

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

6 NOV. 1978

ES

NUMERO	458.504
FECHA DE PRESENTACION	5.5.77

AI



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

<p>30 PRIORIDADES:</p> <table border="1"> <tr> <td>31 NUMERO</td> <td>32 FECHA</td> <td>33 PAIS</td> </tr> <tr> <td>5711/76</td> <td>6.5.76</td> <td>Suiza</td> </tr> </table>			31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS	5711/76	6.5.76	Suiza
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS						
5711/76	6.5.76	Suiza						
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	68 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA						
<p>GO IN</p>								
<p>64 TITULO DE LA INVENCION</p> <p>"PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION DEL CONTENIDO DE ALCOHOL ETILICO DE UN GAS MEDIANTE UNA REACCION DE COLOR"</p>								
<p>71 SOLICITANTE (S)</p> <p>1) LUCIEN ETZLINGER, 2) CARL WILHELM KOELKER, 3) CLAUS HERMANN GROSSMANN y 4) MULTI MARKETING SERVICES AG</p>								
<p>DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1) Rue de la Muse 10, CH-1200 Genf, Suiza, 2) Himmel rich 18, CH-6340 Baar, Suiza, 3) Goldbacherstrasse 56, CH-8700 Küssnacht, Suiza y 4) Laufenstrasse 82, CH-4053 Basilea, Suiza</p>								
<p>72 INVENTOR (ES)</p> <p>Denys Monnier y Pierre Bolle</p>								
<p>73 TITULAR (ES)</p>								
<p>74 REPRESENTANTE</p> <p>D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 65.822)</p>								

1 Es objeto del presente invento un nuevo reactivo  
para la determinación del contenido de alcohol etílico de  
un gas por medio de una reacción de color, especialmente  
para determinar el contenido de alcohol etílico del aire  
5 de expiración o exhalación de un hombre.

Ya desde hace tiempo es sabido que se puede deter-  
minar el contenido de alcohol etílico del aire de expira-  
ción de un hombre mediante una reacción de color, que se  
basa en la reducción de una solución de bicromato por el  
10 alcohol etílico; en este caso, el color amarillo original  
de la solución se convierte en verde.

Este método ha sido utilizado desde hace mucho  
tiempo por la policía de muchos países para la determina-  
ción y el castigo con multas de embriaguez en el tráfico  
15 de carretera. Para este fin, el reactivo de bicromato era  
colocado en un tubito de vidrio, a través del cual debía  
expirar el conductor de vehículo sospechoso. Sin embargo,  
en esta forma de realización sencilla y barata el método  
ha sido abandonado nuevamente, ya que se manifestó pronto  
20 como inexacto e indigno de confianza. Principalmente era  
el cambio de color de amarillo a verde, sobre todo, cuya  
evaluación planteaba considerables dificultades: tal cam-  
bio de color no es muy fácil de reconocer en el caso de  
los colores claros debidos a la cantidad y a la concentra-  
25 ción del reactivo de bicromato en el tubito de ensayo. Si  
el ensayo del alcohol, además de ello, se lleva a cabo por  
la noche, con luz artificial, entonces el reconocimiento  
del cambio de color sólo se puede realizar con muchos pro-  
blemas.

30 Cuando se abandonó esta forma de realización, se

1 mejoró adicionalmente el método de bicromato y, mediante  
ayuda de un fotómetro, se le convirtió en un método exac  
to y cuantitativo. No obstante la exactitud y la confia-  
bilidad alcanzadas se logran a costa de una complejidad  
5 más elevada del método, es decir por una correspondiente  
susceptibilidad a las perturbaciones y un precio corres-  
pondiente de los aparatos. A causa de su precio relativam  
ente alto, tales aparatos, como puede comprenderse, sólc  
pueden ser puestos a disposición de la policía en número  
10 limitado.

En cualquier caso faltaba hasta ahora un método  
para la determinación del contenido de alcohol etílico en  
el aire de expiración, que por un lado fuese tan sencillo  
y barato que fuera apropiado para la investigación en se-  
15 rie de los conductores de vehículos y por otro lado tuvier  
a una confiabilidad más elevada que el método de bicromam  
to originalmente utilizado.

Tal método se ha encontrado ahora gracias al nuevo  
reactivo según el invento. El reactivo consiste en una  
20 mezcla íntima de (1) pentóxido de yodo, (2) un nitrato met  
tálico incoloro o ácido nítrico concentrado y (3) ácido  
sulfúrico al 75 hasta 98% (peso/peso), de manera tal que  
el color originalmente blanco del reactivo, dependiendo  
del contenido de alcohol etílico aportado, se convierte en  
25 rosa, pardo o negro.

La concentración preferida del ácido sulfúrico se  
encuentra entre 80 y 98% (peso/peso).

Como nitrato metálico incoloro se utiliza en gene-  
ral nitrato de sodio, de potasio o de cerio (trivalente)  
30 en forma del hexahidrato,  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ .

1 El reactivo es adsorbido ventajosamente sobre un  
material de soporte poroso, inerte y sólido. Como mate-  
rial de soporte entran en consideración, entre otros, gel  
de sílice, Kieselgur (tierra de infusorios), tierra de ba-  
5 tán, zeolitas y óxido de aluminio; se prefiere gel de sí-  
lice, sobre todo uno que tiene un tamaño medio de granos  
de 0,2 a 0,5 mm o un tamaño de malla 35 hasta 70 (según  
ASTM), por ejemplo "gel de sílice 100" de la firma Merck  
AG, Darmstadt (República Federal Alemana). El aire de ex-  
10 piración a investigar es insuflado luego a través de la  
masa porosa con reactivo.

De acuerdo con una forma preferida de realización  
el reactivo, por 100 g de gel de sílice, contiene (1) 10  
hasta 50 y preferiblemente 10 hasta 20 g de pentóxido de  
15 yodo, (2) 5 hasta 25 y preferiblemente 5 hasta 15 g de ni-  
trato metálico o 3 hasta 10 y preferiblemente 4 hasta 5  
ml de ácido nítrico concentrado y (3) 50 hasta 120 y pre-  
feriblemente 80 hasta 100 ml de ácido sulfúrico al 80  
hasta 98% (peso/peso).

20 En lugar de ser adsorbido sobre un material de so-  
porte sólido el reactivo puede presentarse también en for-  
ma de una solución, preferiblemente en ácido sulfúrico de  
concentración moderada. Para ello es apropiado ácido sul-  
fúrico al 10 hasta 50%, especialmente al 20 hasta 30%,  
25 por ejemplo al 25% (peso/peso). En esta solución se hace  
pasar luego a su través el aire de expiración a investi-  
gar.

En estado puro el reactivo es de color blanco.  
Contiene, como nitrato metálico nitrato de cerio (triva-  
lente) y este último está impurificado por formación de  
30

1 nitrito de cerio (tetraivalente) de manera que el reactivo puede tener una débil coloración de amarillo. Por lo tanto, se debe procurar que para la preparación del reactivo sólo se utilicen productos puros.

5 Por introducción de alcohol etílico se efectúa casi inmediatamente una reacción redox con formación y separación de yodo elemental; el yodo separado permanece suspendido en el ácido sulfúrico concentrado o también disuelto en parte. Genera una coloración intensa, que  
10 - dependiendo de la concentración de yodo, o de alcohol etílico - es primero rosa, luego parda o pardo violeta, y finalmente negra. Se mencionará además que la reacción redox se realiza sin que se tenga que calentar la mezcla de reactivo y alcohol etílico; a causa de la dilución  
15 del ácido sulfúrico concentrado por el vapor de agua del aire expirado se efectúa un calentamiento espontáneo del reactivo, que favorece y activa la reacción. Además de ello, el nitrato metálico o el ácido nítrico concentrado ejerce un efecto catalítico decisivo para el rápido desarrollo de la reacción.  
20

En el caso de utilizarse un reactivo que contenga ácido nítrico concentrado o bien nitrato de sodio o de potasio, la reacción de color se desarrolla ciertamente de modo claro y manifiesto, pero se efectúa de manera más  
25 pronunciada y además prácticamente instantánea en el caso de utilizarse nitrato de cerio (trivalente). Este último constituye, por lo tanto, el nitrato metálico preferido y el reactivo de acuerdo con el invento.

30 Un cambio de color de blanco a colores vivos e intensos - tales como pardo y negro con el nuevo reactivo -

1 puede reconocerse naturalmente a simple vista considera-  
blemente mejor que un cambio de color por ejemplo de ama-  
rillo claro a verde claro, tal como ocurría con el reac-  
tivo de bicromato antiguamente conocido en la forma de  
5 realización original. En esto estriba una ventaja técnica  
decisiva del nuevo reactivo. Además de ello el indica-  
dor de color se presenta en el agente oxidante (pentóxido  
de yodo) propiamente dicho, lo cual aporta la ventaja  
de una mayor simplicidad frente a otros reactivos o sis-  
10 temas, que exigen la adición de otro componente en cali-  
dad de indicador de color.

Tal como ya se ha mencionado, el reactivo, espe-  
cialmente en la forma de realización abajo descrita, es  
excelentemente apropiado para la determinación del conte-  
15 nido de alcohol etílico en el aire de expiración de un  
hombre. No obstante, puede ser utilizado igualmente bien  
para la determinación del contenido de alcohol etílico  
de otros gases, tales como por ejemplo el aire normal o  
el aire de una bodega vinícola o de una cámara de desti-  
20 lación; etc.; evidentemente, es condición previa en tal  
caso que estos gases o estas mezclas de gases no contengan  
ninguna otra sustancia reductora aparte de alcohol  
etílico.

Para la utilización en la práctica, se prefiere  
25 la variante de realización en la cual el reactivo contiene  
nitrato de cerio (trivalente) hexahidratado en calidad  
de nitrato metálico, está adsorbido sobre gel de sílice  
y se presenta en forma de un granulado. En la preparación,  
además del grado de pureza de los productos, se debe pres-  
30 tar atención a obtener una homogeneidad lo más completa po

1 sible de la mezcla. Para este fin el pentóxido de yodo y  
el nitrato de cerio (trivalente) hexahidratado se prepara-  
rán ventajosamente sólo poco antes del mezclado, con  
el fin de evitar cualquier absorción de humedad. Además  
5 de ello, es ventajoso impregnar el gel de sílice con el  
ácido sulfúrico concentrado, mezclar finamente entre sí  
el pentóxido de yodo y el nitrato de cerio (trivalente),  
y luego añadir esta mezcla gradualmente al gel de sílice  
impregnado, siempre que éste último tenga todavía una  
10 consistencia pastosa. Finalmente, el reactivo así prepara-  
do es homogeneizado y desmenuzado mediante una máquina  
sacudidora, hasta que esté totalmente secado y se presen-  
te como granulado.

15 En esta forma es cargado en un tubito de ensayo  
a base de material transparente, por ejemplo vidrio o  
material sintético, que tiene por ejemplo una longitud  
de 5 cm y un diámetro interior apropiado, por ejemplo de  
3 mm, y a través del cual se insufla el aire de expira-  
ción a investigar. Entonces se pueden ajustar en el tubi-  
20 to de ensayo, para un determinado volumen de aire de ex-  
piración con un determinado contenido de alcohol etílico,  
la cantidad pesada de reactivo o la longitud y el espesor  
de la masa de reactivo, de un modo tal que la intensidad  
de color - rosa/pardo/negro - y la longitud de la colora-  
ción indiquen el contenido en o/oo de alcohol etílico.  
25 Con una composición química establecida del reactivo y  
con una concentración dada de sus componentes, la sensi-  
bilidad de tal tubito de ensayo depende en efecto, por  
un lado, del diámetro interior del tubito, de la longi-  
tud de la masa de reactivo y del grado de consolidación  
30

1 de la masa de reactivo, y por otro lado de la cantidad de  
alcohol etílico contenida en el aire expirado. Además de  
ello, se puede graduar a deseo la sensibilidad del reacti  
vo por adición de alumbre o de agua. Por lo tanto, se pue-  
5 den escoger los parámetros mencionados de una manera tal  
que aparezca la reacción de color cuando en la sangre de  
la persona investigada, que efectúa una expiración a tra-  
vés del tubito de ensayo, el contenido de alcohol sea por  
ejemplo de 0,3 o/oo, 0,5 o/oo ó 0,8 o/oo. Mediante ajuste  
10 apropiado de las cantidades, dimensiones y proporciones se  
puede determinar por consiguiente con facilidad cualquier  
magnitud de la alcoholemia.

Por consiguiente, el reactivo de acuerdo con el  
invento y el método de determinación que se basa en el mis-  
15 mo proporcionan a la policía un medio sencillo, barato y  
rápido, es decir un método que echaba en falta la policía  
desde hace mucho tiempo, para el control en serie de con-  
ductores de vehículos en cuanto a embriaguez o sobriedad.  
La determinación de la alcoholemia por el método fotomé-  
20 trico de bicromato o por toma y análisis de una muestra de  
sangre, se aplican entonces sólo a los conductores que con  
ayuda del nuevo reactivo han sobrepasado el umbral críti-  
co ajustado.

El reactivo en forma del tubito de ensayo mencio-  
25 nado es apropiado también para otra utilización, también  
valiosa, a saber para un autocontrol por parte de los con-  
ductores de vehículo, antes de que se sienten de nuevo  
frente al volante. Para este fin, los tubitos de ensayo  
pueden ser puestos a disposición, por ejemplo a la salida  
30 de restaurantes y locales públicos, en gasolineras de pare

1 dores, etc.

En los siguientes ejemplos, las partes que se indican son siempre partes en peso, a menos que se indique otra cosa distinta.

5 Ejemplo 1.

10 Se emplean 100 partes de "gel de sílice 100" de la firma Merck AG, que previamente han sido bien secados a 110°C, 184 partes (= 100 partes en volumen) de ácido sulfúrico al 98%, 15 partes de pentóxido de yodo y 5 partes de nitrato de cerio (trivalente) hexahidratado,  
Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O.

15 El gel de sílice es impregnado lentamente, con agitación, con el ácido sulfúrico, de manera que se forma una mezcla totalmente homogénea. El pentóxido de yodo finamente pulverizado y el nitrato de cerio (trivalente), también finamente pulverizado, son bien mezclados entre sí y esta mezcla es introducida gradualmente en el gel de sílice impregnado, siempre que éste todavía sea pastoso  
20 y en cualquier caso antes de que se haya secado totalmente. Después de ello el conjunto es mezclado y desmenuzado vigorosamente en una máquina agitadora, hasta que se haya formado un granulado sólido y fino.

25 Una determinada cantidad de granulado es introducida en el tubito de ensayo de 5 cm de longitud y es consolidada, de manera que con ella se llena en el centro del tubito de ensayo una longitud de 1 cm. La masa de reactivo es colocada entre dos elementos de apoyo permeables al aire. Como elemento de apoyo son apropiados dis  
30

1       cos a base de frita de vidrio, tacos de lana de vidrio o  
también varillas cuadrangulares de Teflon. Luego se cie-  
rran a la llama ambos extremos del tubito de ensayo. Se  
debe procurar que el tubito y los cierres sean química-  
5       mente puros, y que el cierre a la llama no se efectúe de  
masiado cerca del reactivo ya que éste, bajo la acción  
del calor, se podría colorear y perder su efecto.

#### Ejemplo 2.

10       Se procede como se describió en el Ejemplo 1, pe-  
ro utilizando 100 g de "gel de sílice 100", 184 g de áci-  
do sulfúrico al 98%, 10 g de pentóxido de yodo y 5 g de  
nitrato de cerio (trivalente) hexahidratado.

#### Ejemplo 3.

15       Se procede como se describió en el Ejemplo 1, pe-  
ro utilizando 100 g de "gel de sílice 100", 184 g de áci-  
do sulfúrico al 98%, 15 g de pentóxido de yodo y 5 ml de  
20       ácido nítrico concentrado (densidad 1,38 a 1,41).

#### Ejemplo 4.

25       Se procede como se describió en el Ejemplo 1, pe-  
ro utilizando 100 g de "gel de sílice 100", 184 g de áci-  
do sulfúrico al 98%, 6 g de agua, 10 g de pentóxido de  
yodo y 6 g de nitrato de cerio (trivalente) hexahidrata-  
do.

1 EJEMPLO 5

5 Se procede tal como se describió en el Ejemplo 1, pero utilizando 100 g de "gel de sílice 100", 184 g de ácido sulfúrico al 98%, 6 g de agua, 10 g de pentóxido de yodo y 8 g de nitrato de potasio.

EJEMPLO 6

10 Se procede como se describió en el Ejemplo 1, pero utilizando 100 g de "gel de sílice 100", 110 ml de ácido sulfúrico al 80%, 15 g de pentóxido de yodo y 5 g de nitrato de cerio (trivalente) hexahidratado.

15

REIVINDICACIONES

20

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25

1ª.- Procedimiento para la determinación del contenido de alcohol etílico de un gas mediante una reacción de color, particularmente para determinar el contenido de alcohol etílico del aire de expiración de los seres humanos, caracterizado porque se hace pasar el gas a estudiar a través de una mezcla íntima de (1) pentóxido de yodo, (2) un nitrato

30

03058

1 metálico incoloro o ácido nítrico concentrado, y (3) ácido  
sulfúrico al 75 hasta 98% (peso/peso), con lo que el color  
blanco original de la mezcla cambia a rosa, pardo o negro,  
dependiendo del contenido introducido de alcohol etílico.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, ca-  
racterizado porque el nitrato metálico es nitrato de sodio,  
nitrato de potasio o nitrato de cerio (trivalente) hexahi-  
dratado.

10 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª  
o 2ª, caracterizado porque la mezcla está adsorbida sobre un  
material de soporte poroso, inerte y sólido, preferiblemen-  
te un gel de sílice.

15 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, ca-  
racterizado porque el material de soporte consiste en un gel  
de sílice con un tamaño medio de granos de 0,2 a 0,5 mm o  
un tamaño de malla 35 a 70 (ASTM).

20 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 3ª o  
4ª, caracterizado porque la mezcla contiene, por 100 g de  
gel de sílice, (1) 10 a 50 g, preferiblemente 10 a 20 g de  
pentóxido de yodo, (2) 5 a 25 g, preferiblemente 5 a 15 g de  
nitrato metálico ó 3 a 10 ml, preferiblemente 4 a 5 ml de  
ácido nítrico concentrado, y (3) 50 a 120 ml, preferiblemen-  
te 80 a 100 ml de ácido sulfúrico al 80 hasta 98% (peso/peso).

25 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, ca-  
racterizado porque la mezcla se presenta en forma de un gra-  
nulado y en un tubito de ensayo a base de material transpa-  
rente, por ejemplo vidrio o material sintético.

30 7ª.- Procedimiento para la determinación del conte-  
nido de alcohol etílico de un gas mediante una reacción de  
color.

1

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

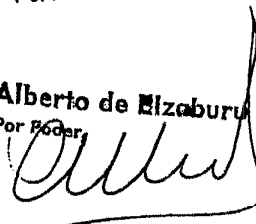
Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 10. MAY 1978

P.A.

**Alberto de Elizaburu**  
Por Poder



10

15

20

25

30

03058

JGA.