



26 75 29

26 75 29

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 20 de Mayo de 1961, con el Núm. 267.529.

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DEUTSCHE SOLVAY-WERKE, GESELLSCHAFT MIT BESCHRANKTER HAFTUNG, entidad alemana, establecida en Kellersstr. 4, Solingen-Ohligs, República Federal Alemana, - por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER CLORURO SODICO CON TENDENCIA DISMINUIDA AL APELMAZAMIENTO"

El presente invento se refiere a un procedimiento para la obtención de cloruro sódico con tendencia reducida a la aglomeración, mediante la condensación por evaporación de la salmuera en presencia de pequeñas cantidades de sustancias adicionales, así como al empleo de dichas sustancias adicionales para impedir la aglomeración de la sal obtenida por otros medios, cuando durante su almacenaje se halla expuesta a oscilaciones de la temperatura y/o del grado de humedad del aire. El invento se refiere asimismo a las sales obtenidas, que ya no se aglo

5

10

26 75 29



meran para formar masas compactas.

5 Es sabido, que la aglutinación de sustancias cristalinas se debe a la formación de una solución saturada sobre la superficie de los cristales, provocada por la disolución de cierta parte de la sustancia en la humedad condensada p.e. de la atmósfera y a la evaporación ulterior de esta solución saturada. Ello es causa de la formación de "puentes" entre los diversos cristales y finalmente de su unión recíproca para formar un aglomerado sólido.

10 Entretanto ha sido dado a conocer - I. Whetstone, Discussions of the Faraday Society, 1949, nro. 5, página 266 - que las sustancias que son capaces de modificar la estructura cristalina de una materia, permiten controlar y evitar a su vez la aglomeración de esta materia bajo la influencia de variaciones de la temperatura y del grado de humedad. Siguiendo estos razonamientos se sabe igualmente - patente francesa nro. 1.013.620 - que los compuestos de complejones coordinadas en forma de octaedros, en especial los ferrocianuros y los ferricianuros de metales alcalinos, son agentes muy activos para modificar la estructura cristalina del cloruro sódico, de modo que al condensar por evaporación soluciones de sal saturadas en presencia de estos cianuros complejos, se forma una sal dendrítica que fluye libremente y con un bajo peso aparente. Ahora bien, los cristales dendríticos así obtenidos son extraordinariamente quebradizos y se desmoronan al ser comprimidos, de modo que el peso aparente aumenta con el tiempo. Por ello ha sido propuesto en la

15

20

25

30

patente francesa nro. 1.097.493, el impedir la aglomera-



287529

5 ción del cloruro sódico sólido, que se presenta en el estado de cristales cúbicos usual, rociando la sal con una pequeña cantidad de una solución de ferrocianuros o ferricianuros solubles o de sales de cadmio, después de lo cual se homogeneiza la mezcla de manera apropiada. El cloruro sódico así tratado, ya no se aglomera.

10 Ahora bien, el empleo de cianuros complejos para este fin, adolece de algunos inconvenientes. Especialmente se comprueban de vez en cuando en la sal así tratada, coloraciones azules producidas por vestigios de hierro o de óxido. Asimismo existen objeciones, e incluso está prohibida en muchos casos también por disposiciones oficiales, la adición de compuestos cianúricos a la sal destinada a fines alimenticios.

15 El presente invento orilla los inconvenientes indicados y hace posible la obtención de un cloruro sódico no propenso a colorearse y con tendencia reducida a aglomerarse, así como el tratamiento de la sal obtenida por otro medio, a efectos de evitar su aglomeración, sin emplear para ello sustancias tóxicas como agentes adicionales.

20 El procedimiento de acuerdo con el invento para la obtención de tal sal, consiste en evaporar una salmuera saturada en presencia de sales del circonio, agregándose éstas últimas con preferencia en cantidades de alrededor de 0,005 a 1 g de sal de circonio por cada kg de salmuera, o bien en tratar una sal ya en estado sólido, que tenga la estructura cristalina cúbica usual, con una pequeña cantidad de una sal de circonio. Por encima de esto se ha comprobado el hecho sorprendente de que la ac--

30

26 75 29



5 ción manifiesta de las sales de circonio como agente para evitar la aglomeración, puede ser mejorada todavía mucho, si se emplean al mismo tiempo con ciertas otras sustancias, que de por sí sólo tengan una acción antiaglomerante - si bien considerablemente menor - en especial las que, entre otras, se mencionan como componentes de agentes antiaglomerantes en la patente francesa nro. 1.241.909 y en la solicitud de patente alemana nro. D. 32.367 IVa/12 1.

10 Entre las sustancias que junto con las sales de circonio pueden ser empleadas para aumentar su eficacia - presumiblemente a causa de la formación de complejos - debemos citar los ácidos oxicarboxílicos, tales como el ácido tartárico, el ácido cítrico, así como en especial  
15 las sales alcalinas de tales ácidos y asimismo las mezclas de estos ácidos con hidróxidos alcalinos. De igual modo puede emplearse también el ácido oxálico, si bien - tan solo en los casos en que la toxicidad de esta sustancia no perjudique.

20 Si la sal de circonio se agrega a una sal sólida, entonces la cantidad a agregar asciende, calculada como Zr, a alrededor de 0,0005 a 0,1 % en peso de la sal a tratar. Especialmente apropiado como adición, es el oxiclورو de circonio, si bien pueden tenerse también en  
25 cuenta otras sales de circonio, tales como p.e. los sulfatos o nitratos básicos.

El agente adicional puede mezclarse con la sal sólida de varias maneras. Se puede preparar una solución del agente adicional y rociar la sal con ella. Dado el caso,  
30 no obstante, se pueden también agregar a la sal los com-

26 75 2 9



ponentes a partir de los cuales se pueda formar la sustancia adicional, en soluciones separadas, y hacer que la adición propiamente dicha, se forme en el propio lugar de su empleo. Finalmente resulta también posible mezclar las sustancias aditivas o sus posibles componentes de formación en estado sólido con la sal, p.e. con una sal que salga de un dispositivo centrifugador.

Como las sales de circonio son incoloras, también el cloruro sódico tratado con ellas permanece sin colorearse, y gracias a la falta de toxicidad de las sales de circonio - compárese p.e. los ensayos de alimentación de animales de Richet, Gardner, Goodboy C. r. Acad. Scie. París, 181, (1952), pág. 1105 - se puede emplear el cloruro sódico que contenga pequeñas cantidades de estas sales, también para fines alimenticios. p.e. para la conservación de productos alimenticios. La constancia de color de la sal tratada según el invento, es también una ventaja para otras finalidades de uso, p.e. para salificar productos químicos orgánicos y para la regeneración de permutadores iónicos.

El invento ha sido descrito más detalladamente a base de los ejemplos de realización siguientes. Estos ejemplos sirven para explicar con más detalle el invento, sin por ello limitar su extensión, dentro de la que existen numerosas posibilidades de variación.

En los ejemplos se determinó la efectividad de las diversas sustancias aditivas para impedir la aglomeración, de la manera siguiente: Se midió la presión que era necesaria para destruir cuerpos de ensayo de forma de tronco de cono débilmente cónicos y de las dimensio-



207523

nes siguientes: base  $29,2 \text{ cm}^2$ , cara superior  $28,3 \text{ cm}^2$ , -  
altura 6 cm, consistiendo los cuerpos de ensayo o bien -  
en la sal tratada, o bien en la sal sin tratar. Estos --  
cuerpos de ensayo se obtuvieron con ayuda de moldes metá-  
licos de forma de tronco de cono. Para ello se mezclaron  
5 las muestras de sal con 3 % en peso de agua y se secaron  
en los moldes durante aproximadamente 40 horas a  $90^\circ\text{C}$ . A  
continuación se pudieron sacar los cuerpos de ensayo de  
los moldes, y se determinó la presión a la que se rom-  
10 pían, con ayuda de una prensa hidráulica.

#### Ejemplo 1

Un polvo de sal gema se trata con 500 mgr de oxi-  
cloruro de circonio por cada kg de sal. La sal de circo-  
nio se disuelve en el agua agregada para la prueba de la  
15 sal. Después de secado en el molde, es precisa una pre-  
sión de aproximadamente  $4,2 \text{ kgs/cm}^2$  para destruir el --  
cuerpo de ensayo, mientras que un cuerpo de ensayo prepa-  
rado en las mismas condiciones a partir de sal sin tra-  
20 tar, de la misma constitución, precisa para su destruc-  
ción de una presión de  $27 \text{ kgs/cm}^2$ .

#### Ejemplo 2

Una sal gema de una granulación de entre 0,15 y --  
25 0,5 mm se mezcla con oxiclорuro de circonio en una canti-  
dad de 50 mg de  $\text{ZrOCl}_2$  por cada kg de NaCl y con oxalato  
sódico, manteniéndose una relación molar oxalato/ $\text{ZrOCl}_2$   
de 1 : 1. Las sustancias aditivas pueden mezclarse con -  
la sal, o bien en estado sólido, o bien en solución. Se  
30 puede, no obstante, agregar los dos componentes en forma



de soluciones separadas, formándose la adición propiamente dicha in situ. Después de una homogeneización apropiada, se preparan de la manera indicada cuerpos de ensayo a partir de la sal tratada, y se determina la carga de rotura al cabo de 40 horas de tiempo de secado. Se comprueba que hay que ejercer una presión de  $2 \text{ kgs/cm}^2$  para destruir las muestras, mientras que se requiere una presión de  $12,2 \text{ kgs/cm}^2$  para aplastar cuerpos de ensayo de sal sin tratar, preparados en condiciones iguales. Los mismos resultados se obtienen empleando otra sal de circonio, p.e. el nitrato.

#### Ejemplo 3

Una sal gema de una granulación de entre  $0,15$  y  $0,5 \text{ mm}$  es tratada con una solución de oxiclورو de circonio y oxalato sódico. Los dos componentes se emplean a este respecto en una proporción molar de  $1:1$  y el oxiclورو de circonio, por su parte, en una cantidad de  $150 \text{ mg/kg}$  de cloruro sódico. La sal provista de las adiciones se mezcla de manera apropiada y se determina la presión necesaria para la destrucción del cuerpo de ensayo después de 40 horas de tiempo de secado. Ascende a  $1,3 \text{ kgs/cm}^2$ , frente a  $15,0 \text{ kgs/cm}^2$  en cuerpos de ensayo de sal sin tratar.

#### Ejemplo 4

Una sal de salina se trata de acuerdo con el invento con oxiclورو de circonio en combinación con tartrato sódico. La Tabla siguiente muestra la notable acción antiaglomerante que tiene la adición, independientemente

26 75 29



de si se agrega en forma de solución previamente preparada, o en estado sólido, o de si se hace que se forme agregándola a la sal en soluciones separadas de sus componentes.

Sustancias aditivas en  
 mg's por kg de NaCl  
 (disueltas en 30 ml de agua)

Relación molar

Presión precisa para  
 la destrucción de los  
 cuerpos de ensayo  
 kg/cm<sup>2</sup> (valores medios)

| ZrOCl <sub>2</sub> | Acido tar-<br>tárico | NaOH | ZrOCl <sub>2</sub> | Acido tar-<br>tárico | NaOH | sal tratada | sal sin tra-<br>tar |
|--------------------|----------------------|------|--------------------|----------------------|------|-------------|---------------------|
| 100                | 84,2                 | 90,0 | 2                  | 2                    | 8    | 0,5         | 35                  |
| 50                 | 42,0                 | 22,4 | 1                  | 1                    | 2    | 1,0         | 35                  |
| 25                 | 42,1                 | 22,5 | 1                  | 2                    | 4    | 1,9         | 35                  |
| 25                 | 21,0                 | 11,2 | 1                  | 1                    | 2    | 2,4         | 35                  |
| 25                 | 42,1                 | -    | 1                  | 2                    | -    | 2,4         | 15                  |
| 25                 | 21                   | -    | 1                  | 1                    | -    | 2,4         | 15                  |
| 25                 | 10,5                 | -    | 1                  | 0,5                  | -    | 5,5         | 15                  |
| 15                 | 50,4                 | -    | 1                  | 4                    | -    | 3,4         | 15                  |

26 75 29





26 7529

Ejemplo 5

5 En adiciones de oxiclورو de circonio y tartrato sódico (ácido tartárico + NaOH) a una sal gema de una granulación de 0,15 a 0,5 mm (adición de los componentes en solución común, 30 c.c. de agua por 1 kg de sal), se observaron los resultados siguientes:

Sustancias aditivas en  
 mg por kg de NaCl  
 (disueltas en 30 c.c. de agua)

Relación molar

Presión precisa para  
 la destrucción de los  
 cuerpos de ensayo  
 kg/cm<sup>2</sup> (valores medios)

| ZrOCl <sub>2</sub> | Acido tar-<br>tarico | NaOH | ZrOCl <sub>2</sub> | ácido tar-<br>tarico | : NaOH | sal sin<br>tratar | sal trata-<br>da |
|--------------------|----------------------|------|--------------------|----------------------|--------|-------------------|------------------|
| 100                | 60                   | 32   | 1                  | 0,715                | 1,43   | 14-15             | 2-4              |
| 50                 | 30                   | 16   | 1                  | 0,715                | 1,43   | 14-15             | 5-6              |
| 10                 | 6                    | 3,2  | 1                  | 0,715                | 1,42   | 14-15             | 9-10             |
| 25                 | 21                   | 0    | 1                  | 1                    | 0      | 14-15             | 3-4              |
| 25                 | 21                   | 11,2 | 1                  | 1                    | 2      | 14-15             | 5-6              |

26 75 29





Ejemplo 6

26 75 29

Este ejemplo se refiere a la adición de oxiclорuro de circonio junto con ácido cítrico o citrato sódico. El citrato fué agregado en los ensayos en forma de una solución obtenida por neutralización de ácido cítrico con lejía de sosa normal y por separado de la sal de circonio. Las cantidades agregadas, así como los valores observados para la carga de rotura (presión necesaria para la destrucción de los cuerpos de ensayo) han sido recopilados en la Tabla siguiente:

5

10

Sustancias aditivas  
en mg/kg de NaCl  
(disueltas cada vez  
en 15 ml de agua)

Relación molar

Presión precisa para la destrucción  
de los cuerpos de ensayo  
kg/cm<sup>2</sup> (valores medios)

Sal de salinas Sal gema

| ZrOCl <sub>2</sub> | Citrato só-<br>dico neutro | ZrOCl <sub>2</sub> | : Citrato | sin adi-<br>ción | con adi-<br>ción | sin adi-<br>ción | con adi-<br>ción |
|--------------------|----------------------------|--------------------|-----------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 10                 | 12,9                       | 3                  | 2,7       | 18,2             | aprox. 10        | -                | -                |
| 100                | 121,3                      | 3                  | 2,5       | 18,2             | 1,5-2            | -                | -                |
| 10                 | 9,7                        | 3                  | 2         | -                | -                | 21,4             | 9,7              |
| 25                 | 36,4                       | 3                  | 3         | 18,2             | 4,2              | 21,4             | 8,8              |
| 50                 | 61,4                       | 3                  | 2,5       | 18,2             | 2,6              | 21,4             | 8,8              |
| 75                 | 95,2                       | 3                  | 2,6       | 18,2             | 2,1              | 21,4             | 6,5              |
| 100                | 124,6                      | 3                  | 2,6       | -                | -                | 21,4             | 6,8              |

28 75 29



| ZrOCl <sub>2</sub> | Acido cí-<br>trico | ZrOCl <sub>2</sub> : ácido cí-<br>trico | Sal de salinas<br>sin adición | Sal de salinas<br>con adición | Sal gema<br>sin adición | Sal gema<br>con adición |
|--------------------|--------------------|---|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 50                 | 58,6               | 1                                       | 15                            | 3-4                           | 14,6                    | 14,9                    |
| 100                | 118                | 1                                       | 15                            | 11                            | 14,6                    | 13,6                    |
| 10                 | 10,8               | 1                                       | 16,8                          | 9,7                           | 14,3                    | 11,7                    |
| 25                 | 27,0               | 1                                       | 16,8                          | 3,1                           | 14,3                    | 15,9                    |
| 75                 | 80,9               | 1                                       | 16,8                          | 5,2                           | 14,3                    | 10,7                    |
| 100                | 118                | 1                                       | 16,8                          | 7,1                           | 14,3                    | 12,3                    |

26 75 29

22 JUL





De los resultados de los ensayos se desprende, que en la sal gema, presumiblemente a causa de las sustancias acompañantes siempre en ella existentes, resulta en algunos casos más favorable el emplear la sal alcalina de los ácidos formadores de complejos, en lugar de los ácidos libres.

#### Ensayos comparativos

- 10 Para juzgar la eficacia de las sales de circonio con o sin adición de ácidos orgánicos formadores de complejos en comparación con las adiciones conocidas y empleadas hasta ahora en sales de mesa para evitar la aglomeración, se procedió a otras determinaciones de la carga de rotura de cuerpos de ensayo de sal gema (granulación primitiva: 0,15 - 0,5 mm). Los cuerpos de ensayo se obtuvieron a este respecto de la manera anteriormente indicada, mediante humectación de la sal con 3 % en peso de agua y secado durante 40 horas en el molde a aproximadamente 90°C.
- 15
- |    |   |                               |
|----|---|-------------------------------|
| 20 | Sal gema  | Carga de rotura (valor medio) |
|    | sin adiciones   | 22 - 24                       |
|    | + 200 mg de ácido silícico finamente distribuido /kg de sal   | 23,7 kgs/cm <sup>2</sup>      |
| 25 | + 200 mgs de citrato cálcico (agente para evitar la aglomeración de acuerdo con la patente británica nro. 495.239) por cada kg de sal | 23,5 kgs/cm <sup>2</sup>      |
| 30 | + 200 mgs de lactato cálcico (como antiaglomerante, citado en   |                               |

26 75 29

22 JUL



- la patente británica nro. 478.629)  
por cada kg de sal 24,3 kgs/cm<sup>2</sup>
- 200 mgs de metasilicato cálcico  
por cada kg de sal 23,7 kgs/cm<sup>2</sup>
- 5 + 110 mgs de  $ZrOCl_2 \cdot 5,75 H_2O$   
+ 90 mgs de tartrato disódico  $\cdot 2H_2O$   
por cada kg de sal 4,2 kgs/cm<sup>2</sup>

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 27 de Mayo de 1960, bajo el número - 828.429, se acoge a los beneficios del artículo 51 del - vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.) Un procedimiento para obtener cloruro sódico con tendencia disminuida al apelmazamiento mediante concentración por evaporación de salmuera en presencia de - pequeñas cantidades de sustancias adicionales, caracteri- zado por emplearse sales solubles de circonio como sus-  
25 tancias adicionales.

2.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por una adición de 0,005 a 1 g de sal de circonio por kg de salmuera.

30 3.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse oxiclорuro de circo-

26 75 2 9  
nio como sustancia adicional.



4.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el empleo de nitrato básico de circonio.

5  
5.) Cloruro sódico que no cambia de color, con tendencia rebajada a aglomerarse, caracterizado por un contenido de sales de circonio y obtenido mediante concentración por evaporación de salmuera y agregando a la salmuera pequeñas cantidades de sales solubles de circonio.

10  
6.) El empleo de las sustancias adicionales del procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, para evitar la aglomeración del cloruro sódico sólido, caracterizado por la adición de sales solubles de circonio al cloruro sódico sólido, cuyas cantidades se eligen de modo que el contenido de circonio (Zr) en la sal tratada, sea de entre 0,0005, y 0,1 g por cada 100 g de cloruro sódico.

15  
7.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, eligiéndose la adición de las sales de circonio de tal modo, que en la sal tratada entren de 0,00075 a 0,1 g de circonio (Zr) por cada 100 g de cloruro sódico.

20  
8.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, ascendiendo las cantidades adicionales de sales de circonio - calculadas en forma de Zr - a 0,005 a 0,1 g por cada 100 g de cloruro sódico.

25  
9.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por el empleo adicional de ácidos orgánicos formadores de complejos con las sales de circonio, en cantidades de 0,5 a 4 mol de sal de circonio, en el tratamiento de sal de salinas.

30

26 75 2 9



10.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por el empleo adicional de 0,5 a 4 moles de ácido tartárico por mol de sal de circonio.

5 11.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por el empleo adicional de sales alcalinas con ácidos orgánicos formadores de complejos con las sales de circonio, en cantidades de 0,5 a 4 moles por mol de sal de circonio.

10 12.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por el empleo adicional de ácidos orgánicos formadores de complejos con las sales de circonio, en cantidades de 0,5 a 4 moles por mol de sal de circonio, así como de 1 - 4 moles de hidróxidos alcalinos por mol de ácido orgánico.

15 13.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por agregarse las sustancias aditivas a la sal según uno de los métodos siguientes:

Rociado de la sal con una solución conjunta de las sustancias aditivas;

20 Mezclado de los diversos componentes en soluciones separadas, de modo que no se combinan hasta estar en la sal;

Mezclado de las sustancias aditivas en estado sólido;

25 Agregado de las sustancias aditivas en forma de suspensión en una solución de cloruro sódico.

30 14.) Cloruro sódico que no cambia de color, con tendencia rebajada a aglomerarse, caracterizado por una adición de sales solubles de circonio en una cantidad correspondiente a 0,00075 a 0,1 g de circonio (Zr) por cada --



26 75 29

100 g de cloruro sódico.

5 15.) Una sal de salina que no cambia de color, con  
sistente sustancialmente en cloruro sódico con tendencia  
rebajada a aglomerarse, de acuerdo con la reivindicación  
14 y caracterizada por una de las adiciones complementa-  
rias siguientes:

1 a 4 moles de un ácido orgánico formador de complejos -  
con las sales de circonio, por mol de sal de circonio;

10 1 a 4 moles de uno de estos ácidos por mol de sal de cir-  
conio, así como 1 a 4 moles de hidróxido alcalino por --  
mol de ácido;

1 a 4 moles de una sal alcalina de uno de dichos ácidos,  
por mol de sal de circonio.

15 16.) Cloruro sódico que no cambia de color, con ten-  
dencia rebajada a aglomerarse, de acuerdo con la reivin-  
dicación 14 y caracterizado por una de las adiciones com-  
plementarias siguientes:

1 a 4 moles de ácido tartárico por mol de sal de circo--  
nio;

20 1 a 4 moles de ácido tartárico por mol de sal de circo--  
nio, así como 1 a 4 moles de hidróxido alcalino por mol  
de ácido;

1 a 4 moles de tartrato alcalino por mol de sal de circo-  
nio.

25 17.) Cloruro sódico que no cambia de color con ten-  
dencia rebajada a aglomerarse, de acuerdo con la reivin-  
dicación 14 y caracterizado por otra adición de un citra-  
to alcalino.

30 18.) Cloruro sódico que no cambia de color con ten-  
dencia rebajada a aglomerarse, de acuerdo con la reivin-

26 75 29



dicación 14 y caracterizado por otra adición de un oxalato alcalino.

19.) Un procedimiento para obtener cloruro sódico con tendencia disminuída al apelmazamiento.

5

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 JUN 50