

188028



188028

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A FAVOR DE SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DES DÉRIVES DU SOUFRE, DE NACIONALIDAD FRANCESA, RESIDENTE EN Lomme (Nord) (Francia)

s o b r e

"PROCEDIMIENTO PARA LA CONDENSACIÓN DE SUBSTANCIAS POR POLIMERIZACIÓN".

=====

El presente invento hace referencia a la condensación por polimerización, de ciertas substancias que pueden ser fundidas y recristalizadas y, de modo especial, a ciertos derivados de la cianamida (CN_2H_2), tales como la dicianamida (5 - $C_2N_4H_4$), y la melamina ($C_3N_6H_6$).

Para realizar estas condensaciones o polimerizaciones con buenos resultados prácticos, como por ejemplo la de la dicianamida en malamina, la dificultad principal estriba en dominar la elevación de la temperatura, puesto que, una vez 10 - cargada, se acelera la reacción de condensación por el hecho



188028

de ser muy exérmica y esta reacción conduce espontáneamente a un producto que a su vez contiene productos accesorios; por ejemplo en el caso de la melamina, ésta se mezcla a una serie de productos que comprenden la amelina, la amélida, etc. hasta
5 - el hidromelon.

Así pues, sin tomar precauciones especiales el rendimiento en melamina es sencillamente malo.

Este rendimiento se ve notablemente mejorado sí, como se indica en diversas patentes y, de modo especial, en la patente
10 - británica nº 466.957, se opera con amoniaco anhidro en autoclave, bajo presión y en presencia de diluentes o disolventes, destinados a dispersar el calor de la reacción.

Existen otros procedimientos, tales como los descritos en la patente francesa nº 865.480 de fecha 8 mayo 1940, perfeccionado por la patente francesa nº 916.273 del 12 diciembre
15 - 1946 que preconizan la fusión de la dicianamida al aire libre, pero con la adición de fundentes de caracter amoniacal (que tienen por objeto bajar el punto de fusión de la masa) y la introducción en el baño en fusión de amoniaco anhidro, cuya función catalítica no es aun bien conocida; la recuperación de
20 - los fundentes debe tener lugar seguidamente con vistas a la separación de la melamina.

El presente invento tiene por objeto un procedimiento de condensación por polimerización de substancias que pueden
25 - ser fundidas y recristalizadas y, en particular, de los derivados de la cianamida, tales como la dicianamida y la melamina, sin el empleo de la presión, de sales amoniacales y de la dilución.

Este procedimiento que permite obtener un excelente rendimiento y que puede facilmente ser puesto en práctica, se
30 -

5 - caracteriza especialmente por el hecho de que consiste en utilizar el calor de cristalización de la substancia previamente fundida a fin de llevar a cabo la condensación, y a frenar y limitar la elevación de la temperatura resultante de este calor de cristalización mediante una aportación de frío exterior.

10 - De acuerdo con un modo de ejecución preferente, se funde el producto, se le enfría al estado de sobrefusión, se la vacía sobre fundido sobre una superficie fría cuya masa frigorífica sea tal que la elevación de la temperatura resultante del calor de cristalización y de la condensación no pueda sobrepasar la temperatura normal de fusión de la mezcla cristalizada obtenida.

15 - Con preferencia la operación deberá renovarse varias veces. El presente invento tiene igualmente por objeto el aparato necesario destinado a la puesta en marcha del procedimiento anteriormente mencionado.

20 - Otras características y ventajas del invento pueden deducirse de la descripción del mismo que a continuación se detalla.

En el dibujo anexo, dado únicamente a título de ejemplo: La figura 1 representa un esquema de las operaciones sucesivas a realizar así como del aparato, para el caso de una condensación en dos grados.

25 - La figura 2 representa un gráfico que da, en función del tiempo t , expresado en abscisas, la variación de la temperatura T , expresada en ordenadas.

La figura 3 representa una variante del aparato.

30 - De acuerdo con el ejemplo de ejecución representado en la figura 1, el producto (1) que se ha de condensar, es ca-

188028

- 4 -

29



lenta-do primeramente en un recipiente (2) montado, por ejemplo, en forma giratoria en (3). El calentamiento es asegurado con ayuda de una fuente (4) de calor cualquiera. Se eleva así la temperatura del producto (1) después la temperatura ambiente T_a (fig. 1) hasta la T_1 de fusión completa (curva ab).
5 - Una vez fundido el producto, se deja de calentar de manera que su temperatura se reduzca o baje hasta T_2 (parte bc de la curva), el producto permanece en estado de sobrefusión. La temperatura T_2 es elegida de modo que sea ligeramente por encima del umbral inferior de la sobrefusión, es decir de la
10 - temperatura por debajo de la cual la sobrefusión cesa de modo automático.

Una vez que la temperatura ha bajado al valor T_2 , se echa bruscamente en (5) (Fig. 1), el producto sobrefundido y todavía no condensado sobre una bandeja o plano frío (6) sobre el cual se extiende en forma de capa delgada (7). La bandeja o plano (6) está a una temperatura inferior a T_2 , por ejemplo a la temperatura ambiente T_a , de tal suerte que el producto (7) se encuentra inmediatamente enfriado, ligeramente por debajo del umbral de sobrefusión. La cristalización comienza
15 - acompañada de un desprendimiento de calor correspondiente al calor latente de cristalización. La masa se encuentra pues sometida a dos acciones térmicas antagónicas: de una parte el recalentamiento debido a este calor latente de cristalización y, por otra parte, de enfriamiento por conductibilidad de la
20 - parte del plano o bandeja (6). La masa y la temperatura de este plano o bandeja son elegidos de tal modo que:

De una parte, la acción del calor latente es ligeramente preponderante, de suerte que la temperatura del producto, en
25 - el curso de cristalización suba lentamente; la experiencia
30 -

188028

- 5 -

29



demuestra que es esta la condición necesaria y suficiente para que exista la condensación (polimerización) parcial de una parte del producto en curso de cristalización.

5 - De otra parte, la temperatura final T3 alcanzada al término de la cristalización, permanece ligeramente inferior a la temperatura T4 de fusión de la fracción del producto de partida que queda mezclado con la fracción del producto buscado que proviene de la condensación de una parte de este producto de partida u origen.

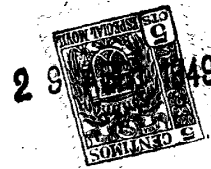
10 - La cristalización de la mezcla una vez terminada en d cesa el desprendimiento de calor de cristalización y, bajo la acción del enfriamiento que se continua y que es debido al plano bandeja (6), baja la temperatura de la mezcla (de) hacia la temperatura ambiente. Pero con el fin de mejorar el rendimiento

15 - térmico, antes de que esta temperatura haya descendido demasiado, se descarga la mezcla cristalizada y se echa en un triturador (8) y del cual, la mezcla una vez molida, desciende a una temperatura T5, más o menos superior a la temperatura ambiente T2, en un segundo recipiente de calentamiento (9) análogo al re-

20 - cipientes (1). La mezcla es nuevamente calentada, esta vez hasta la nueva temperatura de fusión T4 o muy ligeramente por encima de ella (parte ef de la curva) y después, tras enfriamiento a una temperatura próxima a la temperatura de fin de la sobrefusión, la mezcla sobrefundida es echada sobre un nuevo plano

25 - frío sobre el cual la mezcla sobrefundida (11) se extiende y cristaliza con una nueva condensación, a pesar de que su temperatura alcanza en (gh) el valor T5 a lo sumo igual a la temperatura de fusión del producto inicial no condensado contenido en la mezcla que acaba de enriquecerse con el producto resultan-

30 - te de la condensación. El enfriamiento continúa seguidamente



en (hi).

Después de este segundo periodo, se deja enfriar definitivamente en (1j) o se vuelven a empezar, si es necesario, una o varias operaciones similares. Se conoce que la condensación está terminada, sacando una muestra del producto tratado y calentándola por encima de la temperatura de fusión T4 del producto de partida en mezcla por ejemplo en (1k) hasta una temperatura T6 y comprobando que ya no hay más fusión parcial.

Tras el último ciclo de condensación, se efectúa una molienda final (12) y se recoge en (13) el producto final condensado, producto que puede ser purificado por disolución y recristalización.

En la figura 3 se ha representado una variante de aparato en el cual un derretidero (14) de fondo plano, de aluminio por ejemplo, es llevado por un soporte (15), montado en forma giratoria alrededor de un eje vertical XX que permite llevarle, a su turno, sobre una plancha calentadora (16) con resistencia eléctrica por ejemplo y en (17) sobre una plancha de enfriamiento (18) mantenida a la temperatura ambiente o a cualquiera otra temperatura adecuada como por ejemplo la T5 (Fig. 2) comprendida entre T2 y T2.

Al objeto de fijar mejor las ideas, a continuación se describe un ejemplo práctico de aplicación del invento en la fabricación de melamina por condensación de la dicianamida.

EJEMPLO:

Se introducen 500 Kgs. de dicianamida en el derretidero (1) (Fig. 1) o (14) (Fig. 3) y se calientan hasta el punto de fusión (T1) que es de 205-207°C. Una vez que la dicianamida está fundida tiene la forma de un líquido amarillo color oro. Se quita el dispositivo de calentamiento 4 y se deja enfriar hasta los 180°C (T2). La dicianamida queda en sobrefusión



entre T1 y T2. En este momento se echa rápidamente la masa en los platos (6) en forma de una capa de 1 a 4 cm. de espesor. Estos platos o bandejas están a una temperatura de 30° C y su peso es de 2 Kgs. para un peso echado de 10 Kgs.

- 5 - La elevación de la temperatura debida al calor interno de cristalización carga la condensación; ésta continúa hasta los 195° C aproximadamente (T3).

En este momento se para la condensación parcial obtenida. Esta condensación alcanza de 1/4 a 1/2 de la materia tratada según la velocidad a la cual se opera el recalentamiento (cd) (Fig. 2), la duración de este recalentamiento varía entre 10 y 30 minutos respectivamente.

- 15 - Es de tener en cuenta que esta condensación se efectúa con un pequeño desprendimiento de amoniaco que, en la práctica, acompaña siempre a la condensación de la dicianamida.

Una vez terminada la cristalización, se deja enfriar el producto vitrificado hasta la temperatura de 150° C, por ejemplo (T3). Este producto vitrificado se rompe muy fácilmente; se le tritura y se le vuelve a introducir en el dretidero siguiente donde éste nuevamente calentado hasta los 195°-200° C. (T3). A esta temperatura se produce la fusión de la dicianamida no transformada y mezclada, a la melamina formada en el curso de la primera cristalización en tanto que la dicianamida pura no ha fundido tras el primer calentamiento sino a 205-207° C (T1). A esta temperatura (T3), la mezcla se hace pastosa. Es enfriada en estado de sobre-fusión y seguidamente vaciada a 180° C. aproximadamente (en 6) (Fig. 2).

La operación se vuelve a iniciar por tercera vez. Esta

188028

- 8 -

188028

29



tercera etapa es ampliamente suficiente para obtener la condensación total. Se reconoce que esta condensación total ha sido ya obtenida cuando sacada una muestra no reblandece más a una temperatura superior a la del punto de fusión de la dicianamida é inferior a la del punto de fusión de la diana-
5 - mida é inferior a 250 a 300° C, zona de temperaturas en la cual la melamina, que no tiene un punto de fusión determinado, se sublima y descompone.

Se obtiene finalmente de 465 a 460 Kgs. de una melamina
10 - en bruto que no contiene más de 1 a 2% de productos accesorios, insolubles en el agua hirviendo.

El rendimiento final en melamina bruta es aproximadamente de un 90% del peso de dicianamida empleada.

Esta melamina bruta puede ser purificada por los medios
15 - conocidos de disolución y recristalización.

Naturalmente el presente invento no se limita, en modo alguno, al ejemplo indicado. Se aplica, por el contrario, a toda clase de sustancias susceptibles de condensación y cristalización.

20 -

N O T A

= = = = =

En resumen: la patente de invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

1a.- Procedimiento para la condensación de substancias por polimerización que pueden ser fundidas y recristalizadas, tales como los derivados de la cianamida, y en particular, la dicianamida y la melamina; que comprende las características siguientes, consideradas bien separadamente o bien en combinación:

a) Consiste en utilizar el calor de cristalización de la
30 - substancia previamente fundida para operar la condensación,

188028

- 9 -

188028

29



y a frenar y limitar la elevación de temperatura resultante de este calor de cristalización, mediante una aportación exterior de frío.

5 - b) Se funde el producto, se le enfría al estado de sobre-fusión, se le vacía sobrefundido sobre una superficie fría cuya masa frigorífica es elegida de tal forma que la elevación de temperatura resultante del calor de cristalización y de condensación no pueda sobrepasar la temperatura normal de fusión de la mezcla cristalizada obtenida.

10 - c) Se realiza la operación durante varias veces.

d) En el caso de la condensación de la dicianamida en forma de melamina, se funde la dicianamida a 205-207° C aproximadamente; a esta temperatura la dicianamida es echada bruscamente sobre una superficie enfriada en la que cristaliza; 15 - la masa frigorífica de esta superficie es tal que a consecuencia del calor latente de cristalización la temperatura vuelve a subir y se detiene ligeramente por bajo de la temperatura de fusión de la dicianamida restante mezclada a la melamina formada en el curso de la cristalización; después se deja 20 - enfriar y se vuelven a comenzar varias veces las mismas operaciones.

e) Entre las series sucesivas de operaciones no se enfría enteramente la mezcla cristalizada cuya temperatura no desciende por bajo de los 150° C, por ejemplo.

25 - f) Tras un cierto número de series de operaciones, se saca una muestra que se calienta por encima de la temperatura de fusión del producto de origen o partida, por ejemplo por encima de los 207° C, en el caso de la dicianamida, al objeto de comprobar por la ausencia de fusión, que la condensación 30 - deseada es total.

188028

- 10 -

188028 29



g) Se tritura el producto cristalizado tras de cada serie de operaciones.

h) El producto condensado obtenido es purificado por disolución y recristalización.

5 - 2a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA CONDENSAÇÃO DE SUBSTANCIAS POR POLIMERIZACION".

Según se describe en la presente memoria, que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara y dibujos.

Madrid 29 de abril de 1.949

Francisco Javier Plaza
P. P.