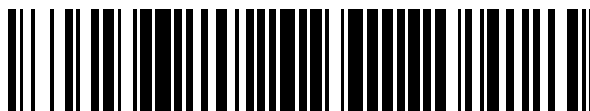


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 517**

51 Int. Cl.:

A23L 27/40 (2006.01)

A23L 27/00 (2006.01)

C01D 3/04 (2006.01)

A23L 33/16 (2006.01)

C01D 15/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2013 PCT/FI2013/051145**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO14087056**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2013 E 13860845 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 2928322**

54 Título: **Método para la fabricación de sal mineral y producto de sal mineral**

30 Prioridad:

07.12.2012 FI 20126279

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

14.11.2018

73 Titular/es:

**SMART SALT INC. (100.0%)
1495 Patricia Lane P.O. Box 2846
Arnold, CA 95223, US**

72 Inventor/es:

MÄKI, JUHANI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 689 517 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

Método para la fabricación de sal mineral y producto de sal mineral

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un método para producir una sal nutriente fisiológicamente beneficiosa que contiene sodio, potasio y magnesio. En su forma básica, el producto contiene cloruros metálicos solamente. El método se caracteriza por un bajo requerimiento de energía y un proceso de fabricación rápido.

10 La preparación de los productos salinos descritos anteriormente que contienen hidrato de cloruro de potasio y magnesio, es decir, carnalita o carnalitas sustituidas con amonio, se ha descrito en las publicaciones de patentes US 6.787.169 B1 y EP 1 150 578 B1 y en la solicitud WO 2009/117702 (A2) a partir de estos. En los documentos mencionados anteriormente, la carnalita, en este caso carnalita de potasio, se obtiene añadiendo cantidades equivalentes de cloruro de magnesio hexahidratado y cloruro de potasio al agua, cuya cantidad es típicamente de 120 a 140 ml por mol. La mezcla se calienta hasta el punto de ebullición (aproximadamente 120 ° C) y se enfría cuando todo el material está en forma disuelta. Los cristales formados se aíslan, se secan, se muelen y se usan, además de cloruro de sodio y cloruro de potasio, como componentes de una mezcla de sal para la comida en las relaciones deseadas. Los documentos también presentan métodos tampón para compensar los cambios que tienen lugar en soluciones de cloruro de magnesio a dichas temperaturas.

20 Al contemplar las posibilidades de preparar las mezclas de sal descritas anteriormente de una manera más simple, se debe reconocer que la solubilidad del cloruro de potasio en el agua es relativamente baja. Por lo tanto, para disolver un gramo de cloruro de potasio, se requieren 2,8 ml de agua (20°C) y 1,8 ml de agua hirviendo. Además, debe tenerse en cuenta que la carnalita se forma como una sal doble real a elevadas fuerzas iónicas solamente, y que es característico del cloruro de potasio cristalizar en la solución en presencia de otras sales, tales como cloruro de magnesio.

El documento EP1470077 describe un método de recuperación de sal baja en sodio a partir de agua madre en cocinas solares sin la adición de KCl u otros nutrientes.

25 El documento US2005220697 describe un método de recuperación de KCl y sal comestible baja en sodio con KCl a partir de agua madre bituminosa simultáneamente.

El documento US2011008243 describe un método para producir silvinita (mezcla mecánica de KCl y NaCl) y/o silvita (KCl en forma de mineral natural) a partir de agua de mar o agua madre bituminosa.

El documento MX2010010202 describe métodos para obtener sal de carnalita sustituida con amonio.

30 El documento US2005220975 describe un método para preparar sal baja en sodio con una proporción deseada de NaCl:KCl de origen botánico.

El documento WO1990000522 describe un método para preparar una sal doble de compuestos de potasio y magnesio disolviéndolos en agua y suspendiendo la sal doble en una solución saturada de NaCl y/o KCl.

35 El documento WO1993018668 describe un método para preparar una sal que comprende sal doble de K/Mg, NaCl y opcionalmente KCl de agua madre.

El documento WO1995007630 describe una sal que comprende sal doble de K/Mg, NaCl y KCl. D8 no describe o muestra el método de la presente reivindicación 1, en el que la carnalita y el KCl se combinan para producir un producto de sal mineral que tiene carnalita y cloruro de sodio cristalizados juntos en el cristal con una estructura física homogénea, es decir, con una estructura cristalina que sea equigranular.

40 El documento DE3008171 describe una sal alimentaria obtenida mezclando sal alimentaria y sal doble de K/Mg, obtenida evaporando el agua tomada del Mar Muerto.

45 En los estudios de los inventores, se encontró sorprendentemente que la mezcla de sal deseada se puede preparar ventajosamente añadiendo un equivalente o una cantidad próxima a una cantidad equivalente de cloruro de magnesio a una solución caliente y casi saturada de cloruro de potasio. Después de que se ha formado la solución, se sigue añadiendo a esta solución una cantidad deseada de cloruro de potasio bajo agitación, y finalmente el cloruro de sodio. La adición de las sales aumentará rápidamente la fuerza iónica y simultáneamente enfriará la mezcla, y la carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) precipitará. La masa cristalina seca formada se deja reposar durante la noche, después de lo cual se seca, p. ej. al vacío. Permitir que la mezcla sedimente, o una posible vuelta a la mezcla, es ventajoso porque aumentará el tamaño de los cristales de carnalita. Una alternativa es, naturalmente, precipitar la carnalita en parte a partir de la solución y luego realizar las adiciones de sal descritas anteriormente para precipitar la carnalita.

50 La solución de carnalita puede prepararse ventajosamente en el intervalo de temperaturas de 20 a 100°C. Teniendo en cuenta los valores mencionados anteriormente relacionados con la solubilidad del cloruro de potasio, el producto

salino puede proporcionarse con un contenido de magnesio superior al normal preparando la solución de carnalita a la temperatura de, por ejemplo, 100°C. La cantidad de agua aplicada en la preparación de la solución de carnalita concentrada puede ser de 10 a 20 ml, ventajosamente de 10 ml por 100 g del producto salino final. El contenido de humedad relativamente bajo en el producto salino facilitará y, por lo tanto, reducirá la duración del proceso de secado. El producto seco acabado contiene agua cristalina que es típica en la carnalita.

En el método, después de preparar primero una solución acuosa suficientemente concentrada de cloruro de potasio, todas las demás sales pueden agregarse en estado sólido.

Teniendo en cuenta las necesidades de la industria alimentaria, el producto salino también se puede llevar a una forma completamente soluble antes de que se seque en forma pulverizable.

Es de destacar que el método no implica ningún tipo de filtrado. En consecuencia, no se forman soluciones salinas que deban someterse a un procesamiento posterior o recircularse en el proceso. La baja temperatura también es ventajosa en vista de la manipulación del cloruro de magnesio, porque comienza a descomponerse parcialmente por encima de la temperatura de 105°C, produciendo pequeñas cantidades de cloruro de hidrógeno. Preparado por este método, el producto no contiene cloruro de magnesio libre, lo que daría lugar a problemas en la absorción de agua. El producto seco es de sabor agradable, fácilmente fluible y cumple con los requisitos establecidos de baja higroscopicidad.

La invención también se caracteriza porque para preparar el producto, es posible usar sal de mar fina o productos de sal de mesa derivados de sal marina en lugar de cloruro de sodio purificado. En el caso del cloruro de sodio puro, el producto obtenido solo consiste en una cantidad equivalente de cloruros además de iones de sodio, potasio y magnesio. El uso de sal marina o un producto derivado de la sal marina como fuente de sodio también puede introducir bajos contenidos de otras sustancias, como micronutrientes, en el producto.

Es naturalmente posible incluir aditivos que mejoren principalmente el sabor, por ejemplo, cloruro de amonio, carbohidratos, especias, plantas refinadas o sus frutas, frutos secos en polvo, reguladores de la acidez, glutamatos, aminoácidos, sus oligómeros, o similares, en el producto final.

Ventajosamente, el yodo también se agrega a la sal por los mismos métodos y en los mismos contenidos que la sal de mesa se yoda.

El producto puede prepararse para un producto salino sólido que tenga un tamaño de grano adecuado o una distribución del tamaño de grano y se pueda rociar. Este producto salino se puede envasar en paquetes de venta que pueden ser paquetes de consumo para uso doméstico o paquetes de consumo a gran escala para uso profesional (industria alimentaria, restaurantes, cocinas institucionales).

A continuación, la invención se describirá con más detalle con referencia a los ejemplos y a los dibujos adjuntos, en los cuales:

La figura 1 es una fotografía de un producto salino de acuerdo con la técnica anterior, tomada a través de un microscopio óptico (ampliación 10 x) y

La figura 2 es una fotografía de un producto salino preparado mediante el método de acuerdo con la invención, tomado a través del mismo microscopio óptico.

El producto heterogéneo que se muestra en la figura 1, que es una mezcla mecánica, contiene una gran cantidad de cristales muy pequeños que probablemente consisten en carnalita, es decir, carnalita de potasio y amonio fabricada mediante un método de la técnica anterior (relación 25% de NH_4 /75% de K). El tamaño de cristal de la fracción más pequeña está en el intervalo de 0,05 a 0,15 mm. En general, la distribución de tamaños de los cristales es muy amplia.

La figura 2 muestra un producto fabricado mediante el método de acuerdo con la invención (ejemplo 1 que se describirá a continuación). El producto consiste principalmente de cristales grandes. El tamaño de cristal más pequeño parece ser mayor que 0,15 mm, y este tamaño de cristal no representa una gran proporción del producto. Se puede ver cierta propiedad equigranular en el producto, en el que el tamaño de cristal más común está representado por más de 2/3 de todos los cristales en número. Algunos de los cristales de este tamaño de cristal más común (de aproximadamente 0,5 a 1,5 mm) se han "pegado" para formar aglomerados durante el secado, en donde ha tenido lugar el intercambio iónico continuo entre los cristales, como resultado de la disolución y la recristalización. Estos aglomerados se pueden desintegrar fácilmente en cristales individuales del tamaño de cristal más común. En número, claramente más del 95% de todos los cristales son más grandes que 0,15 mm; incluso una mayor cantidad de ellos en peso (% en peso). El tamaño del cristal se refiere al diámetro máximo del cristal. Como se muestra en la Fig. 2, la forma del cristal es entre cúbica y esférica.

La disolución de las fracciones de sal, por ejemplo, en la boca de una persona que está probando, es probable que tenga lugar principalmente en relación con sus áreas específicas mutuas. Así, en las pruebas de cata, se ha encontrado que mezclas heterogéneas evocan, como primer sabor, el sabor específico del tipo de carnalita en

cuestión, mientras que un producto elaborado por el método de acuerdo con la invención, en el que falta la fracción de grano fino, dará un sabor casi parecido al del cloruro de sodio. También se puede suponer que, en el producto elaborado por el método, incluso los cristales más pequeños sean una mezcla de carnalita y cloruro de sodio.

- 5 No es una mezcla de cristales de diferentes sales, sino un producto en el cual el cloruro de sodio (NaCl) y la carnalita ($\text{KCl-MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se han cristalizado en los mismos cristales cuando la disolución y la recristalización de las sales tiene lugar repetidamente en la masa de cristal húmedo que se está formando.

- 10 Como se muestra en la figura 2, el nuevo producto tiene una distribución de cristales y partículas considerablemente más estrecha que la mezcla heterogénea mostrada en la fig. 1. Por lo tanto, la estratificación no puede tener lugar en la misma medida que en las mezclas heterogéneas. La estratificación también puede distorsionar las pruebas de sabor. Aunque la sal sólida raramente sabe como tal, este sabor tiene un efecto importante al evocar la primera impresión. De manera similar, la sal a menudo se espolvorea sobre los alimentos de tal manera que permanece en forma de cristales y no se disuelve.

- 15 En consecuencia, se ha encontrado que el producto salino sólido acabado tiene una estructura física homogénea; en otras palabras, es equigranular en su estructura cristalina. No es una mezcla de cristales de diferentes sales, sino un producto en el cual el cloruro de sodio (NaCl) y la carnalita ($\text{KCl-MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) han cristalizado en los mismos cristales cuando la disolución y la recristalización de las sales tiene lugar repetidamente en el masa de cristal húmedo que se está formando.

- 20 El producto salino se usa al agregarlo a los alimentos para mejorar el sabor y/o la conservación. En este contexto, la comida debe entenderse en un sentido amplio. La adición se puede hacer a los alimentos terminados o a los ingredientes durante la preparación.

La invención se describirá con más detalle en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

- 25 Se disolvieron 3,73 g (0,05 moles) de cloruro de potasio en 10 ml de agua a una temperatura de aproximadamente 40°C . Se añadieron a la mezcla 10,1 g (aproximadamente 0,05 mol) de cloruro de magnesio hexahidratado. El recipiente se calentó para compensar el calor de la disolución y se agitó. 16,3 g de cloruro de potasio y, después de aproximadamente 5 minutos, se añadieron 70 g de cloruro de sodio a la solución que estaba ligeramente turbia. Se formó una masa de sal húmeda y bien mezclable, que se dejó reposar durante aproximadamente 16 h en un recipiente cerrado con agitación intermitente. El producto se secó a aproximadamente 30°C . El producto era uniforme y esponjoso.

- 30 El producto contiene: 27,5% en peso de Na
 10,5% en peso de K
 1,2% en peso de Mg

Ejemplo 2

- 35 Se repitió el procedimiento según el Ejemplo 1 añadiendo 21,3 g de cloruro de potasio sólido y 65 g de cloruro de sodio a la solución de carnalita enfriada. La masa de cristal se procesó luego como se describió anteriormente. La composición de iones metálicos del producto es:

25,6% en peso de Na
 13,1% en peso de K
 1,2% en peso de Mg

40 Ejemplo 3

El ejemplo describe un proceso en el que se prepara una solución de carnalita a una temperatura más alta que en los ejemplos anteriores y en la que se usa sal marina de grano fino en lugar de cloruro sódico puro para introducir la fracción de cloruro sódico.

- 45 Se añadieron 5,22 g (0,07 mol) de cloruro de potasio a 10 ml de agua. La mezcla se calentó cerca del punto de ebullición y se añadieron 14,2 g de cloruro de magnesio hexahidratado a la solución ligeramente turbia formada. La mezcla se calentó bajo agitación continua hasta que se formó una solución.

- 50 La mezcla se dejó enfriar a aproximadamente 50°C , y 15,6 g de cloruro de potasio sólido y, después de aproximadamente 5 minutos, se añadieron 65 g de sal marina de grano fino bajo agitación. La mezcla se homogeneizó y se dejó en reposo durante aproximadamente 16 h en un recipiente cerrado a agitación intermitente. La masa cristalina desecada se secó finalmente a aproximadamente 30°C . El producto era uniforme y esponjoso.

La composición de iones metálicos del producto es:

25,6% en peso de Na

10,9 en peso de K

1,6 en peso de Mg

- 5 En los ejemplos, el resto de la sal consiste en iones cloruro. Como se mencionó anteriormente, debido a las materias primas salinas utilizadas, el producto también puede contener trazas de otros cationes y aniones, pero estos no afectan a la estructura física del producto, que está determinado por el sistema cristalino formado por carnalita y cloruro de sodio.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una sal alimentaria mineral a base de cloruro que contiene sodio, potasio y magnesio, que comprende (a) primero combinar una solución concentrada que contiene carnalita y cloruro de potasio en una cantidad que corresponde al contenido de potasio deseado en el producto final (b) segundo añadir una cantidad de cloruro de sodio en estado sólido a la masa de sal formada para absorber agua, y (c) tercero secar el producto para formar una sal en la que la carnalita y el cloruro de sodio se cristalizan juntos en un cristal que tiene una estructura física homogénea.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la solución de carnalita, a la que se agrega una sal o sales, está sobresaturada o insaturada.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la solución de carnalita contiene una cantidad de cloruro de potasio que excede la equivalencia, y el exceso de cloruro de potasio está total o parcialmente en estado sólido en la solución.
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 3, que comprende además la adición de uno o más adyuvantes que son útiles a la vista del sabor del producto salino.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dichos uno o más adyuvantes se seleccionan del grupo que consiste en cloruro de amonio, especias, plantas molidas finas y/o frutos secos, carbohidratos, proteínas, aminoácidos y ácido glutámico.
6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 5, que comprende además añadir una cantidad de potasio, zinc, fosfatos o elementos traza al producto salino.
7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, que comprende además añadir una cantidad de yodo al producto salino.
8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, en el que se usa sal marina para introducir la fracción de cloruro de sodio.

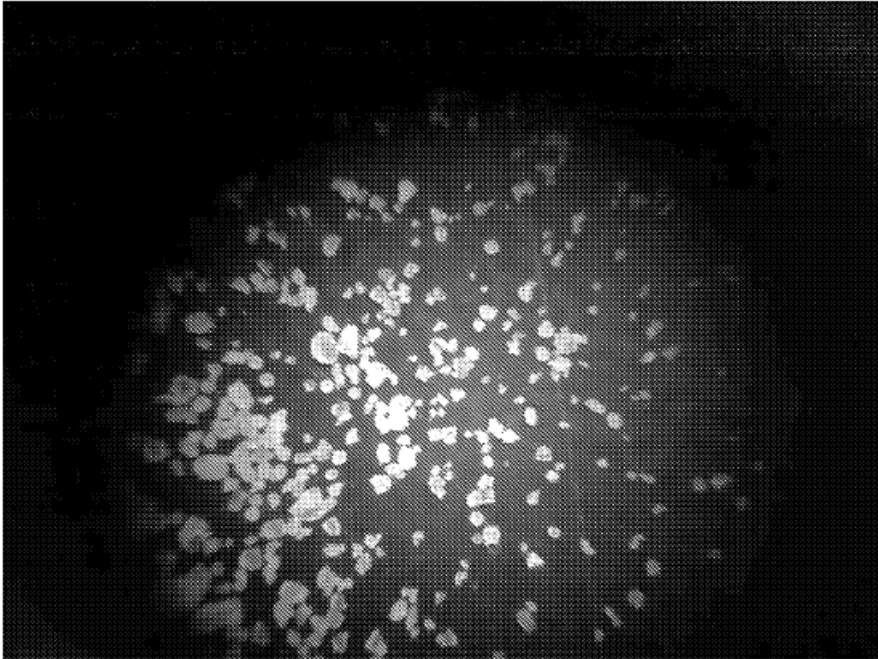


FIG. 1



FIG. 2