

203022

P.- 9950.-

Nº. 62585 - Case 13147.



MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

3 MAY. 1952

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
d e

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

formulada el 16 de Abril de 1952, bajo el Nº. 203.022,

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad NORTEAMERI-
CANA, establecida e-n 30 Rockefeller Plaza, Nueva York,
N.Y. Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE PREPARAR UN PRODUCTO QUE CONTIENE UNA CIANAMIDA ACIDA DE METAL ALCALINO".

El presente invento se refiere a la preparación de un producto que contiene una cianamidad ácida de metal alcalino, que es particularmente apta para su empleo como desfoliante.

5

En regiones áridas, que relativamente carecen

203022

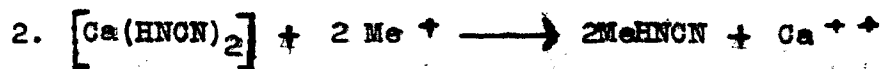
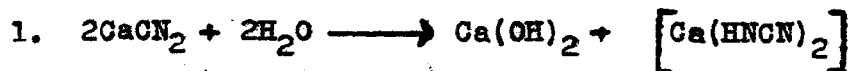
3 MAY



de rocío, los desfoliantes ácidos de metal alcalino son
considerablemente superiores a la cianamida cálcica. Sin
embargo, su aplicación con anterioridad al presente inven-
to se veía impedida por su gran coste, no existiendo me-
5 dios conocidos de prepararlas comercialmente a una escala
de precios comparable a la de la cianamida cálcica. Un ob-
jeto del presente invento es el de crear un procedimiento
económico para su preparación.

De acuerdo con el invento, se crea un método
10 de preparar un producto que contiene una cianamida ácida
de metal alcalino, que comprende calentar una mezcla de
reacción de cianamida cálcica, agua y un hidróxido de me-
tal alcalino, a una temperatura de 60-80°C, a una presión
subatmosférica que no exceda de 228 mm. de mercurio, para
15 separar agua de la cianamida ácida de metal alcalino en
dispersión acuosa resultante, siendo de 1: al menos 1,5:
al menos 0,8 las respectivas relaciones molares de ciana-
mida de calcio, agua e hidróxido de metal alcalino.

El mecanismo de reacción probable al conver-
20 tir la cianamida cálcica en cianamida ácida de metal alca-
lino puede escribirse de modo bastante sencillo:



La facilidad con la cual puede realizarse esta
25 reacción, es, sin embargo, más aparente que real. De he-

203022



hecho, es muy difícil obtener buenos rendimientos de cianamida ácida de metal alcalino por la citada reacción. La dificultad principal reside en la descomposición resultante de la evaporación del medio acuoso. En estas reacciones secundarias, el nitrógeno de la cianamida tiende a convertirse en urea, amoníaco, y similares. En realidad, al investigar las condiciones necesarias para dar un rendimiento máximo de cianamida ácida de metal alcalino reduciendo simultáneamente la descomposición del nitrógeno de la cianamida a un mínimo, se encontró que eran críticos diversos factores, tales como la cantidad de agua en la masa de reacción, la temperatura de la reacción, el compuesto de metal alcalino elegido, y la magnitud del vacío durante el secado.

El siguiente ejemplo ilustra un procedimiento para llevar a la práctica el invento.

Una solución de una parte en peso de un agente humectante (que luego se describe con más detalle) en 240 partes de agua se prepara en un secador de vacío de cualquier tipo comercial conveniente, tal como un secador de Stokes. A esta solución se añaden 360 partes de nitrógeno calizo (cianamida cálcica bruta) que contienen 230 partes de cianamida cálcica, con acción de mezcla, seguidas por 115 partes de hidróxido sódico con acción de mezcla. La papilla se calienta durante una hora a 70°C con acción de mezcla. La camisa del secador se calienta con agua caliente o vapor durante la operación de secado, durante

MAY. 10



203022

la cual la presión en el secador se reduce a 50-76 mm. de mercurio y la mezcla se agita hasta que el contenido de humedad alcance un valor adecuado, es decir, aproximadamente 1%, lo cual puede precisar una hora o dos más, y luego se descarga la mezcla. Se recuperan 510 partes de material sólido, las cuales contienen aproximadamente 25% de cianamida ácida sódica.

Los reactivos pueden añadirse en cualquier orden sin afectar al rendimiento del material.

Para su empleo como desfoliante en polvo, el producto sacado del secador sólo precisa molerse a la finura deseada y queda listo para su aplicación.

Es necesaria una temperatura de evaporación dentro de la gama de 60-80°C para la operación comercial del proceso. La calidad del material desciende bruscamente por debajo o por encima de esta gama. Dentro de esta gama crítica, se prefiere una temperatura de unos 65-75°C por dar los más altos rendimientos.

Otra peculiaridad de la reacción es que sólo los hidróxidos de metal alcalino dan buenos rendimientos de cianamidas ácidas de metal alcalino por este procedimiento.

Aun cuando es necesario usar una cantidad de agua suficiente para asegurar una reacción de doble descomposición iónica, también es importante mantener el volumen de agua bajo a fin de evitar un período de evaporación largo lo cual tiende a descomponer el ión de cianami-

203022



da. Se apreciará fácilmente que la cantidad de agua adecuada para la producción comercial de cianamida ácida sódica cae dentro de una gama restringida. Evidentemente, al menos debe estar presente una cantidad estequiométrica de agua. Sin embargo, más allá de esta cantidad la cantidad presente debe reducirse en la medida de lo posible para evitar tiempos de secado excesivos. Aun cuando pueden usarse cantidades de agua relativamente grandes, tales como 10-15 moles o incluso más, por mol de cianamida de calcio, se ha comprobado que puede usarse tan poco como aproximadamente 1,5-5 moles de agua por mol de cianamida cálcica contenida. La menor cantidad de agua se prefiere cuando se sigue el citado procedimiento y la mayor cuando se extrae una cianamida ácida de alta calidad, como se explica en lo que sigue.

La cianamida de calcio no precisa ser pura y, de hecho, la cianamida de calcio comercial bastante impura, conocida como nitrógeno calizo, es muy satisfactoria para su uso al practicar este invento. Cuando se usa nitrógeno calizo la cantidad estequiométrica de cianamida de calcio debe calcularse sobre la base de la cantidad contenida en el nitrógeno calizo. Esta cantidad caerá en general dentro de la gama de 56-69%. En interés de la economía, la cantidad de hidróxido de metal alcalino debe ser aproximadamente teórica, aunque puede obtenerse una calidad comercial de desfoliante cuando la cantidad de hidróxido es sólo de 80% de la teórica.

203022



Aun cuando no es necesario usar un agente humectante en el proceso, se ha comprobado que la adición de una pequeña cantidad - incluso tan baja como de una parte en 500 de reactivos - reduce la consistencia de la masa de reacción en grado notable y permite el uso de una cantidad mínima de agua y una cantidad mínima de consumo de energía para gitar la masa. El resultado es un período de reacción más corto con una ganancia general en la calidad de cianamida ácida sódica. Así, el empleo de un agente humectante sirve dos fines no relacionados, a saber, mejora la calidad del material y produce simultáneamente un producto que puede usarse como tal en regiones áridas. El agente humectante empleado debe ser estable a los iones de calcio. Entre tales agentes humectantes están los diversos agentes humectantes sulfonados, tales como el aceite de rojo turco, el agente humectante conocido como "nytron", hecho reaccionando olefinas de cadena larga con cloruro de nitrosilo y preparandó un aducto con sulfito sódico. Todavía otros agentes humectantes adecuados son los sulfonatos arílicos alcoholados tales como "naccanol", "aerosol OS" y similares.

Desde luego, los agentes humectantes elegidos deben ser estables dentro de la gama de temperatura de 60 a 80°C.

Otro detalle crítico del invento es la cantidad de vacío parcial necesario. Se obtienen rendimientos muy escasos con presiones subatmosféricas mayores de apro-

3 MAY 1951



203022

ximadamente 300 mm. de mercurio, pero cuando la presión sobre la masa de reacción cae a 200 o 228 mm. de mercurio o, con preferencia, menos, suponiendo una baja concentración de agua, tal como de 1,5 moles por 1 mol de cianamida cálcica, la calidad resulta aceptable. Sin embargo, con concentraciones de agua relativamente mayores, tales como de 10 por 1 de cianamida cálcica, el vacío parcial no debe ser de más de 12 a 25 mm.

Es, desde luego, posible, conducir la reacción inicial y el secado subatmosférico como fases separadas en recipientes distintos, más bien que en una operación simultánea en un secador de vacío. En tal caso, es importante mantener la temperatura en el recipiente de reacción por debajo de 80°C, y con preferencia mucho menor. De hecho, se ha comprobado que una hora a 40°C es preferible si se usa un reactor inicial a presión atmosférica. La reacción está virtualmente terminada al cabo de una hora a 40-80°C, y la papilla puede entonces hacerse pasar al secador de vacío para tratamiento final, o si se desea una cianamida ácida sódica de alta calidad, relativamente exenta de hidróxido cálcico, la papilla de reacción se filtra primero y se lava y la solución acuosa clara de cianamida ácida de metal alcalino se hace pasar dentro del secador de vacío. En tal operación, unas 175 partes en peso de nitrógeno calizo (con aproximadamente 65% de CaCN_2), unas 56 partes de hidróxido sódico, y unas 350 partes de agua (correspondiendo a la respectiva relación molar de 1:1, 4:14) se hicieron reaccionar

203022



a 40°C, durante una hora, con agitación, después de lo cual la papilla resultante (que contiene aproximadamente 96 partes de cianamida ~~ácida~~ sódica en solución) se filtró. La torta de filtro (que contiene aproximadamente 120 partes de agua) se lavó con unas 120 partes de agua que contiene aproximadamente 3% de cianamida ~~ácida~~ sódica y 3% de hidróxido sódico, y el filtrado y las aguas de lavado se combinaron (aproximadamente 20-22% de sólidos en este punto) y se hicieron pasar a un evaporador-secador de vacío a unos 75°C y unos 76 mm. de mercurio. Cuando la operación es continua, es deseable eliminar el agua en varios evaporadores de vacío más bien que en un recipiente. Así, en una modificación de la anterior operación, el filtrado y las aguas de lavado combinados se enviaron primero a bomba a un evaporador rápido a 75°C y 76 mm. de mercurio y se concentraron para producir una papilla que contenía aproximadamente 57-58% de sólidos antes de enviarla a bomba al secador de vacío final. El secado final al vacío se realizó a unos 65-70°C y 12 a 25 mm. de mercurio durante 1 1/2 horas, dando un producto seco al tacto que dió en el análisis aproximadamente 95% de sólidos totales y que contenía 78-80% de cianamida ~~ácida~~ sódica, un rendimiento total sobre base continua de aproximadamente 85%, referido al nitrógeno calizo. El producto así producido contiene un poco de urea, diciandiamida, e hidróxido sódico.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los ESTADOS UNIDOS DE AMERICA, el 17 de abril de 1951

203022



bajo el Número 221.532, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

---- N O T A ----

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

10 1º. Un método de preparar un producto que contiene una cianamida ácida de metal alcalino, caracterizado por calentar una mezcla de reacción de cianamida cálcica, agua y un hidróxido de metal alcalino, a una temperatura 60-80°C, a presión subatmosférica que no exceda de 228 mm. de mercurio, para separar agua de la cianamida ácida de metal alcalino en dispersión acuosa resultante, siendo
15 las respectivas relaciones molares de cianamida de calcio, agua e hidróxido de metal alcalino de 1: al menos 1,5:

203022



al menos 0,8.

2°. Un método según se reivindica en el punto 1°. , caracterizado por que el calentamiento a dicha presión subatmosférica se lleva a cabo a 65-75°C.

5 3°. Un método según se reivindica en los puntos 1°. ó 2°. , caracterizado por que dichas relaciones molares son de aproximadamente 1: 15: 1,5.

10 4°. Un método según se reivindica e-n cualquiera de los puntos 1°. a 3°. , caracterizado por que dicha mezcla de re-acción se calienta primero a una temperatura que no exceda de 80°C. , a presión atmosférica, y los sólidos presentes se retiran de la dispersión acuosa resultante de cianamida ácida de metal alcalino, calentándose luego esta última a la citada temperatura de 60-80°C. , a dicha presión subatmosférica.

15 5°. Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 1°. a 4°. , caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en presencia de un agente humectante estable al calcio.

20 6°. Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 1°. a 5°. , caracterizado por que el hidróxido de metal alcalino es hidróxido sódico.

7°. Un método de preparar un producto que contiene una cianamida ácida de metal alcalina.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-

203022



tecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez hojas y la presente, e-
scritas a máquina por una sola parte.

Madrid

3 MAY. 1952
5 3 MAY. 1952

P. A.

Alberto de Elzaburd
Por Poder.