

AÑO 1959

Expediente núm.

246852



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCION por VEINTE años, en España

a favor de

KARL JONARD, de nacionalidad

francesa domiciliado en 14 rue Greuze, Paris.

~~de~~ Francia. ~~XXXX~~

por:

UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE SALES MINERALES
"BASICAS"

Nº 12463

Agente Sr. ELZABURU

28 ENE 1959

246852

246852



1959

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de KARL JONARD, de nacionalidad francesa, residente en 14 rue Greuze, Paris, Francia, por:

« UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE SALES MINERALES BASICAS »

El presente invento se refiere a sales minerales básicas compuestas, insolubles en agua y de densidad aparente relativamente escasa, constituidas por una mezcla en proporciones predeterminadas de sales por lo menos de un metal y por lo menos dos ácidos, uno de los cuales es el ácido carbónico y que contengan igualmente por lo menos un compuesto de oxidación de este metal. El invento se refiere, más en particular, a un nuevo «sub-nitrato» de bismuto extra-ligero y a su procedimiento de fabricación.

El invento tiene por objeto dichas sales así como un pro-



1959

246852

dimiento para su fabricación que consiste en disolver el o los metales en el o los ácidos distintos del ácido carbónico, de modo que se obtenga una solución acuosa, ácida, de dilución predeterminada de sales del metal o de los citados metales, cuyo contenido en ácido libre sea exactamente suficiente para impedir la hidrólisis de las citadas sales; purificar eventualmente la citada solución ácida; añadir rápidamente la citada solución ácida, eventualmente purificada, en una solución alcalina de dilución predeterminada, en presencia de una cantidad predeterminada de iones CO_2 lábiles a fin de precipitar por hidrólisis las citadas sales básicas compuestas, siendo la alcalinidad de la citada solución alcalina suficiente para neutralizar la acidez de la citada solución ácida; lavar con agua, y a continuación secar cuidadosamente las citadas sales básicas compuestas precipitadas de modo que se eviten choques o compresiones indebidas hasta que estén secas; y triturar eventualmente las citadas sales hasta obtener un polvo de la finura deseada.

Para numerosas aplicaciones es conveniente a menudo poder obtener sales del tipo antes citado que tengan una densidad aparente relativamente escasa, puesto que poseen así determinadas cualidades propias interesantes: por ejemplo, están dotadas de un poder cubriente mucho más importante que cuando se preparan en una forma compacta más densa. Aparte de las propiedades que derivan de su densidad escasa, estas sales presentan igualmente un contenido en metal superior al de las sales análogas preparadas de acuerdo con procedimientos que conduzcan a la obtención de sales básicas de densidad aparente más elevada.

Las sales de bismuto y, más en particular, los sub-ni-

246852



1959

tratos, son compuestos bien conocidos en su forma clásica y permiten establecer una comparación cómoda entre los compuestos y procedimientos clásicos y los que son objeto del invento. Por esta causa, el invento se describirá pues refiriéndose se al sub-nitrato de bismuto a título de ejemplo, con objeto de facilitar la comprensión, sin que esto pueda constituir una limitación del invento.

La Farmacopea francesa (Codex français 1.949), por ejemplo, distingue tres clases de nitrato de bismuto caracterizados por su contenido en bismuto determinado con óxido de bismuto Bi_2O_3 . Estos son: el nitrato neutro de bismuto (48 % de Bi_2O_3), el nitrato básico de bismuto pesado o sub-nitrato pesado (79 a 81 % de Bi_2O_3) y el nitrato básico de bismuto ligero o sub-nitrato ligero (82 % mínimo y 89 % máximo de Bi_2O_3).

El procedimiento objeto del invento permite más en particular obtener una nueva variedad de "sub-nitrato" de bismuto extra-ligero cuyo contenido en bismuto, expresado en Bi_2O_3 , sobrepasa el 90 %. Este contenido es así francamente superior al de los nitratos básicos de bismuto clásicos. La densidad aparente de este nuevo "sub-nitrato" de bismuto es inferior a 0,3, esto es, por lo menos dos veces menor que la del sub-nitrato pesado Codex (0,76) y la del sub-nitrato ligero Codex (0,6).

El procedimiento clásico de fabricación del nitrato básico del bismuto ligero o "sub-nitrato ligero" descrito en el Codex frances consiste en precipitar una solución de nitrato de bismuto en un medio alcalino. La sal obtenida está constituida por una mezcla en proporciones variables de hidróxido de bismuto, carbonato básico de bismuto y nitrato básico de bismuto. Si, por el contrario, de acuerdo igualmente con el Codex, se hidroliza el nitrato de bismuto en medio ácido nítrico, se



27 EN

248852

5 obtiene el nitrato básico pesado. Por el contrario, según un procedimiento de acuerdo con el invento, se obtiene un "sub-nitrato" de bismuto extra-ligero por hidrolisis de una solución ácida de nitrato neutro de bismuto en medio amoniacal, en presencia de compuestos susceptibles de liberar anhídrido carbónico libre durante el curso de la precipitación, como por ejemplo el carbonato amónico, determinando las concentraciones respectivas de los diversos reactivos y las condiciones operatorias, la composición de la sal básica compuesta así obtenida, así como su densidad aparente.

10 El invento se comprenderá mejor mediante la lectura de la descripción detallada de un ejemplo, no limitativo, del modo de realización del invento que se indica a continuación.

15 Para preparar un "sub-nitrato" de bismuto extra-ligero, de acuerdo con el invento, se empieza por preparar una solución de bismuto. Con este objeto, se pasan unos 200 kg. de bismuto metálico que contengan por lo menos 98,5 % de bismuto exento de arsenico, pero que pueden contener en forma de trazas plomo, cobre, plata, así como cloruros y sulfatos. El bismuto se funde y se lleva a una temperatura superior a su punto de fusión, es decir, a unos 300° C. Se decantan las impurezas que sobrenadan en la superficie del metal fundido y se vierte el metal fundido lentamente, con precaución en una cuba que contenga unos 200 l de agua desmineralizada. La temperatura relativamente elevada a la que se ha llevado el metal antes de la formación de la granalla permite obtener granos de granalla más finos, de manipulación más fácil. Se introduce la granalla de bismuto así obtenida en una cuba de acero inoxidable de 1000 litros de capacidad. Sobre esta granalla se vierten, a temperatura ambiente, unos 170 l de agua desmineralizada y poco a po-

246852²⁷



co, aproximadamente durante una hora, unos 420 l de ácido nítrico concentrado comercial (densidad aproximadamente 1,32). La reacción muy exotérmica se inicia instantáneamente y la temperatura de la mezcla puede llegar a los 70°C aproximadamente. Se produce un fuerte desprendimiento de vapores nitrosos que se eliminan en la atmósfera después de haberlos neutralizado por un procedimiento clásico, por ejemplo haciendo los pasar por una cuba de material plástico en la que se proyecta amoniaco en gotitas finas sobre un lecho de carbón.

Este modo operatorio es particularmente práctico, aunque se puede preparar también una solución ácida diluida, mezclando cantidades análogas de ácido y de agua, antes de añadir a esta solución sobre el metal, o bien se puede todavía introducir el metal en el ácido antes o después de la dilución.

Cuando la reacción ha terminado y después de enfriar a temperatura ambiente, se obtiene una solución amarillenta que se decolora con el tiempo, pudiéndose activar la decoloración por oxidación, en caso de que se desee obtener luego una sal no coloreada de amarillo. Para decolorar esta solución se le añade aproximadamente un kilo de urea disuelto en 10 l de agua, aproximadamente, y el conjunto se hace homogéneo haciendo burbujear aire. Esta decoloración se puede realizar igualmente por otro procedimiento de oxidación, por ejemplo, haciendo burbujear oxígeno o simplemente abandonando durante un intervalo prolongado la solución en contacto con el aire. Mediante el tratamiento con urea, después de 24 horas de reposo, se obtienen unos 600 l de un líquido incoloro de densidad igual a 1,56 y de pH igual a 1 aproximadamente. El bismuto se hace pasar entonces completamente a la solución nítrica en forma de nitrato neutro de bismuto hasta el límite.



de hidrólisis.

246852

Hay que destacar, que cuanto más diluida sea esta solución, tanto más escasa es la densidad de la sal básica obtenida de este modo. Una limitación de la dilución está impuesta, sin embargo, por la comodidad de manipulación. Las proporciones indicadas a continuación constituyen un modo de realización particularmente ventajoso pero, en ningún caso limitativo, del invento.

Se efectúa la hidrólisis en una cuba de acero inoxidable., de unos 1000 l de capacidad, en la cual se introducen sucesivamente 650 l, aproximadamente, de agua desmineralizada, unos 52 l de amoníaco (de densidad 0,940 aproximadamente) y 6 kg aproximadamente de carbonato amónico previamente disuelto en unos 10 l de agua desmineralizada. Después de mezclar, se obtiene de este modo un baño alcalino, cuya densidad es aproximadamente 0,997, el pH aproximadamente 9,6 y el contenido en NH_3 es de 1,25% aproximadamente. Se calienta el baño alcalino mediante un serpentín de vapor, o por otro método de calefacción conveniente, hasta unos 41°C. Se vierten a continuación muy rápidamente en este baño alcalino unos 100 l de la solución nítrica de nitrato neutro de bismuto de pH = 1, aproximadamente, y de densidad 1,56 aproximadamente, preparada en la forma anterior. El tiempo de introducción es conveniente que sea inferior a un minuto y medio aproximadamente para las cantidades indicadas. A continuación se mezcla mecánicamente con un agitador durante 4 minutos y medio como máximo y se comprueba, al final de la reacción, que el pH es todavía alcalino (pH = 8,4 aproximadamente) mediante la reacción con azul de bromotimol. Si la solución es ligeramente ácida o incluso neutra al final de la operación, puede contener todavía

246852



sales de bismuto en solución. Se pueden recuperar estas sales mediante una adición muy rápida de una cantidad suficiente de amoniaco, siempre con agitación. Sin embargo, la sal básica compuesta obtenida en este caso es menos ligera que la que se obtiene con proporciones correctas de constituyentes tales que el baño sea todavía alcalino después de la neutralización total de la solución nítrica. La rapidez de introducción de la solución nítrica, así como la limitación del tiempo de agitación condicionan, en una cierta medida, la densidad de las sales básicas compuestas obtenidas así. Cuanto más rápida es la adición tanto más ligeras son las sales. Esto se debe sin duda al desprendimiento de CO_2 que, en el caso de una adición rápida, se produce al mismo tiempo que se forma el precipitado, mientras que en el caso de una adición lenta el CO_2 puede desprenderse de la solución desde el comienzo de la adición de la solución ácida y liberarse totalmente antes de terminar la hidrólisis.

Esta hidrólisis lleva consigo la precipitación de las sales básicas deseadas en forma de precipitado blanco, de aspecto cuajado, que se decanta y se introduce en un escurridor centrifugo cuyo tambor tiene unos 75 cm de diámetro y gira a unas 1200 revoluciones. El precipitado se lava en el escurridor durante 50 minutos con unos 200 l de agua desmineralizada a temperatura ambiente. A continuación la velocidad del escurridor se lleva a 1500 revoluciones durante 40 minutos aproximadamente. Se obtiene así una toma que contiene aproximadamente un 70% de agua y 0,02% de amoniaco. A continuación se introduce esta torta, en pequeñas fracciones, por lo alto de una torre de desecación provista, por ejemplo, de ocho platos de 1 metro de diámetro superpuestos en una altura



246852

de unos 3 metros, en la cual la torta se arrastra por paletas giratorias que barren los platos. Estas paletas hacen descender sucesivamente el producto de un plato a otro, en sentido inverso a una corriente de aire caliente ascendente introducida por el extremo inferior de la torre a una temperatura proxima a 90° C. La torta se transforma poco a poco en un polvo blanco cuyas particulas mas ligeras se arrastran por la corriente de aire caliente y se recuperan a la salida de la torre en una cámara de descompresión de ciclón mantenida a unos 70° C. El tiempo de secado en la torre es conveniente que sea del orden de 12 a 24 horas. A la salida de la torre, el producto se presenta en forma de un polvo blanco, que contiene menos del 1 % de humedad, que puede triturarse finamente si se desea, por ejemplo en un molino de martillo con rejilla de acero inoxidable de malla de 4/10 de mm aproximadamente, como el que se conoce con la denominación comercial de "Forplex nº 0". El rendimiento de la operación es excelente (aproximadamente 99 % del rendimiento teorico referido al bismuto metálico inicial), lo que hace inutil toda recuperación de las aguas madres de precipitación. En efecto, el bismuto precipita integramente si se ha tenido cuidado de utilizar un baño alcalino de hidrolisis que contenga un ligero exceso de amoniaco en relación con el ácido contenido en la solución nítrica hidrolizada.

Las condiciones de escurrido y de secado condicionan igualmente, en una cierta medida, la densidad aparente del producto final. En efecto, un escurrido mas prolongado, que conduce a un grado de humedad inferior a un 70 %, da lugar a productos cuya densidad aparente despues de secos es mas elevada. Este grado de humedad de aproximadamente el 70 % corresponde por otra parte al limite de escurrido rentable industrialmente. En

27

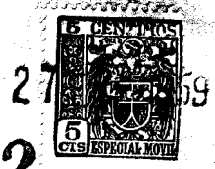


246852

efecto, una eliminación de este agua de retención más a fondo, supone la utilización de sistemas de escurrido mas importantes y exige un tiempo relativamente largo. Además, se comprueba que es preciso evitar al producto precipitado todo choque o compresión intempestiva, en tanto que no alcance un grado de sequedad muy elevado, de otro modo la densidad aparente del producto final es mas elevada y este es el caso con una centrifugación más energética.

La sal básica compuesta así obtenida es blanca, mientras que tiene un tono amarillento si no se ha procedido a la decoloración de la solución nítrica. Tiene una densidad aparente inferior a 0,3 que, incluso, puede descender hasta 0,19 aproximadamente, y un contenido en bismuto, expresado en Bi_2O_3 , del orden del 90 al 92 %. Está constituida por una mezcla de hidróxido, de carbonato y de nitrato básico de bismuto cuya composición es, aproximadamente, la misma de una fabricación a otra de las mismas condiciones operatorias. Está exenta de plata, cobre, plomo y sales alcalinoterreas, así como, evidentemente, de arsenico. Puede contener trazas muy escasas no apreciables prácticamente de sulfatos, cloruros y sales alcalinas. Este "sub-nitrato" de bismuto extra-ligero tiene un sabor mas agradable que el "sub-nitrato" clasico de tipo Codex, probablemente debido a la ausencia de iones metálicos alcalinos o alcalinoterreos.

La tabla que sigue permite comparar los análisis centesimales del "sub-nitrato extra-ligero" obtenido con los de los "subnitratos" ligero y pesado del Codex.



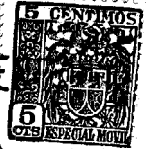
246852

	Extra-ligero	Ligero Codex	Pesado Codex
N_2O_5	4 a 8 %	8 a 14 %	15,5 a 17 %
CO_2	7 a 8 %	1 a 2 %	0
Bi_2O_3	90 a 92 %	82 a 89 %	79 a 81 %

5 Este nuevo "sub-nitrato" es particularmente ventajoso en la mayoría de las aplicaciones del "sub-nitrato ligero" clásico del tipo Codex. Su actividad farmacodinámica es, en particular, superior a la de los subnitratos pesado y ligero Codex, de los que se diferencia por una toxicidad menor, consecuencia de su menor contenido en iones N_2O_5 , y por una actividad mayor debida al hecho de su contenido en bismuto más rico y su densidad aparente menor. Este conjunto de propiedades le confiere un lugar aparte en la gama de sub-nitratos de bismuto conocidos. Es igualmente mas ventajoso tanto en cosmética como para aplicaciones cerámicas, por ejemplo para la producción de efectos y visados o para el dorado sobre loza, así como fundente en la pintura vitrificada en vidrio y porcelana. Su escasa densidad aparente le confiere un poder cubriente muy superior a los productos clásicos, lo que hace su utilización mucho más ventajosa.

15 Es evidente para los quimicos que el invento no está limitado a los compuestos y al modo de preparación indicados. En efecto, en lugar del carbonato amónico, cuya utilización es particularmente ventajosa debido a su facilidad de empleo, a su precio reducido de fabricación y a los excelentes resultados que permite obtener, se puede utilizar cualquier otro compuesto sólido, líquido o gaseoso capaz de producir, durante la reacción de hidrolisis, un desprendimiento regular y homogéneo de gas carbonico. Se puede utilizar, por ejemplo, el propio anhídrido carbónico, el ácido carboxílico sus derivados o sus

27 E



246852

sales, así como cualquier otro compuesto químico conveniente de acuerdo con el fin perseguido. Si se sustituye el amoniaco por otra base se obtienen igualmente, de acuerdo con el procedimiento objeto del invento, sales compuestas más ligeras que las obtenidas, de acuerdo con los procedimientos clásicos, pero más pesadas, sin embargo, en apariencia que las obtenidas con amoniaco.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia el 28 de Octubre de 1.958, bajo el número P.V. 777.665, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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:

1º.- Un procedimiento de fabricación de sales minerales básicas compuestas, insolubles en agua, de densidad aparente relativamente pequeña, constituidas por una mezcla en proporciones predeterminadas de sales por lo menos de un metal y por lo menos de dos ácidos uno de los cuales es el ácido carbonico, y que contenga igualmente por lo menos un compuesto de oxidación de dicho metal, que consiste en disolver el citado metal en el citado ácido diferente del ácido carbonico de manera que se obtenga una solución acuosa ácida de dilución predeterminada de sales de dicho metal cuyo contenido en ácido libre sea exactamente suficiente para impedir la hidrolisis de dichas sales, pu-



246852

rificar eventualmente la citada solución ácida, añadir rápidamente la citada solución ácida eventualmente purificada sobre una solución alcalina de dilución predeterminada en presencia de una cantidad predeterminada de iones CO_2 lábiles con objeto de precipitar por hidrolisis las citadas sales compuestas básicas, siendo la alcalinidad de la citada solución suficiente para subsistir después de neutralizar la acidez de la citada solución ácida, lavar con agua, secar a continuación cuidadosamente las citadas sales básicas compuestas precipitadas, de manera que se eviten los choques o compresiones intempestivas, hasta que estén sensiblemente secas; y triturar eventualmente las citadas sales hasta obtener un polvo de la finura deseada.

2ª.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1ª, en el que la citada solución alcalina contiene iones amonio.

3ª.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1ª ó 2ª, en el que los iones CO_2 se introducen en la solución alcalina en forma de carbonato amónico.

4ª.- Un procedimiento según se reivindica en uno cualquiera de los puntos anteriores, en el que se purifica la solución ácida por oxidación.

5ª.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores en el que se purifica la solución ácida por adición de urea.

6ª.- Un procedimiento como el descrito en cualquiera de los puntos anteriores, de fabricación de "sub-nitratos", en el que el ácido diferente del ácido carbonico es el ácido nítrico.

7ª.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el que el secado de las sales compuestas básicas precipitadas se realiza en una corriente de

27 E



246852

aire caliente de temperatura inferior a la temperatura de descomposición eventual de dichas sales.

5 8^a.- Un procedimiento como el descrito en el punto 7^a, de fabricación de "sub-nitrato" de bismuto extraligero de densidad inferior a 0,3 y de un contenido en bismuto expresado en Bi_2O_3 del orden de 90 a 92 % con el bismuto como metal.

10 9^a.- Un procedimiento de fabricación de un "sub-nitrato de bismuto extra-ligero" que contenga 4 a 8 % de N_2O_5 , 7 a 8 % de CO_2 y 90 a 92 % de bismuto y de densidad inferior a 0,3, que consiste en preparar granalla de 200 partes en peso de bismuto metal fundido en 200 partes en peso de agua desmineralizada, disolver la granalla así obtenida en 200 partes en peso de agua y 555 partes en peso de ácido nítrico de densidad aproximadamente 1,32, decolorar la solución nítrica obtenida por adición de aproximadamente una parte en peso de urea disuelta en 10 partes en peso de agua desmineralizada, a continuación añadir rápidamente con agitación 100 partes de la citada solución nítrica, de densidad 1,56 aproximadamente y de pH=1 en un baño alcalino aproximadamente a 41^a C., de densidad aproximadamente 0,997 y de pH=9,6

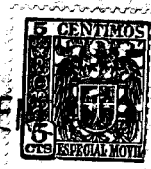
15

20 aproximadamente, conteniendo aproximadamente 1,25 % de NH_3 y compuesta aproximadamente de 660 partes en peso de agua desmineralizada, unas 49 partes de amoniaco de densidad 0,940 aproximadamente, y 6 partes de carbonato de amonio, recoger el citado precipitado de subnitrato formado, escurrirlo con cuidado

25 hasta un contenido en agua del orden del 70% y secarlo en una corriente de aire caliente entre 70 y 90^a C, antes de triturarlo en polvo fino.

10^a.- Un procedimiento de fabricación de sales minerales básicas.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y



27 E

para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 28 ENE 1959
P.A.

Ernesto de Eizabem
[Signature]

246852