

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 936**

51 Int. Cl.:

**C01D 3/26**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2010 PCT/EP2010/057286**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.12.2010 WO10139587**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2010 E 10724030 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 2438011**

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

30 Prioridad:

**02.06.2009 EP 09161722  
02.06.2009 US 183254 P**

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

**22.04.2019**

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.  
(100.0%)  
Velperweg 76  
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 709 936 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 sal no apelmazante, procedimiento de preparación y uso de la misma

La presente invención se refiere a una composición de sal que comprende complejos de hierro de ácido meso-tartárico, a un procedimiento para preparar tal composición de cloruro de sodio (sal), y al uso de tales composiciones de cloruro de sodio.

El cloruro de sodio tiende a formar grandes masas aglomeradas tras la exposición a la humedad, particularmente durante periodos de almacenamiento largos. Estas masas endurecidas se denominan generalmente masas apelmazadas. Con frecuencia se añade un agente no apelmazante a la sal para impedir la formación de masas apelmazadas. Con frecuencia se usa ferrocianuro de sodio o potasio como aditivo no apelmazante. Sin embargo, una desventaja principal de estos compuestos es que contienen nitrógeno. La presencia de nitrógeno en composiciones de sal es sumamente indeseada, ya que cuando se usa la sal en operaciones de electrólisis, se obtendrá  $\text{NCl}_3$  explosivo. Otra desventaja del ferrocianuro usado en el mercado es el hecho de que el hierro introducido por este agente es muy difícil de retirar de la salmuera producida a partir de sal que contiene dicho agente antiapelmazante. Especialmente, si se usa la salmuera en celdas electrolíticas de membrana, el ferrocianuro que se introduce se desintegrará en la celda y el hierro libre precipitará, normalmente en la forma del hidróxido, en y sobre la membrana. Esto conducirá a operaciones de electrólisis de membrana menos eficaces. Además, existe un debate en curso con respecto a lo deseable del ferrocianuro de sodio o potasio en la sal de mesa.

En los últimos años se ha dedicado mucho esfuerzo al desarrollo de agentes de sal no apelmazantes mejorados que sean económicos y seguros para el medio ambiente, y que sean eficaces en cantidades pequeñas. La solicitud de patente internacional WO 00/59828, por ejemplo, describe el uso de un complejo de metal de un compuesto hidroxipolicarboxílico como agente no apelmazante en composiciones de sal. Se encontró que complejos de hierro con estos ácidos hidroxipolicarboxílicos hacen que la sal no sea apelmazante a concentraciones bajas. Se describe que el uso de ácido tartárico tiene ventajas particulares. Además, se describe que el ácido meso-tartárico es el agente antiapelmazante más preferido. Sin embargo, aunque el ácido meso-tartárico puro está disponible en el mercado, los precios son demasiado altos para su aplicación en un aditivo no apelmazante para cloruro de sodio a escala industrial.

La solicitud de patente internacional WO 00/59828 describe que además de un complejo de hierro, titanio y/o cromo de ácido meso-tartárico, también puede usarse como aditivo no apelmazante para cloruro de sodio una mezcla de ácidos hidroxipolicarboxílicos en donde al menos 5% en peso del ácido hidroxipolicarboxílico es ácido meso-tartárico. A este respecto, la solicitud de patente internacional WO 00/59829 describe un método para producir una mezcla de ácido tartárico que incluye ácido meso-tartárico. Menciona que puede prepararse tratando una disolución de ácido tartárico natural o sintético (números de registro CAS 87-69-4 y 147-71-7, respectivamente) con NaOH concentrado a temperaturas superiores a 100°C. Parte del ácido L-, D-, y/o D,L-tartárico se convierte entonces en el ácido meso-tartárico deseado (número de registro CAS 147-73-9). Se encontró que siguiendo este procedimiento, simplemente es posible preparar una mezcla de ácido tartárico, siendo el isómero meso hasta un máximo de 50% en peso.

Los electrodos y membranas de los electrolizadores son extremadamente sensibles a impurezas en la salmuera, particularmente iones metálicos multivalentes tales como hierro. Los metales multivalentes tienden a precipitar en el interior de la membrana, causando un daño irreversible a la membrana. No solo los contaminantes inorgánicos constituyen un problema. También pueden causar problemas los compuestos orgánicos presentes en la salmuera. Cuando se electroliza una disolución de salmuera que contiene contaminantes orgánicos, las especies orgánicas pueden precipitar sobre la superficie, y dentro, de una membrana de celda electrolítica, causando taponamiento. Algunos compuestos orgánicos, tales como ácido tartárico, no dan problemas de precipitados porque se descomponen a  $\text{CO}_2$  inocuo. Sin embargo, este  $\text{CO}_2$  acaba en ciertos productos corriente abajo. Cuando se supera un nivel límite, este  $\text{CO}_2$  da lugar a problemas de pureza. Por tanto, para obtener una vida útil máxima de un separador en una celda electrolítica y para evitar problemas de pureza, la concentración de compuestos orgánicos y cationes metálicos multivalentes tales como hierro debe reducirse hasta un nivel lo más bajo posible en la disolución de salmuera de alimentación.

Con composiciones según el ejemplo 1 de la solicitud de patente internacional WO 00/59828 en donde se usa ácido meso-tartárico en combinación con ácidos hidropolicarboxílicos tales como ácido D,L-tartárico, se introducen cantidades relativamente altas de compuestos orgánicos en la sal. Por otro lado, usar ácido meso-tartárico al 100% disponible en el mercado, incluso cuando se usa en mezcla con ácido D,L-tartárico racémico o ácido L-tartárico, no es económicamente viable debido a su alto precio.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de sal no apelmazante que comprenda un aditivo no apelmazante que sea comercialmente atractivo, fácilmente accesible, y eficaz a una dosificación relativamente baja. Además un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de sal no apelmazante que comprenda un aditivo no apelmazante que pueda usarse en operaciones de electrólisis y de la cual se reduzca cualquier posible efecto adverso sobre la vida útil del diafragma o la membrana en celdas electrolíticas y sobre la pureza de productos corriente abajo.

Sorprendentemente, los autores de la invención han encontrado ahora que el objetivo se ha cumplido preparando una composición de cloruro de sodio que comprende un complejo de hierro de ácido tartárico en donde entre 60 y 80% en peso del ácido tartárico es el isómero meso (que también se denomina aditivo no apelmazante). Preferiblemente, una disolución acuosa al 10% en peso de dicha composición de cloruro de sodio tiene un valor de pH de entre 3 y 12. Lo más preferiblemente, una disolución acuosa al 10% en peso de dicha composición de cloruro de sodio tiene un valor de pH de entre 6 y 11. Se ha encontrado que el aditivo no apelmazante según esta invención tiene una actividad no apelmazante mejorada en comparación con ácido meso-tartárico puro y cualquiera de las mezclas de ácidos hidropolicarboxílicos que comprenden ácido meso-tartárico descritas explícitamente en la solicitud de patente internacional WO 00/59828. Además, cuando se usa la composición de cloruro de sodio no apelmazante según la presente invención en operaciones de electrólisis, se introduce menos hierro en las celdas electrolíticas en comparación con una composición de cloruro de sodio no apelmazante que comprende ferrocianuro convencional como aditivo no apelmazante. En más detalle, el hierro en el ferrocianuro está unido de manera relativamente fuerte, y no será retirado en procedimientos de purificación de salmuera convencionales. Sin embargo, el hierro en el aditivo no apelmazante usado según la presente invención está unido de manera relativamente débil al ácido (meso) tartárico. En las condiciones usadas en procedimientos de purificación de salmuera, el aditivo no apelmazante se disociará y la mayor parte del hierro puede ser retirado, por ejemplo mediante precipitación. Además, dado que la cantidad de compuestos orgánicos en la sal se ha reducido en comparación con los aditivos no apelmazantes de ácido (meso) tartárico conocidos en la técnica, se forma menos CO<sub>2</sub> en operaciones de electrólisis, dando como resultado productos corriente abajo con pureza superior.

Tal como ya se describió anteriormente, la solicitud de patente internacional WO 00/59828 describe en los Ejemplos un método para producir una mezcla de ácido tartárico. Sin embargo, se encontró que con dicho método sólo pueden obtenerse mezclas de ácido tartárico que comprenden hasta un máximo de 50% en peso de ácido meso-tartárico. Sin embargo, hasta ahora no existían procedimientos fáciles y económicamente atractivos para la preparación de mezclas de ácido tartárico que comprendan más de 50% en peso de ácido meso-tartárico.

Existen varias rutas sintéticas estereoselectivas hacia ácido meso-tartárico puro. Sin embargo, se consideran menos atractivas que la ruta de cristalización descrita en esta descripción. Por ejemplo, se encontró que la epoxidación de ácido fumárico con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrado seguido de hidrólisis conducirá a la formación de solo el isómero meso del ácido tartárico, sin el uso de ninguna sal de metal. Sin embargo, las condiciones de procedimiento relativamente duras, la baja conversión y la formación de subproductos hacen que esto no sea una ruta muy atractiva. Además, se ha encontrado que puede convertirse ácido maléico en ácido meso-tartárico en presencia de KMnO<sub>4</sub>. El principal inconveniente de esta ruta es el consumo estequiométrico de KMnO<sub>4</sub> y la necesidad de separar el ácido meso-tartárico de la sal de manganeso de ácido meso-tartárico (para su aplicación como aditivo no apelmazante sobre cloruro de sodio el ácido meso-tartárico tiene que estar prácticamente exento de Mn). En la misma línea, puede usarse complejo de Mn/amina como catalizador o agente oxidante y opcionalmente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para convertir ácido maléico en ácido meso-tartárico, pero con desafíos de purificación del producto similares.

Los autores de la invención han desarrollado ahora un procedimiento novedoso y económicamente atractivo para la preparación de mezclas de ácido tartárico con entre 60 y 80% en peso de ácido meso-tartárico. Dicho procedimiento comprende las siguientes etapas: (i) preparar una mezcla acuosa que comprende entre 35 y 65% en peso, y preferiblemente entre 40 y 60% en peso, de una sal de dimetal alcalino de ácido L-tartárico, una sal de dimetal alcalino de ácido D-tartárico, una mezcla de sales de dimetal alcalino de ácido L-tartárico, ácido D-tartárico y opcionalmente ácido meso-tartárico, y entre 2 y 15% en peso, y preferiblemente entre 4 y 10% en peso, de un metal alcalino o hidróxido de metal alcalino, y (ii) agitar y calentar la mezcla hasta una temperatura de entre 100°C y su punto de ebullición hasta que entre 60 y 80% en peso de ácido tartárico se ha convertido en ácido meso-tartárico.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de la composición de cloruro no apelmazante según la presente invención. Este procedimiento comprende las etapas de pulverizar una disolución de tratamiento acuosa que comprende un complejo de hierro de ácido tartárico, siendo entre 60 y 80% en peso de dicho ácido tartárico ácido meso-tartárico, y que tiene un pH de entre 3 y 5, y preferiblemente que tiene un pH de entre 4 y 4,5, sobre una composición de cloruro de sodio.

Dicha disolución de tratamiento acuosa puede obtenerse preferiblemente mediante (i) preparar una mezcla acuosa que comprende entre 35 y 65% en peso, y preferiblemente entre 40 y 60% en peso, de una sal de dimetal alcalino de ácido L-tartárico, una sal de dimetal alcalino de ácido D-tartárico, una mezcla de sales de dimetal alcalino de ácido L-tartárico, ácido D-tartárico y opcionalmente ácido meso-tartárico, y entre 2 y 15% en peso, preferiblemente entre 4 y 10% en peso, de un metal alcalino o hidróxido de metal alcalino, (ii) agitar y calentar la mezcla acuosa hasta una temperatura de entre 100°C y su punto de ebullición hasta que entre 60 y 80% en peso de ácido tartárico se ha convertido en ácido meso-tartárico, (iii) enfriar la mezcla obtenida, (iv) opcionalmente ajustar el pH a un pH de entre 5 y 9, (v) agitar y mezclar la mezcla obtenida con una sal de hierro(II) y/o hierro(III), (vi) y si el pH está fuera del intervalo de entre 3 y 5, ajustar el pH a un pH de entre 3 y 5.

Se encontró que con el procedimiento según la presente invención, o bien desde el comienzo del procedimiento (es decir en la etapa (i)) o bien durante la etapa (ii), se superará el límite de solubilidad del ácido meso-tartárico, lo que dará como resultado que precipite ácido meso-tartárico de la mezcla de reacción. Por consiguiente, la expresión

“mezcla acuosa”, tal como se usa a lo largo de toda la descripción, se usa en relación con disoluciones acuosas transparentes, pero también en relación con suspensiones a base de agua.

Preferiblemente, se usa una disolución acuosa de las sales de hierro(II) y/o hierro(III) en la etapa (v), aunque también es posible añadir dicha(s) sal(es) de hierro en forma sólida.

- 5 En la etapa (iii), la mezcla se enfría preferiblemente hasta una temperatura de 90°C o inferior, y más preferiblemente hasta una temperatura de 70°C o inferior. En una realización preferida, se añade agua a la mezcla obtenida en la etapa (ii) (normalmente una pequeña cantidad), por ejemplo durante la etapa (iii). En la etapa (vi), también es posible añadir agua, con el fin de 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).

El metal alcalino en las sales de dimetal alcalino de los ácidos tartáricos usadas en este procedimiento como material de partida comprende preferiblemente sodio. El metal alcalino o hidróxido de metal alcalino usado en este procedimiento comprende preferiblemente hidróxido de sodio.

- 15 La sal de disodio de ácido L(+)-tartárico, también denominada L-tartrato de bisodio, está disponible en el mercado, por ejemplo de Sigma-Aldrich (número CAS 6106-24-7). Se indica que en vez de usar sal de disodio de ácido L(+)-tartárico, también es posible usar ácido L(+)-tartárico (disponible en el mercado por ejemplo de Sigma-Aldrich, número CAS 87-69-4) y preparar la sal de disodio de ácido L(+)-tartárico *in situ*, mediante adición de NaOH adicional. Lo mismo es cierto para el otro posible material de partida, sal de disodio de ácido D,L-tartárico: puede adquirirse por ejemplo de Sigma-Aldrich o producirse *in situ* a partir ácido D,L-tartárico (número CAS 133-37-9) o sal de monosodio de ácido DL-tartárico y NaOH. De hecho, para este procedimiento puede usarse cualquier fuente de ácido tartárico, que contenga D, L, meso en cualquier proporción y en forma ácida o de sal. También puede usarse ácido D-tartárico como material de partida, pero esto es menos preferido porque es relativamente caro. Se prefiere el uso de sal de disodio de ácido L-tartárico (o bien producida *in situ* mediante adición de NaOH o bien usada como tal) porque estos materiales de partida son relativamente económicos y el procedimiento para preparar una composición con entre 60 y 80% en peso de ácido meso-tartárico es más rápido 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 meso-tartárico.

El procedimiento se lleva a cabo preferiblemente a presión atmosférica. Sin embargo, también es posible realizar el procedimiento a presión elevada, por ejemplo 200-300 kPa (2-3 bares), pero esto es menos preferido.

- 30 Se indica que el periodo de tiempo durante el que se necesita agitar y calentar la mezcla (es decir la etapa (ii) del procedimiento de preparación) para obtener la cantidad deseada de ácido meso-tartárico depende de la concentración de ácido tartárico en la mezcla acuosa, la cantidad de álcali o hidróxido de metal alcalino presente, la temperatura y la presión. Sin embargo, normalmente en la etapa (ii) se agita y se calienta la mezcla durante entre 3 y 200 horas, si el procedimiento se realiza a presión atmosférica.

- 35 La cantidad de ácido meso-tartárico en la mezcla en la etapa (ii) puede determinarse mediante métodos convencionales, tales como mediante RMN de <sup>1</sup>H (por ejemplo en disolución de D<sub>2</sub>O/KOH usando ácido metanosulfónico como patrón interno). El espectro de RMN del ácido meso-tartárico es ligeramente diferente del espectro de RMN del ácido DL-tartárico. Se usa RMN para determinar la relación de ácido meso-tartárico:ácido D,L-tartárico en una muestra de reacción u opcionalmente para cuantificar la concentración de isómero DL o meso usando un patrón interno o externo. Los ácidos D- y L-tartáricos no pueden distinguirse directamente mediante RMN. Para determinar las concentraciones de ácido D-, L- y meso-tartárico, la HPLC quiral es un método adecuado.

- 45 Tal como reconocerá el experto en la técnica, dependiendo del valor de pH, el ácido tartárico está presente en una disolución acuosa en forma de ácido carboxílico o en forma de una sal (bitartrato o tartrato). Por ejemplo, está presente como la sal de disodio si está presente hidróxido de sodio en una cantidad suficientemente alta. Por motivos de conveniencia, la expresión “ácido tartárico” se usa a lo largo de toda la descripción para la forma ácida, así como para las formas de tartrato y bitartrato.

Tal como se mencionó anteriormente, el aditivo no apelmazante según la presente invención comprende un complejo de hierro de ácido tartárico en donde entre 60 y 80% en peso del ácido tartárico es ácido meso-tartárico. En ese caso, la actividad no apelmazante del aditivo no apelmazante es muy buena, mientras que se introduce tan poco hierro y compuestos orgánicos como es posible en la composición de cloruro de sodio.

- 50 Aparte de en los ejemplos de operación, o donde se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etcétera, usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones deben entenderse como que están modificados en todos los casos por el término “aproximadamente”.

- 55 Se pretende que la expresión “composición de cloruro de sodio”, tal como se usa a lo largo de toda la descripción, denomine todas las composiciones de las cuales más que 75% en peso consiste en NaCl. Preferiblemente, tal sal contiene más que 90% en peso de NaCl. Más preferiblemente, la sal contiene más que 92% de NaCl, mientras que una sal de más que 95% en peso de NaCl es lo más preferido. Normalmente, la sal contendrá aproximadamente 2-

3% agua. La sal puede ser sal de roca, sal gorda, sal obtenida mediante evaporación de vapor de agua a partir de salmuera, y similares.

5 Mediante la expresión "composición de cloruro de sodio no apelmazante" quiere decirse una composición que comprende el aditivo no apelmazante según la invención en una cantidad tal que la energía de apelmazamiento de dicha composición es igual o más baja que 90% de la energía de apelmazamiento de la composición de cloruro de sodio correspondiente que no comprende dicho aditivo no apelmazante.

Pueden usarse fuentes de hierro tanto di- como trivalente (sales ferro- y férr-, respectivamente) para preparar el aditivo no apelmazante según la presente invención. Sin embargo, el uso de una fuente de hierro(III) es lo más preferido. Preferiblemente es  $\text{FeCl}_3$  o  $\text{FeCl}(\text{SO}_4)$ .  $\text{FeCl}_3$  es lo 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 dividida entre la cantidad molar total de ácido tartárico) está preferiblemente entre 0,1 y 2, más preferiblemente entre 0,3 y 1. Los complejos de hierro de ácido tartárico se usan preferiblemente en una cantidad tal que la composición de cloruro de sodio no apelmazante comprende una concentración de al menos 1 ppm, y preferiblemente al menos 1,5 ppm, del aditivo no apelmazante, en base al hierro. Preferiblemente, no está presente más que 200 ppm, en base al hierro, del aditivo no apelmazante en la composición de cloruro de sodio no apelmazante. Para operaciones de electrólisis, preferiblemente no está presente más que 5 ppm, y lo más preferiblemente no más que 3 ppm, en base al hierro, del aditivo no apelmazante en la composición de cloruro de sodio no apelmazante.

20 El pH de la composición de cloruro de sodio no apelmazante se mide preparando una disolución acuosa que comprende 10% en peso de la composición de cloruro de sodio mediante un método de determinación del pH convencional, tal como usando un medidor de pH. El pH de la composición de cloruro de sodio puede ajustarse, si se desea, mediante cualquier ácido o base convencional. Los ácidos adecuados incluyen ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico y ácido oxálico. Las bases adecuadas incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio y carbonato de potasio. El ácido o la base pueden añadirse a la composición de cloruro de sodio por separado o junto con el aditivo no apelmazante. Para que la composición final esté exenta de nitrógeno, el ácido y la base se seleccionan preferiblemente de productos exentos de nitrógeno. Por consiguiente, preferiblemente se usa HCl si debe añadirse un ácido y preferiblemente se añade NaOH si se añade una base.

30 El pH de una composición de cloruro de sodio puede ajustarse al nivel deseado, antes de la adición del aditivo no apelmazante según la presente invención. La manera de introducir el ácido o la base depende del contenido de agua deseado de la sal resultante y el contenido de agua de la sal que va a tratarse. Normalmente, se pulveriza una disolución concentrada del ácido o la base sobre la sal.

35 Tal como se mencionó anteriormente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de dicha composición de cloruro de sodio no apelmazante que comprende las etapas de pulverizar una disolución acuosa que comprende un complejo de hierro de ácido tartárico, siendo entre 60 y 80% en peso de dicho ácido tartárico ácido meso-tartárico, y que tiene un pH de entre 3 y 5, preferiblemente entre 4 y 4,5, sobre una composición de cloruro de sodio.

40 El complejo de hierro de ácido tartárico, siendo entre 60 y 80% en peso del ácido tartárico ácido meso-tartárico, puede introducirse o formarse en y sobre la composición de cloruro de sodio de diversas maneras convencionales. Sin embargo, una manera preferida es disolver la fuente de hierro, el ácido tartárico, y opcionalmente componentes adicionales tales como cloruro de sodio y/o agentes de control del pH, en agua y pulverizar dicha disolución sobre una composición de cloruro de sodio.

45 En más detalle, se prepara tal como se describió anteriormente una disolución acuosa que comprende la fuente de hierro y ácido tartárico, siendo 60 a 80% en peso del mismo ácido meso-tartárico y opcionalmente cloruro de sodio. Opcionalmente el pH de dicha disolución acuosa se ajusta y/o se tampona mediante adición de un ácido tal como HCl, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido sulfúrico, o una combinación de los mismos. La concentración de cloruro de sodio puede variar de 0% en peso a saturada. Dicha disolución acuosa se denomina en lo sucesivo en el presente documento disolución de tratamiento.

50 La disolución de tratamiento comprende preferiblemente entre 0,5 y 25% en peso de ácido tartárico, siendo 60 a 80% en peso del mismo ácido meso-tartárico. Está preferiblemente presente una fuente de hierro 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 0,3 y 1.

55 Esta disolución se pulveriza preferiblemente sobre la composición de cloruro de sodio 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 dicha composición de cloruro de sodio no apelmazante. Preferiblemente, se pulveriza sobre la composición de cloruro de sodio en una cantidad tal que no se introducen más que 200 ppm de hierro en dicha composición de cloruro de sodio no apelmazante. Si la composición de sal no apelmazante es para ser usada en operaciones de electrólisis, preferiblemente, no se introducen más que 5 ppm, y lo más preferiblemente no más que 3 ppm, en dicha composición de cloruro de sodio no apelmazante.

La composición de cloruro de sodio según la presente invención puede usarse como sal para piensos, alimentos, productos farmacéuticos, al por menor e industrial. También puede usarse como sal para carreteras, o puede usarse en operaciones de electrólisis. Preferiblemente, se usa en una operación de electrólisis en membrana.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

## 5 Ejemplos

La sal aplicada en los Ejemplos es Sanal SQ (AkzoNobel). El pH de la composición de cloruro de sodio se mide a 21°C de una manera convencional tras disolver 10 g de la composición de cloruro de sodio en 90 g de agua.

La adherencia de agua en la sal se determina mediante una medida de la pérdida de peso tras un secado durante 4 días a 35°C y 40% de humedad relativa o bien durante 2 horas a 120°C.

10 El apelmazamiento se mide por triplicado en un Analizador de Flujo de Polvo o, para abreviar, reómetro (tipo TA-XT21, Stable Micro Systems). Se llenan los recipientes con una muestra de ~50 g de sal y se acondicionan previamente comprimiendo con un peso de 1 kg y purgando con aire seco durante 2 horas. Después de eso, se introduce una cuchilla móvil de tipo tornillo en la sal. El reómetro mide continuamente la fuerza y el par de torsión impuesto sobre la sal por la cuchilla móvil. Cuando se traza la fuerza frente a la profundidad de desplazamiento en el producto, la integral debajo de la curva es igual a la cantidad de energía consumida. El valor CE4 es la energía de apelmazamiento en N.mm medida a lo largo de un intervalo diferenciado de 4 mm de altura de lecho tras un desplazamiento de la cuchilla de aproximadamente 4 mm. Cuanto mayor es la energía de apelmazamiento, mayor apelmazamiento hay (por tanto cuanto menor es la energía de apelmazamiento, mejor). Se estima que la precisión de este método es de 2s = 35%. Para eliminar otras influencias tales como humedad del aire sobre los resultados, se recomienda centrarse en tendencias dentro de la misma serie de mediciones, según se expresa por una energía de apelmazamiento relativa.

Prueba normalizada para la determinación del efecto de aditivo no apelmazante sobre la energía de apelmazamiento relativa

25 Se pesó sal Sanal SQ a  $49 \pm 0,5$  g con la adición de 1 g de agua, alcanzando por tanto 2% en peso de agua en la sal. Entonces se añadió la cantidad deseada de agente antiapelmazante. Se mezcló bien la sal con agente antiapelmazante amasando manualmente la sal en una pequeña bolsa de plástico durante aproximadamente 5 minutos. Se comprimió la muestra con un peso de 1 kg en el reómetro y se liberó. Se purgó la muestra con aire seco que se introdujo a través del fondo (90 l/h) durante al menos 2 horas. Se midió la cantidad de agua evaporada mediante pesado. Se midió la energía de apelmazamiento en N.mm mediante el reómetro.

30 Ejemplo Comparativo A – Energía de apelmazamiento de aditivo no apelmazante convencional

Se añadió una cantidad conocida de disolución concentrada de ferrocianuro de sodio ( $\text{Na}_4\text{Fe(II)(CN)}_6$ ), el agente antiapelmazante convencional, a la sal Sanal SQ tal como se describió anteriormente, dando como resultado 2,5 ppm de ferrocianuro, es decir 0,7 ppm de Fe(II), en la sal. Se midió una energía de apelmazamiento de 29 N.mm. Se obtuvo ferrocianuro de sodio de Sigma.

35 Ejemplo 1 y Ejemplos Comparativos B y C – Efecto de aditivos no apelmazantes sobre la energía de apelmazamiento relativa

40 Para ensayar el rendimiento no apelmazante de un aditivo no apelmazante según la presente invención, se midió la energía de apelmazamiento usando la prueba normalizada descrita anteriormente. Tal como se explicó, cuanto menor es la energía de apelmazamiento, mejor funciona el agente antiapelmazante. En cada uno de los experimentos se aplicaron 3 ppm de Fe(III), añadido como  $\text{FeCl}_3$ , sobre cloruro de sodio, pero las cantidades y relación isomérica de ácidos tartáricos (TA) difirieron (véase la tabla 1). Una cantidad de TA mayor significa una mayor cantidad de compuestos orgánicos aplicados sobre la sal ("carga de compuestos orgánicos"). Se compararon los resultados con el rendimiento del agente antiapelmazante convencional a un nivel de dosificación convencional (2,5 ppm de ferrocianuro) (= 100% energía de apelmazamiento relativa), véase el Ejemplo Comparativo A.

45 Tabla 1: Efecto del aditivo no apelmazante sobre la energía de apelmazamiento relativa (cuanto más pequeña, mejor). Fe(III) = 3 ppm

Ejemplo	Relación molar Fe:TA total	Relación molar Fe:mTA	% de meso de TA total	Carga de compuestos orgánicos relativa (%)	Energía de apelmazamiento relativa (%)
<b>B</b>	1:3	1:1	33	200	55
<b>1</b>	1:1,5	1:1	65	100	54
<b>C</b>	1:1,5	1:1,5	100	100	97
<b>A</b>	ferrocianuro	(2,5 ppm)			100

5 Queda claro que el aditivo no apelmazante según la presente invención en donde 65% en peso de ácido tartárico es el isómero meso, da los mejores resultados (Ejemplo 1). Con el agente no apelmazante según la presente invención se mide una energía de apelmazamiento mucho menor que con ferrocianuro convencional (Ejemplo Comparativo A).

10 Con el aditivo no apelmazante según el Ejemplo Comparativo C, es decir, la misma cantidad de ácido tartárico, pero que consiste en este caso en el 100% en peso del isómero meso, la energía de apelmazamiento es aproximadamente el doble que con el aditivo no apelmazante del Ejemplo 1. Con el aditivo no apelmazante según el Ejemplo Comparativo B, en el que 33% en peso de la cantidad total de ácido tartárico es el isómero meso, se encontró que se necesita el doble de la cantidad de TA para alcanzar la misma energía de apelmazamiento baja que la obtenida para el ejemplo 1.

Ejemplos 2 y 3 y Ejemplos Comparativos D y E: efecto de la relación de DL/meso en aditivos no apelmazantes

15 Se demostró adicionalmente la composición óptima del aditivo no apelmazante midiendo la energía de apelmazamiento en cuatro muestras de sal preparadas según el método convencional descrito anteriormente. En cada muestra Fe(III) = 2 ppm y la relación molar Fe:TA = 1:1,5 (refiriéndose TA a TA total). La cantidad de aditivo fue la misma para las cuatro muestras; sin embargo, la relación ácido meso-tartárico:ácido D,L-tartárico difirió. Se obtuvieron los siguientes valores de energía de apelmazamiento relativa, seleccionándose el ejemplo 3 como el 100% de energía de apelmazamiento relativa.

20 Tabla 2: efecto de la relación de ácido meso-tartárico:ácido DL-tartárico (meso:DL) en TA sobre la energía de apelmazamiento relativa (cuanto menor es el número, mejor);

Fe(III) = 2 ppm, contenido en agua = 2% en peso, Fe:TA total = 1: 1,5			
Ejemplo	Relación meso:DL	Fe:mTA	Energía de apelmazamiento relativa (%)
<b>D</b>	33:67	1:0,5	195
<b>2</b>	67:33	1:1	111
<b>3</b>	80:20	1:1,2	100
<b>E</b>	100:0	1:1,5	129

25 El aditivo no apelmazante según la presente invención en donde 80% en peso de ácido tartárico es el isómero meso, da el mejor resultado (Ejemplo 3). Con el aditivo no apelmazante según el Ejemplo Comparativo D, en donde 33% en peso de ácido tartárico es el isómero meso, la energía de apelmazamiento es aproximadamente el doble que la del aditivo no apelmazante del Ejemplo 3. Con el aditivo no apelmazante según el Ejemplo Comparativo E, que consiste en 100% en peso del isómero meso, la energía de apelmazamiento es superior a las obtenidas para los Ejemplos 2 y 3.

Ejemplo 4 – Preparación de un aditivo no apelmazante según la presente invención

Ejemplo 4a: Preparación de un aditivo no apelmazante mediante ácido L-tartárico

30 En un recipiente con camisa calentado con vapor de 200 litros se mezclaron 156,6 kg de disolución al 50% en peso de hidróxido de sodio (en agua) (de Sigma, concentración de NaOH analizada 49,6% en peso) con 18,4 kg de agua desmineralizada y 106,1 kg de ácido L-tartárico (de Caviro Distillerie, Italia). Tuvo lugar la neutralización para

5 proporcionar una disolución que contenía 48,7% en peso de sal de disodio L-tartárica, 7,5% en peso de NaOH libre y 43,7% en peso de agua. Se sometió la mezcla a ebullición a presión atmosférica a reflujo total y con agitación durante 24 horas en total. Durante este periodo se tomaron muestras y se determinó la conversión de L-tartrato en mesotartrato mediante RMN de <sup>1</sup>H. Pueden encontrarse los resultados en la Tabla 3. Durante la síntesis parte del mesotartrato reaccionó adicionalmente para dar D-tartrato.

Tabla 3: Conversión relativa en el tiempo según el ejemplo 4a.

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

Tras aproximadamente 4,0-4,5 horas de ebullición, la mezcla se volvió turbia y se precipitaron sólidos de la disolución. Durante el resto del experimento aumentó la densidad de la suspensión.

10 Mediante HPLC quiral se determinaron las cantidades absolutas de ácido D-, L- y meso-tartárico (columna usada: Chirex 3126 (D)-penicilamina (intercambio de ligando)) (véase la Tabla 4).

Condiciones de HPLC:

Precolumna : ninguna

Columna analítica : Chirex 3126 (D) 50 x 4,6 mm DI; d<sub>p</sub> = 5 μm

15 Fase móvil : Mezcla de 90% de eluyente A, 10% de eluyente B. Filtrado y desgasificado

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 : Isocrático

20 Velocidad de flujo : 2,0 ml/min

Temperatura : 50°C

Volumen de inyección : 2 μl

Detección : UV a 280 nm

Tabla 4: Concentraciones absolutas y conversión relativa en el tiempo según el Ejemplo 4a.

Tiempo [horas]	Expresado como forma de sal de sodio			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 RMN de  $^1\text{H}$ .

5 Se preparó una disolución de tratamiento no apelmazante adecuada para pulverizarse sobre una composición de cloruro de sodio con el fin de hacer que no fuera apelmazante tal como sigue:

10 A 40,126 kg del producto de reacción del Ejemplo 4a, se añadieron 15,241 kg de agua desmineralizada y 3,00 kg de ácido L-tartárico para obtener una disolución transparente 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 al 40% en peso de  $\text{FeCl}_3$  en agua. Usando 16,6 g de una disolución al 50% en peso de hidróxido de sodio en agua, se ajustó el pH a 4,35. Finalmente, se añadieron 1.163,6 g de agua desmineralizada para obtener la concentración de hierro final deseada.

15 Esta disolución de tratamiento no apelmazante resultante consistía en 0,56% en peso de Fe(III), 1,55% en peso de ácido meso-tartárico y 0,79% en peso de ácido D,L-tartárico. Cuando se pulverizó sobre una composición de cloruro de sodio en una cantidad de 0,5 litros por tonelada de la composición de cloruro de sodio, había 3 ppm de hierro y 12 ppm de ácido tartárico presentes en la composición de cloruro de sodio no apelmazante resultante.

Ejemplo Comparativo 4b: Preparación de un aditivo no apelmazante mediante ácido DL-tartárico

20 En un recipiente con camisa calentado con vapor de 30 litros se mezclaron 15,41 kg de disolución al 50% en peso de hidróxido de sodio (en agua) (de Sigma) con 1,815 kg de agua desmineralizada y 10,592 kg de ácido DL-tartárico racémico (de Jinzhan, Ninghai organic chemical factory, China). Se sometió la mezcla a ebullición 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 en ácido meso-tartárico mediante RMN de  $^1\text{H}$  (véase la tabla 5).

Tabla 5: Conversión relativa en el tiempo según el Ejemplo 4b.

Tiempo	Meso	DL
[horas]	[% en peso de TA total]	[% 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

Había sólidos presentes durante todo el experimento.

- 5 Mediante HPLC quirál se determinaron las cantidades absolutas de ácido meso-tartárico y ácido DL-tartárico. (Columna usad: Chirex 3126 (D)-penicilamina (intercambio de ligando)) (véase la tabla 6).

Tabla 6: Concentraciones absolutas y conversión relativa en el tiempo según el Ejemplo 4b.

Tiempo [horas]	Expresado como forma de sodio			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 observarse que ambos materiales de partida (Ejemplos 4a y 4b) conducen al mismo producto final, una mezcla de ácido tartárico que contiene principalmente ácido meso-tartárico y algo de D y L, aproximándose la relación de D:L a 50:50 a lo largo del tiempo (el equilibrio termodinámico). El ácido L-tartárico como material de partida proporciona una conversión más rápida. Otros parámetros de procedimiento tales como la concentración de NaOH también influyen sobre la tasa de conversión.

Se realizó un tratamiento final mediante el mismo método que el descrito en el Ejemplo 4a.

Ejemplo Comparativo F: Efecto de un contenido en NaOH superior y un contenido en tartrato de sodio inferior

- 15 Ejemplo F (i): ácido L-tartárico como material de partida

5 En un recipiente de 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. Tras mezclarse, se obtuvo una mezcla que comprendía 11,2% en peso de L-tartrato de disodio, 22,5% en peso de NaOH, y 66,3% en peso de agua. Se calentó la mezcla y se mantuvo en condiciones de ebullición atmosférica a reflujo durante 26 horas ( $T_{\text{ebullición}} \sim 110^{\circ}\text{C}$ ), con agitación continua. Se obtuvo una disolución transparente. A intervalos regulares, se tomó una muestra del líquido y se analizó mediante RMN de  $^1\text{H}$  para determinar el contenido en ácido meso-tartárico, ácido D,L-tartárico y acetato (no puede hacerse una distinción entre el enantiómero D y L mediante RMN de  $^1\text{H}$ ).

10 El análisis de RMN de  $^1\text{H}$  mostró que el ácido L-tartárico se convierte en 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 la Tabla 7). Después de ese punto, la ebullición prolongada no da como resultado un aumento de la conversión en mesotartrato. Sin embargo, la cantidad de subproducto acetato aumentó con el tiempo hasta aproximadamente 1% en peso.

Tras aproximadamente 6 horas de ebullición apareció una pequeña cantidad de sólidos. Análisis de RMN de  $^1\text{H}$  e IR mostraron que este sólido era principalmente oxalato de sodio, un producto de degradación del ácido tartárico.

15 Tabla 7: Conversión relativa en el tiempo según el ejemplo F(i).

tiempo de ebullición (h)	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 F (ii): una mezcla de mesotartrato y DL-tartrato como material de partida

20 Se prepararon 1.470 g de una mezcla que contenía 11,4% en peso de tartrato de disodio, (de los cuales 78% en peso era mesotartrato y 22% en peso era D,L-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 4a. Esto significa que la mezcla de partida es similar en todos los aspectos a la mezcla de partida del Ejemplo F(i), excepto por la relación de meso:DL del tartrato de disodio. Se calentó la mezcla y se mantuvo en condiciones de ebullición atmosférica a reflujo durante 26 horas ( $T_{\text{ebullición}} \sim 110^{\circ}\text{C}$ ), con agitación continua. Se obtuvo una disolución transparente. A intervalos regulares, se tomó una muestra del líquido y se analizó mediante RMN de  $^1\text{H}$  para determinar el contenido en ácido meso-tartárico, ácido DL-tartárico y acetato (no puede hacerse una distinción entre el enantiómero D y L mediante RMN).

25 El análisis de RMN de  $^1\text{H}$  mostró que el ácido meso-tartárico se convierte en ácido D,L-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 la Tabla 8). Tras aproximadamente 22 horas de ebullición se alcanza un equilibrio. Sin embargo, la cantidad de subproducto acetato aumentó con el tiempo hasta aproximadamente 1% en peso.

30 Tras aproximadamente 6 horas de ebullición, apareció una pequeña cantidad de sólidos. Análisis de RMN de  $^1\text{H}$  e IR mostraron que este sólido era principalmente oxalato de sodio, un producto de degradación de ácido tartárico.

Tabla 8: Conversión relativa en el tiempo según el ejemplo F(ii).

tiempo de ebullición (h)	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

Para ilustración adicional, se muestra el progreso de ambos experimentos en la Figura 1. Los resultados del Ejemplo F(i) se indican con líneas continuas (representando  $\text{—}\diamond\text{—}$  la cantidad de ácido meso-tartárico, y representando  $\text{—}\blacksquare\text{—}$  las cantidades combinadas de ácido D y L-tartárico). Los resultados del Ejemplo F(ii) se indican con líneas discontinuas (representando  $\text{- -}\diamond\text{- -}$  la cantidad de ácido meso-tartárico, y representando  $\text{- -}\blacksquare\text{- -}$  las cantidades combinadas de ácido D y L-tartárico).

5

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

Ejemplo comparativo G: Efecto de un contenido inferior en tartrato de sodio

Ejemplo G(i): ácido L-tartárico como material de partida

10 En un experimento similar al Ejemplo F(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. Tras mezclarse, se neutralizó el ácido, conduciendo a una mezcla que contenía 18,4% en peso de L-tartrato de disodio, 7,5% en peso de NaOH, y 74,1% en peso de agua. Se calentó la mezcla y se mantuvo en condiciones de ebullición atmosférica a reflujo durante 46 horas ( $T_{\text{ebullición}} \sim 110^{\circ}\text{C}$ ), con agitación continua. Se obtuvo una disolución transparente. A intervalos regulares, se tomó una muestra del líquido y se analizó mediante RMN de  $^1\text{H}$  para determinar el contenido en ácido meso-tartárico, ácido DL-tartárico y acetato (no puede realizarse una distinción entre enantiómero D y L mediante RMN).

15

20 El análisis de RMN de  $^1\text{H}$  mostró que el ácido L-tartárico se convierte en ácido meso-tartárico hasta que se obtiene un nivel de aproximadamente 35% en peso meso (en base a la cantidad total de ácido tartárico) (véase la Tabla 9). Tras aproximadamente 25 horas de ebullición, ya no se observa ningún aumento en la conversión hacia ácido meso-tartárico. La cantidad de subproducto acetato aumentó con el tiempo hasta aproximadamente 0,2% en peso.

Tabla 9: Conversión relativa en el tiempo según el Ejemplo G(i).

tiempo de ebullición (h)	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 G(ii): Una mezcla de mesotartrato y DL-tartrato como material de partida

25 Se prepararon 6,30 kg de una mezcla que contenía 18,6% en peso de tartrato de disodio (de los cuales 78% era mesotartrato y 22% era 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 una disolución de NaOH (50% de NaOH en 50% de agua), agua y una mezcla de reacción preparada según el procedimiento en el Ejemplo 4a. La mezcla de partida es similar en todos los aspectos a la mezcla de partida del Ejemplo G(i) excepto por la relación de isómero meso/DL en el ácido tartárico. Se calentó la mezcla y se mantuvo en condiciones de ebullición atmosférica a reflujo durante 53 horas ( $T_{\text{ebullición}} \sim 110^{\circ}\text{C}$ ), con agitación continua. Se obtuvo una disolución transparente. A intervalos regulares, se tomó una muestra del líquido y se analizó mediante RMN de  $^1\text{H}$  para determinar el contenido en ácido meso-tartárico, ácido DL-tartárico y acetato (no puede hacerse una distinción entre el enantiómero D y L mediante RMN).

30

El análisis de RMN de  $^1\text{H}$  mostró que el ácido meso-tartárico se convierte en 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 10). Tras aproximadamente 31 horas, se alcanza un equilibrio. Sin embargo, la cantidad de subproducto acetato aumentó con el tiempo hasta aproximadamente 0,4% en peso tras 46 h.

Tabla 10: Conversión relativa en el tiempo según el ejemplo G(ii).

tiempo de ebullición (h)	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

5 Para ilustración adicional, los experimentos de los Ejemplos G(i) y G(ii) se muestran en la Figura 2. Los resultados del Ejemplo G(i) se indican con líneas continuas (representando —◇— la cantidad de ácido meso-tartárico, y representando —■— las cantidades combinadas de ácido D y L-tartárico). Los resultados del Ejemplo G(ii) se indican con líneas discontinuas (representando - - ◇ - - la cantidad de ácido meso-tartárico, y representando - - ■ - - las cantidades combinadas de ácido D y L-tartárico).

10 A este contenido de NaOH inferior, el equilibrio se encuentra 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 inferior que en el Ejemplo F. La reacción es más lenta.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de cloruro de sodio que comprende un complejo de hierro de ácido tartárico, en donde entre 60% y 80% en peso del ácido tartárico es ácido meso-tartárico.
- 5 2. Una composición de cloruro de sodio según la reivindicación 1, caracterizada por que un 10% en peso de disolución acuosa de la misma tiene un valor de pH de entre 3 y 12, preferiblemente de entre 6 y 11.
3. Una composición de cloruro de sodio según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el hierro es hierro(III).
4. Una composición de cloruro de sodio según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la relación molar entre hierro y ácido tartárico está entre 0,1 y 2.
- 10 5. Una composición de cloruro de sodio según la reivindicación 4, en donde el complejo de hierro de ácido tartárico está presente en la composición de cloruro de sodio no apelmazante en una concentración de entre 1 ppm y 200 ppm, en base al hierro.
6. Un procedimiento para la preparación de una composición de cloruro de sodio según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende las etapas de pulverizar una disolución de tratamiento acuosa que comprende un complejo de hierro de ácido tartárico, siendo entre 60 y 80% en peso de dicho ácido tartárico ácido meso-tartárico, y que tiene un pH de entre 3 y 5, preferiblemente entre 4 y 4,5, sobre una composición de cloruro de sodio.
- 15 7. Un procedimiento para la preparación de una composición de cloruro de sodio según la reivindicación 6, en donde la disolución de tratamiento acuosa que comprende el complejo de hierro de ácido tartárico, siendo entre 60 y 80% en peso de dicho ácido tartárico ácido meso-tartárico, se puede obtener por
  - (i) preparar una mezcla acuosa que comprende entre 35 y 65% en peso de
    - una sal de dimetal alcalino de ácido L-tartárico;
    - una sal de dimetal alcalino de ácido D-tartárico;
    - una mezcla de sales de dimetal alcalino de ácido L-tartárico y ácido D-tartárico; o
    - 25 – una mezcla de sales de dimetal alcalino de ácido L-tartárico, ácido D-tartárico y ácido meso-tartárico,
 y
    - entre 2 y 15% en peso de un metal alcalino o hidróxido de metal alcalino,
  - (ii) agitar y calentar la mezcla acuosa hasta una temperatura de entre 100°C y su punto de ebullición durante entre 3 y 200 horas, si el procedimiento se realiza a presión atmosférica, hasta que entre 60 y 80% en peso de ácido tartárico se ha convertido en ácido meso-tartárico,
  - 30 (iii) enfriar y opcionalmente añadir agua,
  - (iv) opcionalmente ajustar el pH a un pH de entre 5 y 9,
  - (v) agitar y mezclar la mezcla obtenida con una sal de hierro(II) y/o hierro(III),
  - (vi) y si el pH está fuera del intervalo de entre 3 y 5, ajustar el pH a un pH de entre 3 y 5.
- 35 8. Un procedimiento para la preparación de una composición de cloruro de sodio según la reivindicación 6 o 7, en donde el pH se ajusta mediante la adición de un ácido seleccionado del grupo que consiste en HCl, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido sulfúrico o cualquier combinación de los mismos.
9. Un procedimiento para la preparación de una composición de cloruro de sodio según una cualquiera de las reivindicaciones 6-8, en donde el metal alcalino en la sal de ácido tartárico comprende sodio y en donde el hidróxido de metal alcalino comprende hidróxido de sodio.
- 40 10. Un procedimiento para la preparación de una composición de cloruro de sodio según una cualquiera de las reivindicaciones 6-9, en donde la fuente de hierro(III) es FeCl<sub>3</sub> o FeCl(SO<sub>4</sub>).
11. Un procedimiento para la preparación de una composición de cloruro de sodio según una cualquiera de las reivindicaciones 6-10, en donde la disolución de tratamiento acuosa comprende entre 0,5 y 25% en peso de ácido tartárico, siendo entre 60 y 80% en peso del mismo ácido meso-tartárico.
- 45

12. Un procedimiento para la preparación de una composición de cloruro de sodio según una cualquiera de las reivindicaciones 6-11, en donde la relación molar entre hierro y ácido tartárico está entre 0,1 y 2.
13. Un procedimiento para la preparación de una composición de cloruro de sodio según una cualquiera de las reivindicaciones 8-12, en donde la disolución acuosa se pulveriza sobre la composición de cloruro de sodio en una cantidad tal para obtener una concentración de entre 1 y 200 ppm de hierro en dicha composición de cloruro de sodio no apelmazante.
14. Uso de una composición de cloruro de sodio no apelmazante según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 como sal para piensos, sal para alimentos, sal para farmacia, sal al por menor, sal industrial, como sal para carreteras, o en operaciones de electrólisis.
15. Uso de una composición de cloruro de sodio según la reivindicación 14, en donde el complejo de hierro de ácido tartárico, siendo entre 60 y 80% en peso del ácido tartárico ácido meso-tartárico, está presente en dicha composición de cloruro de sodio en una concentración de entre 1 ppm y 200 ppm, en base al hierro, y en donde dicha composición de cloruro de sodio se usa en una operación de electrólisis de membrana.

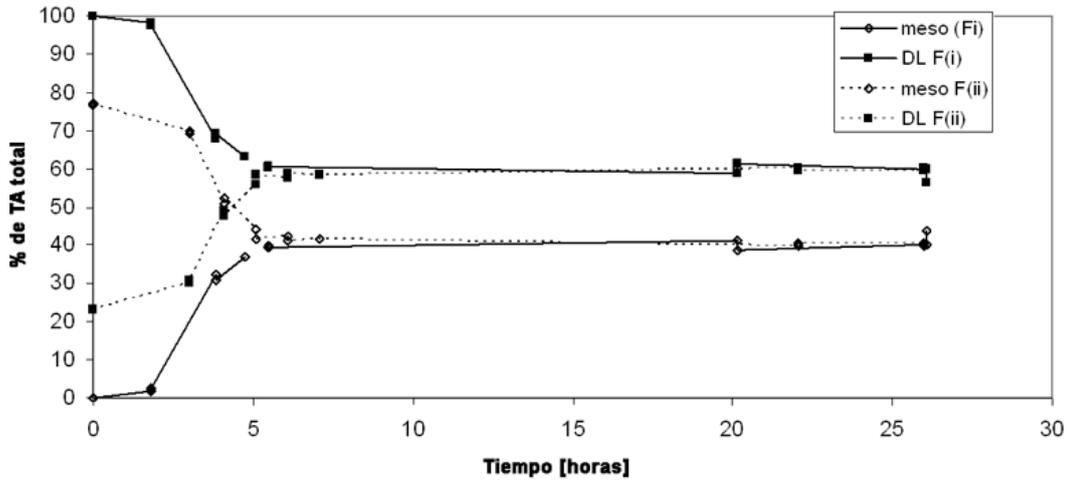


Figura 1: Conversión relativa en el tiempo de los ejemplos comparativos F(i) y F(ii)

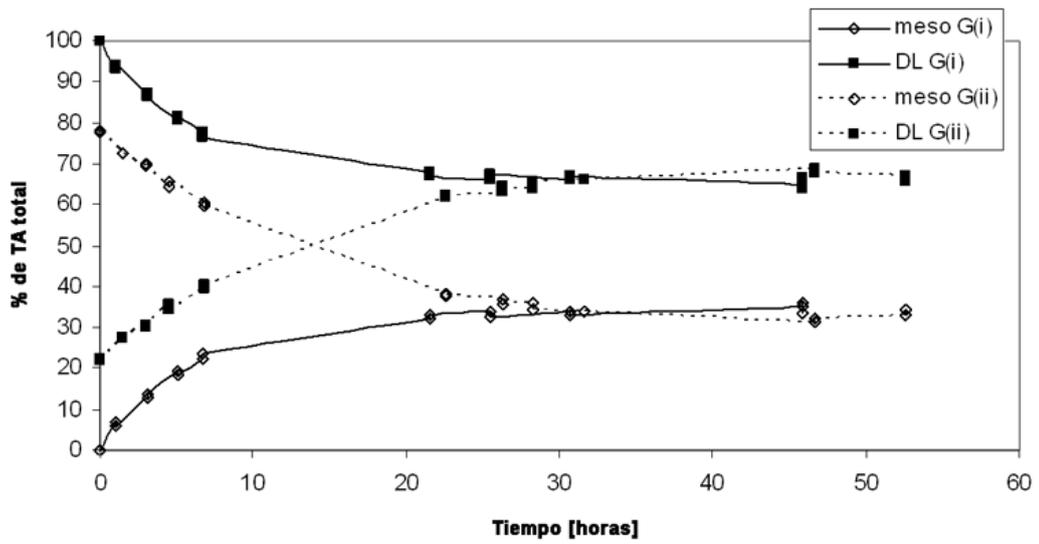


Figura 2: Conversión relativa en el tiempo de los ejemplos comparativos G(i) y G(ii)