada disolución de producto químico y para los estándares de control de agua destilada y cloruro de sodio.

El diámetro exterior, el diámetro interno, y el grosor de cada cupón se miden dos veces a 90 grados de cada lectura inicial y los promedios se calculan para cada medición. Los promedios se utilizan luego para calcular la superficie específica de cada cupón con la siguiente fórmula:

$$A = (3,1416/2)(D^2 - d^2) + 3,1416(t)(D) + 3,1416(t)(d)$$

en la que:

D = diámetro exterior promedio

d = diámetro interior promedio

t = espesor promedio

El agua destilada tipo II ASTM D 1193 se usa para preparar cada disolución, blanco y patrón de control. El cloruro de sodio utilizado para preparar el patrón de sal debe ser de "CALIDAD DE REACTIVO ANALIZADO". Se prepara una disolución de NaCl al 3% en peso, usando la sal de calidad reactivo y agua destilada (p/v). Se prepara una disolución al 3% (p/v) de cada producto químico a analizar utilizando agua destilada para disolver y/o diluir el producto químico. Todas las disoluciones, incluido el blanco de agua destilada, se cubren y se dejan reposar durante un mínimo de 12 horas para estabilizarse y alcanzar el equilibrio, asegurar la solubilidad, y tener en cuenta la reactividad que pueda producirse.

Aproximadamente 300 mililitros (el volumen real está determinado por la superficie específica de los cupones de ensayo) de cada disolución mezclada con agua destilada se coloca en un matraz Erlenmeyer de 500 mililitros. Cada matraz está dotado con un tapón de goma que se ha perforado para permitir que una línea corra a través del mismo. El agujero en el tapón de goma tiene 3-4 milímetros de diámetro. Un extremo de la línea está unido a una barra giratoria y el otro extremo de la línea está unido a un marco de plástico hecho para mantener los cupones dentro del matraz, donde se unen tres cupones a cada marco de plástico. La barra giratoria está controlada por un temporizador eléctrico que baja la barra durante 10 minutos y luego levanta la barra durante 50 minutos fuera de la disolución, pero aún mantiene los cupones dentro del matraz durante todo el ensayo. Esto permite que los cupones se espongan a la disolución de ensayo 10 minutos de cada hora. El ensayo de corrosión se ejecuta durante 72 horas. No se agita la disolución durante el ensayo de corrosión.

Los ensayos de corrosión se realizan a 21-23°C. La temperatura ambiente debe registrarse diariamente durante la operación del ensayo. La temperatura ambiente se tomará con un termómetro calibrado ubicado junto al instrumento de ensayo de corrosión. Las lecturas de temperatura se usarán para ayudar a determinar las velocidades de corrosión variables, no usándose en este momento las lecturas de temperatura para corregir los datos.

Los cupones se retiran de la disolución después de 72 horas. Los cupones se lavan previamente con agua del grifo para eliminar cualquier producto de corrosión poco adherente. Luego se colocan en vasos de precipitados vidrio que contienen el ácido de limpieza, ácido clorhídrico concentrado (HCL) que contiene 50 gramos/litro de SnCl₂ (cloruro estannoso) y 20 gramos/litro de SbCl₃ (tricloruro de antimonio). Las dos sales se agregan al HCL para detener la reacción del HCL con el acero una vez que se elimina el óxido o la corrosión.

Después de 15 minutos de limpieza, los cupones se retiran del ácido de limpieza, se enjuagan con agua corriente y luego con agua destilada, y se limpian con un paño para limpiar cualquier depósito de los cupones. Luego se devuelven al ácido de limpieza y el procedimiento se repite. Después de limpiar, los cupones se enjuagan en cloroformo, se secan al aire y se pesan. Cada cupón se pesará a un peso constante. El peso constante debe ser dos pesajes consecutivos de cada cupón dentro de un mínimo de 0,5 miligramos entre sí.

La pérdida de peso de cada cupón se determina restando el peso final del peso original. La velocidad de corrosión para cada cupón se expresa en mils de penetración por año (MPY) mediante la siguiente fórmula:

$$MPY = (\text{pérdida de peso (miligramos)}) (534) / ((\text{área}) (\text{tiempo}) (\text{densidad del metal}))$$

O

$$MPY = (\text{pérdida de peso (miligramos)}) (534) \text{ dividido por } ((\text{área}) (\text{tiempo}) (\text{densidad del metal}) *)$$

ES 2 661 376 T3

(La densidad es de 7,85 g/cm³ para el acero *)

El valor final de MPY para cada disolución se determina calculando un promedio de los tres cupones individuales. El MPY promedio en lo sucesivo se denominará solo MPY de la disolución que se está probando.

5 El valor de corrosión del agua destilada y el cloruro de sodio calidad reactivo es fundamental para todo este procedimiento. Estas son las dos líneas de base utilizadas para determinar la aceptabilidad de los productos en términos de valor de corrosión solamente. El nivel de corrosión atribuido al agua destilada debe tenerse en cuenta para determinar el valor de corrosión corregido. Por lo tanto, el valor de corrosión para el agua destilada se resta del total de MPY para cada una de las disoluciones al 3% para cada producto probado. Cuando se completa este cálculo para cada producto sometido a ensayo, el valor resultante indica el valor de corrosión corregido.

10 Según los criterios adoptados por la PNS: "Solo se pueden usar productos químicos inhibidos en corrosión que sean al menos un 70% menos corrosivos que el cloruro de sodio calidad reactivo". Para determinar si un producto es aceptable, tome el valor de corrosión corregido del cloruro de sodio calidad reactivo y multiplíquelo por 30%.

15 Para este ejemplo, se añadieron 31 µL de la disolución antiapelmazante de PAA:hierro complejada descrita en el Ejemplo 1 a 1.000 mL de una disolución de sal al 3% para producir una concentración final de 31 ppm de PAA y 6 ppm de hierro. Sorprendentemente, los resultados resumidos en la Tabla 1 muestran que la disolución de antiapelmazante de PAA fue capaz de reducir la corrosión en un 72%. Esto excede el requisito mínimo del 70% establecido por la PNS.

Tabla 1. Resultados de corrosión para la nueva composición.

Tratamiento	% de inhibición de la corrosión con respecto a NaCl al 3%
Agua ultrapura	100
NaCl al 3%	0
NaCl + PAA al 3%	72

El 70% o más cumplen con los requisitos de inhibición de la corrosión de la PNS.

20 **Ejemplo 6**

Eficacia de los agentes antiapelmazantes sobre la sal de roca

25 Los agentes antiapelmazantes PAA, HEDP y ácido málico descritos en el Ejemplo 1 se añadieron cada uno a cilindros graduados hasta un volumen total de 50 mL. Se incorporaron un control YPS (concentración de 7 ppm en la sal) y un control no tratado como se hizo en los ejemplos previos. Las mezclas se vertieron luego en un recipiente de pulverización presionado por 3,45 bares (50 psi) de aire. Las disoluciones se pulverizaron sobre 4,54 kg (10 lb) de sal de roca mediana, bien mezclada, y vertida en un gran montón sobre una superficie de plástico. Los montones se colocaron en un armario de humedad durante 3 días a 32°C y 75% de humedad relativa, seguido de 1 día a 90% de humedad relativa. Después de los cuatro días, los montones húmedos se dejaron secar al aire durante 6-12 horas y se secaron en el horno a 49°C (120°F) durante 6-12 horas. Una vez que los montones se enfriaron a temperatura ambiente, se realizaron observaciones con respecto a la dureza. Las observaciones se recogen en la Tabla 2.

Tabla 2. Eficacia de los agentes antiapelmazantes sobre la sal de roca.

Tratamiento	Observaciones
no tratada (sin agente antiapelmazante)	Sal completamente solidificada. Muy dura hasta el final.
YPS	Costra externa fina y dura. La sal debajo de la costra se desmoronó fácilmente.
PAA	Costra externa muy frágil y delgada. La sal debajo de la costra se desmoronó fácilmente.
HEDP	Costra externa muy delgada. La sal debajo de la costra se desmoronó fácilmente.
Ácido málico	Costra externa delgada. La sal debajo de la costra se desmoronó fácilmente.

Ejemplo 7*Ensayo de campo a gran escala con la sal de roca*

Los ejemplos 1-6 validan la sorprendente eficacia y novedad de las composiciones antiapelmazantes, aplicadas individualmente o como mezclas, de la presente invención en condiciones de laboratorio. Con el fin de demostrar su rendimiento bajo condiciones de campo, las disoluciones antiapelmazantes de PAA, HEDP, y ácido málico del Ejemplo 1 se pulverizaron cada una sobre cantidades de 907 kg (2.000 lb) de sal de roca, que posteriormente se envasaron en bolsas grandes. Como en los ejemplos previos, se usaron YPS (40 ppm) y sal de roca no tratada como controles. Todas las bolsas se almacenaron al aire libre en una planta de envasado en Goderich, Canadá, durante cuatro semanas. Los nuevos antiapelmazantes de la presente invención se aplicaron en las concentraciones enumeradas en la Tabla 3. Las partes por millón mostradas reflejan las concentraciones finales de los agentes antiapelmazantes con respecto a la sal. Por lo tanto, 31 ppm de PAA es equivalente a una concentración de 0,0031% de PAA en la sal.

Tabla 3. Niveles altos y bajos de los agentes antiapelmazantes usados

Agente antiapelmazante	Nivel bajo	Nivel alto
PAA	15,5 ppm de PAA, 7 ppm de FeCl ₂	31 ppm de PAA, 14 ppm de FeCl ₂
HEDP	22 ppm de PAA, 7 ppm de FeCl ₂	44 ppm de HEDP, 14 ppm de FeCl ₂
Ácido málico	14,4 ppm de PAA, 7 ppm de FeCl ₂	28,8 ppm de ácido málico, 14 ppm de FeCl ₂

Este experimento de campo se diseñó para comparar la eficacia de los agentes antiapelmazantes en la invención de la Tabla 3 con respecto a YPS. Un objetivo adicional fue determinar si el rendimiento se vería afectado al usar más o menos agentes antiapelmazantes.

Durante el experimento, hubo nueve episodios de nieve en Goderich, California, que totalizaron 35,3 cm (alrededor de 13,9 pulgadas) de precipitación. Por lo tanto, las bolsas de sal fueron puestas a prueba repetidamente con humedad durante todo el período de ensayo.

No hubo diferencias medibles entre los niveles alto y bajo de los agentes antiapelmazantes de la presente invención (es decir, sin respuesta dosis/efecto). De acuerdo con las observaciones de laboratorio (los ejemplos 1-6), las composiciones antiapelmazantes rivalizaron con el rendimiento del YPS después de cuatro semanas (Tabla 4) en el campo. Dado que el YPS es el estándar de la industria para la mayoría de las aplicaciones antiapelmazantes basadas en sal, el rendimiento de las composiciones de la presente invención con relación a éste es especialmente notable.

Tabla 4. Ensayo a gran escala de agentes antiapelmazantes.

Tratamiento de la sal	Observaciones
Sin tratamiento	Dura.
YPS	Fluye libremente.
PAA	Fluye libremente.
HEDP	Fluye libremente.
Ácido málico	Inicialmente no fluye libremente pero se rompe fácilmente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de sal sólida que fluye libremente resistente al apelmazamiento, comprendiendo dicha composición de sal un agente antiapelmazante que comprende un complejo de coordinación de hierro y un anión de sal de un ácido orgánico, en donde dicho anión de sal se selecciona del grupo que consiste en malatos, poliacrilatos, difosfonatos, y mezclas de los mismos, y una sal inorgánica.
2. La composición de sal de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha sal inorgánica es una cantidad de gránulos de sal inorgánica, y dicho agente antiapelmazante forma al menos un revestimiento parcial sobre la superficie de dichos gránulos de sal inorgánica.
- 10 3. La composición de sal de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha sal inorgánica es cloruro de sodio o una mezcla de sales de cloruro que comprende al menos 25% en peso de cloruro de sodio.
4. La composición de sal de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo dicha composición de 0,01 ppm a 500 ppm de hierro.
5. La composición de sal de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo dicha composición de 0,2 ppm a 1.100 ppm de anión de sal.
- 15 6. La composición de sal de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además ácido poliacrílico, en donde dicha composición de sal inhibe la tinción debida a los metales de transición.
7. La composición de sal de acuerdo con la reivindicación 1, siendo dicha composición de sal al menos un 70% menos corrosiva que el cloruro de sodio no tratado.
- 20 8. La composición de sal de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha sal inorgánica se selecciona del grupo que consiste en sal de roca, sal solar, sal evaporada, sal mecánicamente evaporada, sal marina, y mezclas de las mismas.
9. La composición de sal de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha sal inorgánica se selecciona del grupo que consiste en sal alimentaria, sal de deshielo, y sal descalcificadora de agua.
- 25 10. La composición de sal de acuerdo con la reivindicación 1, estando dicha composición de sal esencialmente exenta de dióxido de silicio, cianuros, ácido tartárico, derivados de ácido tartárico, amonio, carbohidratos, sacáridos, alcoholes de azúcar, acetato férrico, gluconatos, tensioactivos, sílices, silicatos, silicoaluminatos, carbonatos, óxidos metálicos, nitrógeno, ácidos carboxílicos, acidulantes, modificadores del sabor, o cualquier combinación de los mismos.
- 30 11. Un método para derretir hielo y/o nieve sobre una superficie o inhibir la acumulación o formación de hielo y/o nieve sobre una superficie, comprendiendo dicho método aplicar una composición de sal de acuerdo con la reivindicación 8 a dicha superficie.
12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, que comprende además mezclar dicha composición de sal con agua para crear una salmuera líquida antes de dicha aplicación, en donde dicha aplicación comprende pulverizar, encharcar, o gotear dicha salmuera líquida sobre dicha superficie.
- 35 13. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en donde dicha superficie está sustancialmente exenta de hielo y/o nieve antes de dicha aplicación.
14. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en donde dicha superficie comprende hielo y/o nieve, y en donde dicha aplicación comprende aplicar dicha composición a dicho hielo y/o nieve sobre dicha superficie.
- 40 15. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que dicha superficie se selecciona del grupo que consiste en una carretera, camino de entrada, pasarela, acera, patio, porche, aparcamiento, y otras superficies pavimentadas.