

376139



REGISTRO DE PATENTES
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C-01</u>
SUBCLASE <u>G</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

PATENTE DE INTRODUCCION

EN

ESPAÑA

por diez años

a favor de CHEMTREE CORPORATION

con domicilio en Central Valley- NEW YORK - Estados Unidos-

de nacionalidad Una Corporacion del Estados de Nueva York

por "PROCEDIMIENTO PARA FORMAR UNA COMPOSICION DE PLOMO".

y que tienen por origen La Patente de Estados Unidos nº 406.561

376139



La presente patente se refiere a un procedimiento para formar un compuesto de plomo moldeable. La composición de la invención está destinada primordialmente a aplicaciones de protección contra las irradiaciones, aunque también es de utilidad para otros fines en que se precisan composiciones moldeables.

El plomo es uno de los materiales más útiles y más ampliamente utilizado en la protección contra la irradiación de los rayos X y gamma. Se ha utilizado moldeándolo in situ en forma de bloques o láminas, aunque sujeto a ciertas desventajas debido a la fluencia y a la dificultad de evitar grietas y vías de fuga para las irradiaciones. Se han propuesto composiciones moldeables con alto contenido en plomo, como en las solicitudes norteamericanas números de serie 193.035, depositada el 19 de abril de 1.962; 287.511, depositada el 13 de Junio de 1.963; y 301.980, depositada el 14 de Agosto de 1.963. Estas composiciones están expuestas a las limitaciones del cemento ligante u otro material similar, particularmente en la limitación del contenido en plomo y en la introducción de elementos que puedan producir isotopos indeseables.

Se ha descubierto que es posible producir una composición de plomo moldeable que consistente, simplemente, en polvo de plomo y agua y que, cuando se solidifica en condiciones apropiadas, posee propiedades mecánicas muy deseables. En términos de masa, puede consistir prácticamente en todo plomo. Siendo los otros elementos presentes hidrógeno y oxígeno, es evi-

376139



dente que el, material está exento del envenenamiento que se produce debido a los isótopos creados cuando se someten muchos materiales a ciertos tipos de irradiación. La ausencia de los cementos usuales u otros materiales ligantes, facilita espacio entre las partículas de plomo para cualquiera de una gran variedad de materiales que poseen una protección contra las irradiaciones u otras propiedades deseables. Aun cuando el plomo comercialmente asequible es lo suficientemente puro para casi todas las aplicaciones, el plomo puede purificarse en el grado que se desee para cualquier utilización en que puedan ser objetables los elementos de trazas.

A modo de ejemplo, puede prepararse una composición de acuerdo con la invención mezclando plomo en polvo comercial con agua corriente del grifo, en la producción de un gramo de agua por dieciséis gramos de plomo y dejando que la pasta así formada permanezca en un molde hasta que se solidifique. El molde puede cubrirse durante el primer día para reducir al mínimo la evaporación del agua y después puede estar destapado para su endurecimiento y secado durante un total de ocho días, llevándose a cabo todo el procedimiento a la temperatura ambiente y sin la aplicación de ninguna presión. La composición así formada resulta poseer las siguientes características deseables; a) en lugar de ser de naturaleza plástica, parecida a la del plomo, la composición es dura y rígida, rompiéndose, sometida a prueba, sin ninguna flexión en absoluto y mediante fractura rápida; b) la

376 139

52 EN



resistencia a la tracción (con muestras probadas por flexión o deflexión de probeta) resulta ser comparable a la del cemento Portland (sin arena) y al yeso. En una prueba representativa (todas las muestras se
5 solidificaron en tres semanas), la resistencia a la rotura por tracción fué de 550 lbs/pulg² para el cemento Portland, 845 para la composición de la presente invención y 1040 para el yeso; c) la resistencia a la tracción resultó ser comparable a la de las com-
10 posiciones de las solicitudes de patentes antes mencionadas, y aún más, aunque se omitieron los agentes ligantes de estas solicitudes; d) la dureza fué intermedia entre el cemento y el yeso y mayor que la de las muestras de acuerdo con las referidas solicitudes;
15 5) la composición tiene las propiedades de un semiconductor, siendo la conductividad del orden de 10^{-5} (metal Pb = 1). La conductividad eléctrica resultó que aumentaba apreciablemente conforme se calentaba la composición. Como era de esperar, la conductividad
20 térmica fué interior a la del plomo en varios grados de magnitud.

Estas observaciones indican claramente que la fase continúa en la composición de la presente invención no es plomo metálico, sino sus productos de reac-
25 ción con el agua. La reacción en cuestión parece ser electrolítica, produciéndose en las numerosas celdillas formadas por las partículas de plomo adyacentes en el agua y siendo los productos de reacción los óxidos de plomo y los óxidos hidratados del plomo (posi-
30 blemente, plumbato, o plumbita, en vista de la natura-

376 139 52 FEB. 1952



leza anfótera de los óxidos de plomo). Las pruebas de difracción de rayos X indican que el compuesto principal que entra aquí es el monóxido de plomo (litar-girio), predominantemente en la forma alfa o de baja temperatura.

La hipótesis de la acción electrolítica como reacción que forma el agente o agentes ligantes en la composición está apoyada por pruebas realizadas utilizando plomo puro con agua destilada, hervida para disipar los gases disueltos. No se produjo ninguna reacción apreciable, ni siquiera después de transcurrir dos semanas. Por otra parte, cuando el agua destilada se saturó de oxígeno, se produjo una reacción muy similar a la obtenida con el agua del grifo. Por lo tanto, parece ser que el oxígeno disuelto y las impurezas, corrientemente presentes en el agua del grifo, entran en la reacción, de manera que su carácter electrolítico parece claro.

La composición puede utilizarse en forma de pasta o masa comparativamente rígida, para moldeo o para aplicación como si fuera yeso, o bien utilizando algo más de agua, puede utilizarse en forma de fango relativamente flúido, para facilitar su vertido. Las pruebas del efecto de variación de la cantidad de agua utilizada mostraron que no era crítico. Por ejemplo, se prepararon tres lotes, utilizando 0,05, 0,0625 y 0,075 gramos de agua por gramo de plomo. La primera de estas muestras era seca y difícil de mezclar y de aplicar con la llana; la segunda se trabajaba bien con una llana y salió agua a la superficie al prensarla

376139



en un molde, siendo su superficie uniforme, mientras que la tercera muestra era fácilmente manejable, pero "caldosa", saliendo mucha agua a la superficie. Es evidente que las muestras abarcaron la gama practica
5 de variación del agua utilizada. Singularmente, el contenido de agua del producto solidificado, calculado por la pérdida de peso durante la solidificación, fué inversamente proporcional al contenido inicial de agua. Este efecto, aun cuando aparentemente anómalo,
10 no afecta la conclusión a que se ha llegado como consecuencia de éstas y similares pruebas, y que fué que se estaba produciendo un producto satisfactorio sobre la gama prácticamente posible de variación del contenido de agua, eliminándose, de todas formas, el ex-
15 ceso de agua durante la solidificación.

Se investigó el efecto del calor y se comprobó que el aumento de la temperatura aceleraría, en realidad, la reacción. De este modo, tanto el uso de agua caliente, vapor recalentado y el vapor saturado bajo
20 presión (por ejemplo, 10 lbs/pulg² manométricas, 239° F) produjeron una reacción más rápida, no siendo el producto definitivo significativamente diferente del producido a la temperatura ambiente. Aun cuando la aceleración de la reacción por el uso de calor u otro me-
25 dio no presenta ninguna ventaja significativa para la mayoría de los fines, es posible que pudieran utilizarse condiciones controladas a más alta temperatura para mayor ventaja en algunas circunstancias, como, por ejemplo, en la fabricaci'on de bloques o ladrillos pre-
30 moldeados.

376139



Se investigó el efecto de una variedad de aditivos sobre la reacción, incluidos el peróxido de hidrógeno, el ácido carbónico, hidróxido de sodio, carbonato sódico, ácido sulfúrico, amoníaco, etc. Al parecer, las variaciones habidas en producto y en tiempo de reacción no indicaron ventaja alguna en la utilización de los reactivos probados, aunque todavía queda la posibilidad de cierta ventaja en la utilización de éstos u otros aditivos en algunas circunstancias. Sin embargo, las pruebas llevadas a cabo indican que la reacción no es sensible a pequeñas cantidades de cierta variedad de productos químicos y que pequeñas cantidades de Sb, As y Cu, que a menudo se encuentran en el plomo, no afectarían muy seriamente la composición.

El plomo en polvo utilizado puede ser del tipo comercial en partículas cuyo tamaño pase por una criba de 200 de malla o más fino. El porcentaje de huecos puede ser de alrededor un 50% (como, por ejemplo, 52,1% en el plomo en polvo agitado y 50,7% en la composición terminada).

Ya que, utilizando tamaños de partícula seleccionados, los huecos teóricos pueden llevarse a niveles por debajo de estas cifras, puede producirse un producto más denso siempre que sea necesario. (La densidad es de aproximadamente 5,61 en comparación con 11.35 a 11.37 para las chapas de plomo laminado o fundido y es satisfactoria para la mayor parte de las aplicaciones de protección contra las irradiaciones). El producto puede presentar asimismo una ligazón satisfac-

376139



toria cuando el porcentaje de plomo por volumen bruto se reduce algo, como, por ejemplo, a aproximadamente una tercera parte.

5 La composición de la presente invención puede tener los intersticios entre las partículas de plomo y sus revestimientos de óxido llenos de cualquiera de una gran variedad de sustancias, que van de elementos ricos en hidrógeno u otros retardadores de neutrones, a los elementos de captura neutrónica y elemento atenuador de gama, como son otros metales pesados, el tungsteno o el uranio agotado, mientras que las sustancias no estorben la reacción ligante de las partículas de plomo.

15 De este modo, la protección de neutrones puede facilitarse mezclando carbono en la composición, lo cual puede llevarse a cabo utilizando polvo de carbón de antracita en una relación (volumétrica) de 4:3 de plomo con carbón. También pueden hacerse mezclas con éxito utilizando relaciones de 1:1 y de 1:3. Apparently, el carbón u otros aditivos meramente ocupan algo más que el espacio del hueco, de manera que la única pregunta que requiere contestación en su adición es sobre la gama de proporciones que son utilizables. Cualquiera de las composiciones de las solicitudes anteriormente indicadas puede utilizarse como
20 relleno, como, por ejemplo, el carbón de piedra u otros carbones y el cemento Portland, los áridos minerales, la colemanita, así como otros minerales de boro, litio y demás metales ligeros, minerales de hierro, minerales de plomo, como la galena, etc. Es evidente
25
30

376 139 32 FEB 1954



que eliminando la necesidad de un cemento u otro
agente ligante para el plomo, como se hace en el
procedimiento de la invención, se permite el uso
de combinaciones de elementos en gamas de densidad
5 hasta ahora no posibles.

Por ejemplo puede proporcionarse una composi-
ción completa para protección utilizando las siguien-
tes partes volumétricas: 4 partes de plomo (malla
200); 3 partes de hidrido de titanio (malla 200);
10 3 partes de mineral de colemanita (Malla 20); 3 par-
tes de agua. Con respecto a los neutrones de alta
energía, el plomo los degrada a aproximadamente 1.0
MeV, haciéndose activados por gamma y estando atenua-
da gamma por el plomo en efecto parejo, dispersando
15 Compton y el efecto fotoeléctrico. La irradiación de
beta resultante de la producción par es atenuada por
los elementos bajos de Z, produciendo gamma de ener-
gía más baja por radiación electromagnética de espec-
tro continuo, lo que es atenuado por el plomo a tra-
vés del efecto fotoeléctrico. El hidrógeno degrada
20 y captura neutrones de todas las energías sobre una
base eficiente como lo hace el titanio sobre una ba-
se relativamente buena, mientras que el oxígeno, el
calcio y el boro degradarán todos los neutrones, par-
25 ticularmente los de menos de 1.0 MeV (megaelectrón-
voltios). Estas y otras acciones producen un efecto
de protección desusadamente completo.

Otras composiciones pueden producirse llenando
los intersticios del plomo con compuestos de boro, co-
30 mo por ejemplo, 4 partes por peso de plomo y una par-

376 139



te por peso de carburo bórico. El boro también puede adoptar la forma de nitrído bórico.

En general, cualquiera de los elementos de protección útiles, de alto o bajo contenido de Z, puede utilizarse con el plomo, como, por ejemplo, los compuestos de litio en la clase de bajo contenido de Z, y tungsteno o uranio agotado y sus compuestos en la clase de alto contenido de Z.

N O T A

10 Se reivindican no como nuevos sino como no conocidos ni practicados en España, para que sean objeto de una Patente de Introducción en España, por diez años, los puntos siguientes:

15 1.- Procedimiento para formar una composición de plomo, caracterizado porque se mezcla plomo pulverizado con aproximadamente 5% de agua, impidiendo substancialmente la evaporación del agua durante un período inicial de asentamiento, y curando luego la composición inicialmente asentada mediante evaporación del agua que queda en ella después del asentamiento inicial.

25 2.- Procedimiento para formar una composición de plomo, según la reivindicación 1, caracterizado porque el plomo y el agua se ponen en un molde durante el asentamiento inicial.

30 3.- Procedimiento para formar una composición de plomo, según reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la cantidad de agua empleada es tal como para formar una pasta espesa, aplicándose la mezcla a una superficie bajo forma de pasta y asentándose "in

376139



situ".

4.- Procedimiento para formar una composición de plomo, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los intersticios entre las partículas de plomo y sus productos de reacción están ocupados por sustancias que no son plomo o sus productos de reacción con el agua, bajo forma de partículas.

5.- Procedimiento para formar una composición de plomo, según la reivindicación 4, caracterizado porque las citadas partículas de sustancias son carbono u otros elementos de número atómico bajo y/o sus compuestos.

6.- Procedimiento para formar una composición de plomo, según cualquiera de las reivindicaciones 1 á 4, caracterizado porque las citadas partículas de sustancias son titanio u otros elementos de número atómico elevado y/o sus compuestos.

7.- PROCEDIMIENTO PARA FORMAR UNA COMPOSICION DE PLOMO.

Todo conforme se describe en la Memoria que antecede, y se reivindica en su NOTA.

Esta Memoria consta de once hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 2 de Febrero de 1.970

CHEMTREE CORPORATION

P. A.

