



INPI
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0820537-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0820537-0

(22) Data do Depósito: 22/09/2008

(43) Data da Publicação do Pedido: 22/05/2009

(51) Classificação Internacional: B29B 9/06; B29B 9/16; C08J 3/12.

(30) Prioridade Unionista: DE 102007055242.6 de 16/11/2007.

(54) Título: PROCESSO PARA A CRISTALIZAÇÃO DE POLÍMEROS CRISTALIZÁVEIS COM TENDÊNCIA À AGLOMERAÇÃO

(73) Titular: POLYMETRIX AG, Pessoa Jurídica. Endereço: SANDACKERSTRASSE 24, 9245 OBERBÜREN, SUIÇA (CH), Suíça

(72) Inventor: BRENT ALLAN CULBERT; ANDREAS CHRISTEL; MAURICIO RODRIGUES.

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 06/11/2018, observadas as condições legais

Expedida em: 06/11/2018

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO PARA A CRISTALIZAÇÃO DE POLÍMEROS CRISTALIZÁVEIS COM TENDÊNCIA À AGLOMERAÇÃO"**.

[001] A presente invenção refere-se ao processo para a cristalização de polímeros que são empregados em grande escala, a fim de facilitar o armazenamento, o transporte, o tratamento ou o processamento dos polímeros. De acordo com a velocidade de cristalização dos polímeros, ocorre a cristalização de maneira espontânea quando da preparação de partículas de polímero ou tem que ser realizada uma etapa de processo separada para a cristalização. De acordo com a tendência à aglomeração de um polímero, têm que ser escolhidas as condições de processo, no processo de cristalização, de maneira tal que seja garantido um processo estável, que exclua a formação de partículas aglomeradas. A tendência à aglomeração é, nesse caso, dependente da composição do polímero, contudo, também, de suas propriedades de entrada no processo de cristalização. Diferentes testes foram empreendidos, a fim de se modificar as condições de entrada, de maneira tal que a tendência à aglomeração de polímeros diminua.

[002] O documento de número US3746688 (Berkau) descreve uma redução da adesividade de PET no processo de cristalização, por secagem durante várias horas precedente.

[003] O documento de número US 3014011 (Zoetbrood) descreve uma redução da adesividade de PET, no processo de cristalização, por um tratamento anterior com um agente de intumescimento, sendo que sobre tudo água é empregada como agente de intumescimento.

[004] Abstração feita em relação à influência que corre no sentido contrário, do que, aqui, se atribui à água no PET, quando da cristalização, processos deste tipo, para modificação do teor de água, são dispendiosos e necessitam de longos tempos de processo. Em nenhum

caso, não se faz menção ao fato de que se pode facilitar nitidamente o processo por combinação com o processo de granulação e de que se pode reduzir a adesividade dos granulados antes da cristalização.

[005] O documento de número US5919872 (Tung et al.) descreve o emprego de agentes de revestimento, a fim de se reduzir a tendência à aglomeração. Tais agentes de revestimento, no entanto, modificam a composição do polímero, o que não é aceitável para cada aplicação.

[006] Inúmeras das patentes ligam a granulação com uma cristalização subsequente. (US3544525, Balint et al.; EP1203040, Borer et al.; assim como US2005/0085620 Bruckman), sendo que os granulados são mantidos em uma temperatura, na qual ocorre uma cristalização, a qual conduz a um início imediato da cristalização. Uma redução na adesividade antes da cristalização, por conseguinte, não é possível.

[007] O documento de número US7204945 (Bonner) descreve uma combinação direta da granulação com a cristalização subsequente ligeiramente abaixo da temperatura de cristalização. Entretanto, não se faz menção ao fato de que a adesividade dos granulados pode ser reduzida antes da cristalização.

[008] O documento de número WO06/021118 (Christel et al.) descreve um processo, no qual um aquecimento prévio das partículas de polímero ocorre antes da cristalização, por meio de calor de processo, a partir do processo de policondensação em fase sólida subsequente. No entanto, não se faz referência ao fato de que a adesividade dos granulados pode ser reduzida antes da cristalização.

[009] A patente US 7,204,945 refere-se a um processo no qual os pellets de PET são alimentados diretamente após a granulação a um cristizador sem serem substancialmente arrefecidas entre granulação e cristalização. Não é realizado qualquer passo de tratamento das partículas para reduzir a tendência de aglomeração, em que o trata-

mento entre o arrefecimento e a cristalização por agitação é de mais de um minuto a menos de 30 minutos a uma temperatura T1 que está abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero mais de 10°C.

[0010] O documento WO 2007/025903 A1 divulga um método para cristalizar grânulos de plástico suscetíveis de grudar, por exemplo grânulos de PET. Neste caso, os grânulos são movidos durante o passo de cristalização para evitar a aglomeração. O documento ensina assim a cristalização de grânulos de PET com excitação simultânea de vibradores de direção transversal da calha de vibração, mas nenhum processo em que o passo de cristalização precedido por um outro passo do processo em que os grânulos são agitados a uma temperatura T1 e somente então ocorre a etapa de cristalização sob calor, isto é, a uma temperatura maior do que T1.

[0011] Por sua vez, WO 2006/127698 revela um processo para granulação subaquática com subsequente secagem e cristalização de peletes de polímero, processo esse que é concebido para que o calor residual dos peletes produzidos a partir do polímero fundido seja utilizado para a cristalização e não seja necessário fornecer calor adicional. Para fazer isso, os pellets são rapidamente separados da água, secos e alimentados a um agitador, de modo que antes/após a cristalização ocorre a temperaturas substancialmente mais altas.

[0012] Já o WO 2005/044901 refere-se a um processo para o tratamento térmico de peletes de poliéster, de modo a cristalizá-los parcialmente. O método compreende, de forma análoga com o documento WO 2006/127698A a granulação subaquática com secagem subsequente e cristalização, usando o calor intrínseca dos peletes em um dispositivo em movimento, por exemplo um canal de cristalização, no qual os granulados são submetidos a um movimento. A cristalização não é precedida por uma etapa de tratamento que é realizada a uma temperatura T1 com $T1 \leq Tg + 10^{\circ}\text{C}$.

[0013] É uma tarefa da presente invenção, sob exclusão das desvantagens mencionadas acima, colocar a disposição um processo que reduza a tendência à aglomeração de um polímero.

[0014] Essa tarefa é solucionada de acordo com a invenção, colocando-se à disposição um processo para a preparação de um polímero parcialmente cristalino, que compreende as etapas de preparação de uma massa em fusão de polímero a partir de um polímero cristalizável, conformação de partículas e solidificação da massa em fusão de polímero, resfriamento das partículas, tratamento das partículas e cristalização das partículas, sendo que o tratamento compreende uma agitação em uma temperatura, que se situe abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero + 10°C. Por meio disso, se originam partículas com tendência à aglomeração diminuída de maneira tal que se pode conseguir uma cristalização contínua com proporções de retro-mistura nitidamente baixas, por meio do quê se diminui o tempo de residência necessário para a cristalização e, por conseguinte, também se diminui as dimensões e o consumo de energia dos dispositivos de cristalização necessários.

[0015] Polímeros adequados são polímeros termoplásticos cristalizáveis. Os polímeros são obtidos por uma reação de polimerização, tal como, por exemplo, polimerização por meio de radicais livres, aniônica ou catiônica, poliadição ou policondensação a partir de seus monômeros. Polímeros de um tipo de polímero são obtidos a partir do mesmo monômero principal. Uma quantidade limitada de outros monômeros, os assim chamados comonômeros, nesse caso também podem ser empregados. Um exemplo, é polioximetileno (POM), o qual é usualmente preparado por polimerização catiônica ou aniônica a partir de seus monômeros formaldeído e ou seu trímero trioxano. Especialmente, trata-se de policondensados termoplásticos cristalizáveis, tais como poliamida, poliéster, policarbonato, poli-hidróxi-alcanoatos, polilactí-

deos ou seus copolímeros.

[0016] Policondensados são obtidos por uma reação de policondensação sob clivagem de um produto de reação de baixo peso molecular. Nesse caso, a policondensação pode ocorrer diretamente entre os monômeros ou por meio de um estágio intermediário, que é reagido subsequentemente por transesterificação, sendo que a transesterificação, por sua vez, pode ocorrer sob clivagem de um produto de reação de baixo peso molecular ou por polimerização com abertura de anel. O policondensado assim obtido é substancialmente linear, sendo que pode resultar um pequeno número de ramificações.

[0017] Policondensados de um tipo de polímero são obtidos a partir do mesmo monômero principal. Uma quantidade limitada de outros monômeros, os assim chamados comonômeros, pode ser empregada nesse caso.

[0018] No caso de poliéster, trata-se, nesse caso, de um polímero, o qual é usualmente obtido por policondensação a partir de seus monômeros, de um componente de diol e de um componente de ácido dicarboxílico. Diferentes componentes de diol, na maioria dos casos lineares ou cíclicos, são empregados. Igualmente, podem ser empregados diferentes componentes de ácido dicarboxílico, na maioria das vezes aromáticos. No lugar dos ácidos dicarboxílicos, também podem ser empregados seus ésteres de dimetila correspondentes. Exemplos típicos dos poliésteres são poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT) e poli(naftalato de etileno) (PEN), que são empregados ou como homopolímeros ou como copolímeros.

[0019] O poli(tereftalato de etileno) é obtido a partir de seus monômeros, de um componente de diol e de um componente de ácido dicarboxílico, sendo que os componentes de diol, como monômero principal, consiste em etilenoglicol (1,2-etanodiol), e os componentes de ácido dicarboxílico, como componente principal, consiste em ácido

tereftálico. Como comonômeros, interessam outros compostos de diol e de ácido dicarboxílico, lineares, cíclicos ou aromáticos. Comonômeros típicos são dietilenoglicol (DEG), ácido isoftálico (IPA) ou 1,4-bis-hidroximetil-ciclo-hexano (CHDM). Poli (tereftalatos de etileno) adequados apresentam uma viscosidade intrínseca na faixa de 0,3 até 1 dL/g, medida com 0,5 g de PET em 100 mL de fenol/ diclorobenzeno (1:1).

[0020] No caso de poli-hidroxiálcanoatos, trata-se de polímeros, que são obtidos por policondensação a partir de seus monômeros, com a fórmula geral



[0021] sendo que R representa usualmente um hidrocarboneto alifático com 1 até 15 átomos de carbono e n importa em 1 até 10, usualmente, em 1 até 3. Um exemplo típico é poli-hidroxibutirato com $\text{R} = \text{CH}_3$ e $n = 1$.

[0022] No caso de polilactídeos (conhecido como poli (ácido láctico), PLA), trata-se de polímeros, que podem ser obtidos diretamente sob clivagem de água a partir de ácido láctico ou por polimerização com abertura de anel a partir de seus dímeros cíclicos (lactídeos).

[0023] No caso do polímero, pode se tratar de um material novo ou de um material reciclado. Como materiais reciclados, são designados polímeros reprocessados a partir dos processos de preparação e de purificação (pós-industrial) ou polímero reunidos e reprocessados após a utilização pelos consumidores (pós-consumidor).

[0024] Aos polímeros podem ser adicionados aditivos. Como aditivos, são adequados, por exemplo, catalisadores, corantes e pigmentos, bloqueadores de UV, agentes auxiliares de processamento, estabilizadores, modificadores de impacto, agentes propelentes do tipo químico e físico, cargas, agentes de nucleação, agentes de inibição de chama, plastificantes, partículas de barreiras ou aperfeiçoadoras das

propriedades mecânicas, corpos reforçadores, tais como esferas ou fibras, assim como substâncias reativas, tais como, por exemplo, absorvedores de oxigênio, absorvedores de acetaldeído ou substâncias elevadoras do peso molecular, e assim por diante.

[0025] A preparação de uma massa em fusão de polímero ocorre em aparelhagens ou reatores conhecidas no estado da técnica. Fundamentalmente, interessam reatores de polimerização, nos quais são preparados polímeros em fase líquida, tais como, por exemplo, vasos aquecidos com agitação, reatores de gaiola ou reatores com discos, ou aparelhagens, nas quais são fundidos polímeros previamente, tais como, por exemplo, extrusoras ou amassadores. A preparação de massa em fusão de polímero pode ocorrer de maneira contínua ou em batelada. Para o processamento ulterior são preferidos, no entanto, processos contínuos.

[0026] Substâncias voláteis indesejadas, tais como impurezas a partir de um reciclado, solventes remanescentes a partir da preparação de polímero, assim como monômeros, dímeros, oligômeros ou produtos de clivagem a partir da preparação de massa em fusão de polímero, podem ser removidos por meio de um dispositivo de desga-seificação, tais como evaporadores de película ou extrusoras, especialmente extrusoras com mais de um eixo, tais como extrusoras com dois eixos ou extrusoras de anel. À purificação de uma massa em fusão de polímero podem pertencer outras etapas de processo, tais como, por exemplo, uma geração sob pressão, uma filtração, um tratamento térmico ou uma mistura.

[0027] As partículas podem ser conformadas a partir da massa em fusão de polímero em diferentes tipos. É utilizável um cominuidor de pedaços, cordas ou faixas, que foram conformados a partir de massas em fusão de polímero, ou uma conformação direta de partículas, por exemplo, por gotejamento ou atomização.

[0028] Os processos encontram a maior aplicação para a granulação, sendo que, em um dispositivo de saída, especialmente em um bocal ou placa de bocais, são conformadas cordas de polímero individuais a partir de massa em fusão de polímero. Para a preparação de granulados, a partir das cordas de polímero, podem ser utilizadas técnicas de granulação, conhecidas no estado da técnica, tais como granulação de corda, granulação com anel de água, granulação submersa ou granulação de topo (também granulação de face quente), gotejamento ou atomização. Nesse caso, são solidificadas as cordas de polímero, que saem dos canais de massa em fusão, e separadas em inúmeros granulados individuais, sendo que a separação pode ocorrer antes ou depois da solidificação.

[0029] Apesar da aplicação da palavra "água" na designação dos dispositivos de granulação, também podem ser utilizados outros meios líquidos.

[0030] A separação em partículas ocorre, por exemplo, por uma formação de gotas independente, pelo emprego de um meio cisalhante líquido ou por uma separação mecânica, especialmente cortadores. Enquanto que uma formação de gotas independente ou uma formação de gotas forçada por um meio de cisalhamento ocorrem na saída do bocal, pode ocorrer um corte tanto diretamente na saída do bocal, como, também, apenas depois de se percorrer uma distância de tratamento.

[0031] A solidificação da massa em fusão de polímero ocorre por resfriamento com auxílio de um ou mais fluidos de resfriamento, sendo que pode se tratar de meios de resfriamento gasosos (por exemplo, ar, nitrogênio ou CO₂) ou líquidos (por exemplo, água ou etileno glicol) ou uma combinação dos mesmos. Se for utilizado um meio de resfriamento líquido, então, ele tem que ser posteriormente separado das partículas. Isso pode ocorrer, por exemplo, por filtração sob sucção, por uma

corrente de gás, por um secador com percussão ou um secador centrífugo.

[0032] Os tamanhos de partícula médios devem se situar entre 0,5 mm e 10 mm, de preferência, entre 1,5 mm e 5 mm, e, especialmente, entre 2 e 3,5 mm. Como tamanhos de partícula médios vale o valor médio estatístico do diâmetro de partícula médio, que se origina da média da altura, do comprimento e da largura da partícula.

[0033] O peso de granulado preferido importa entre 2 e 100 mg, especialmente acima de 5 mg, especialmente de preferência, acima de 10 mg, e, particularmente, abaixo de 50 mg, especialmente de preferência, abaixo de 30 mg.

[0034] As partículas devem apresentar uma forma de granulado definida, tal como, por exemplo, cilíndrica, esférica, em forma de gota, em forma semelhante à esfera ou em uma forma de projeto, tal como, ela é sugerida, por exemplo, no documento de número EP 0541 674 (Yau). Podem ser utilizadas partículas sólidas ou partículas porosas, que são obtidas, por exemplo, por sinterização, espumação e similares.

[0035] O resfriamento das partículas pode ocorrer como componente da preparação de partículas, ou ser continuado depois da preparação de partículas. Pode ser utilizado o mesmo fluido de resfriamento, tal como no caso da preparação de partículas. No entanto, também podem ser utilizados outros fluidos de resfriamento. Alternativamente, também podem ser utilizados outros dispositivos de resfriamento conhecidos no estado da técnica.

[0036] As condições de contato do meio de resfriamento e das partículas de polímero devem ser selecionadas de maneira tal que o grau de cristalização das partículas de polímero, depois do resfriamento, importe em menos do que 10%, especialmente, em menos de que 5%.

[0037] Depois da conformação das partículas de polímero ocorre uma etapa para a cristalização pelo menos parcial, de acordo com o processo conhecido no estado da técnica, em um reator de cristalização. A cristalização pode ocorrer de maneira contínua ou em batelada. Usualmente, a cristalização ocorre em via térmica. A introdução de calor para tal necessária pode ocorrer por meio de uma parede aquecida do reator de cristalização, por meio de componentes aquecidos no reator de cristalização, por radiação ou por insuflação de um gás de processo quente.

[0038] A cristalização deve se dar, em uma temperatura adequada, durante um tempo de residência adequado. Pela cristalização, deve ser alcançado pelo menos um grau de cristalização, que permita um tratamento térmico ulterior, tal como, por exemplo, uma secagem ou uma policondensação em fase sólida, sem que se chegue, ali, a aglomerações ou formações de grumos.

[0039] A faixa de temperaturas adequadas torna-se evidente, se for observado o tempo de valor correspondente à metade da cristalização ($t_{1/2}$), medido em DSC, como função da temperatura. Ele está limitado, acima e abaixo, pela temperatura, na qual o tempo de valor correspondente à metade da cristalização alcança aproximadamente 10 vezes o tempo de valor correspondente à metade da cristalização mínima, $t_{1/2 \text{ min}}$. Uma vez que tempos de valor correspondente à metade da cristalização ($t_{1/2}$) são determináveis somente de maneira difícil, emprega-se como valor mínimo $t_{1/2 \text{ min}} = 1$ minuto.

[0040] O tempo de cristalização adequado origina-se a partir do tempo, a fim de aquecer o produto para a temperatura de cristalização, mais pelo menos o tempo de valor correspondente à metade da cristalização, na temperatura dada, sendo que são escolhidos para tal, para o tempo de aquecimento, de preferência, 2-20 tempos de valor correspondente à metade, a fim de se alcançar uma cristalização suficiente.

[0041] No caso de poli(tereftalato de etileno), a faixa de temperaturas de situa entre 100 a 220°C, e é alcançado um grau de cristalização de pelo menos 20%, de preferência, de pelo menos 30%.

[0042] A fim de se evitar uma aglomeração das partículas de polímeros que se cristalizam, estas devem ser mantidas em movimento uma em relação às outras. Isso pode ocorrer, por exemplo, pelo emprego de um agitador, de um recipiente movimentado ou sob ação de um gás de fluidização.

[0043] Reatores de cristalização adequados são reatores que vibram, reatores que giram, reatores com agitadores, assim como reatores, que são percolados por um gás de processo, sendo que a velocidade de percolação do gás de processo tem que ser suficiente a fim de movimentar as partículas de polímero. Reatores de cristalização especialmente adequados são reatores de leito fluido ou reatores de leito fluidizado.

[0044] Simultaneamente com a elevação do graus de cristalização, são removidos também possíveis resíduos de um líquido a partir do processo de granulação.

[0045] Se, no processo de cristalização, for utilizado um gás de processo em circuito, então, tem que ser adicionado a este gás fresco ou gás de processo, de maneira suficiente, a fim de se impedir um enriquecimento excessivo do líquido. Como gases de processo, podem ser empregados, por exemplo, ar, nitrogênio, CO₂, vapor d'água ou misturas destes.

[0046] Vários aparelhos para preparação de partículas podem ser ligados com um dispositivo de cristalização. Disso se origina a vantagem de que, no caso de operação contínua de vários dispositivos para a preparação de partículas, é alimentada uma quantidade de partículas constante ao dispositivo de cristalização.

[0047] Opcionalmente, depois da etapa para a elevação do grau

de cristalização, ocorre uma etapa adicional para o tratamento térmico. O tratamento térmico pode ocorrer no vácuo ou sob percolação de um gás. Nesse caso, pode se tratar de uma etapa para a formação adicional da estrutura de cristal, de uma etapa para a secagem ou umectação, de uma etapa para a policondensação em fase sólida (SSP) e/ou de uma etapa para a remoção de substâncias voláteis indesejadas, tais como impurezas a partir de um reciclado, solvente remanescente da preparação de polímero, assim como monômeros, dímeros, oligômeros ou produtos de clivagem a partir da preparação de massa em fusão de polímero. Exemplos para a remoção de substâncias indesejadas são a remoção de monômeros residuais ou dímeros de poliamidas, poli-hidróxi-alcanoatos ou polilactídeos, assim como a remoção de impurezas a partir de materiais de frascos de PET regranulado. Processos SSP são suficientemente conhecidos no estado da técnica e são descritos, por exemplo, em *Moderns Polyesters (Modern Polyesters, Wiley Series in Polymer Science*, Editado por J. Scheirs, T. Long; John Wiley & Sons; 2003).

[0048] Imediatamente depois da cristalização ou depois da etapa adicional para o tratamento térmico, as partículas de polímero podem ser resfriadas para uma temperatura adequada para o armazenamento. O resfriamento ocorre, nesse caso, por processos conhecidos no estado da técnica, por exemplo, em trocadores de calor de placas, em resfriadores de leito fluidizado, em instalações de transporte com um excesso de meio de resfriamento, introdução direta em um líquido de resfriamento ou por contato com uma superfície fria. Mais tarde, as partículas de polímero podem ser processadas para formar produtos, tais como, por exemplo, fibras, faixas, tubos, filmes, peças pneumáticas de extrusão, peças de moldagem por injeção ou peças sinterizadas. Poli(tereftalato de etileno) é processado, por exemplo, para formar uma peça grande para formar corpos ocos, especialmente garra-

fas.

[0049] As partículas de polímero podem ser processadas também imediatamente depois da cristalização ou depois da etapa adicional para o tratamento térmico, para formar produtos.

[0050] De acordo com a invenção, entre o resfriamento das partículas e a cristalização das partículas, ocorre uma etapa para o tratamento das partículas, para a redução de sua tendência à aglomeração. De maneira surpreendente, esse tratamento pode ser realizado em temperaturas relativamente baixas, em tempo curto. Para tal é necessário expor as partículas de polímero a uma introdução de energia por agitação.

[0051] Como agitação, nesse caso, designa-se cada forma de se causar choques mecânicos frequentes sobre as partículas de polímero. A agitação pode ocorrer, nesse caso, diretamente por uma superfície movimentada, portanto, por transmissão de energia mecânica. A agitação também pode ocorrer indiretamente por um fluido, de maneira tal que as partículas estejam expostas a colisões frequentes com outras partículas ou superfícies sólidas. Igualmente, é concebível uma agitação por transmissão de ondas mecânicas, tais como ondas sonoras, pelas quais as partículas podem ser excitadas. Uma outra possibilidade consiste na aplicação de ondas eletromagnéticas, sendo que, aqui, uma excitação das partículas ocorre de dentro, por tanto, por excitação de componentes dentro das partículas. Um exemplo para isso é a excitação de moléculas de água, que podem estar dissolvidas na partícula, por micro-ondas, especialmente micro-ondas pulsadas, isto é, choques de micro-ondas.

[0052] De acordo com a invenção, ocorre a agitação em uma temperatura T_1 , sendo que T_1 importa em abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero mais 10°C . ($T_1 < T_g + 10^\circ\text{C}$). Como limite inferior, vale uma temperatura $T_1 > T_g - 60^\circ\text{C}$, especialmente, $T_1 > T_g -$

40°C, especialmente de preferência, $T_1 > T_g - 30^\circ\text{C}$. Como limite superior, prefere-se uma temperatura $T_1 < T_g + 5^\circ\text{C}$, especialmente, $T_1 < T_g$. No caso do polímero, se se tratar de um poli(tereftalato de etileno) ou de seu co-polímero, então, a temperatura T_1 se situa, de preferência, na faixa de 30°C até 85°C, especialmente, na faixa de 50°C até 80°C.

[0053] As partículas são resfriadas, na etapa de resfriamento prévia, para uma temperatura T_2 . O tratamento de acordo com a invenção pode ser conseguido, se ocorrer o resfriamento das partículas para uma temperatura T_2 na faixa $T_g - 60^\circ\text{C}$ até $T_g + 10^\circ\text{C}$, especialmente para uma temperatura T_2 na faixa $T_g - 40^\circ\text{C}$ até $T_g - 5^\circ\text{C}$. O tratamento pode, então, ocorrer diretamente a seguir ao resfriamento. Um armazenamento ou tamponamento das partículas entre as duas etapas (resfriamento e tratamento), somente é possível se a temperatura das partículas, nesse caso, não cair abaixo de uma temperatura T_1 adequada.

[0054] Alternativamente, pode ser conseguido o tratamento de acordo com a invenção, se ocorrer o resfriamento das partículas para uma temperatura T_2 abaixo de $T_g - 40^\circ\text{C}$, especialmente, abaixo de $T_g - 60^\circ\text{C}$. Isso possibilita um armazenamento e/ou um transporte de longo prazo, se ambas as etapas (resfriamento e tratamento) ocorrerem localmente de maneira separada uma da outra. Previamente em relação ao tratamento ocorre, então, um aquecimento para uma temperatura adequada T_1 . O aquecimento e o tratamento podem ocorrer em aparelhos separados. De preferência, o aquecimento e o tratamento ocorrem no mesmo aparelho. Especialmente adequados para isso são aparelhos, nos quais as partículas são fluidizadas com auxílio de um gás de processo quente, tal como, por exemplo, aparelhos de leito em movimento ou aparelhos de leito fluidizado. Pela corrente de gás aquecida, ocorre simultaneamente um aquecimento e uma agitação.

Usualmente, nesse caso, a temperatura do gás de processo não deve ultrapassar uma temperatura T_g do polímero mais 20°C, uma vez que as partículas ainda amorfas, acima de sua T_g , podem apresentar uma adesividade muito elevada. Como gás de processo, podem ser utilizados quaisquer gases, tanto quanto eles não prejudiquem as propriedades dos polímeros. Usualmente, são utilizados ar, nitrogênio, vapor d'água ou CO₂. No entanto, também podem ser empregados gases, que tenham um efeito intumescimento sobre o polímero.

[0055] A temperatura de transição vítrea (também ponto de transição vítrea T_g) é determinada por meio de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) e, nesse caso, corresponde à temperatura do ponto de inflexão na faixa da transição da fase amorfa do estado vítreo para o estado plástico. Foi medida a T_g , no produto seco, em uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

[0056] A duração necessária do aquecimento depende fortemente do tipo e da intensidade da agitação. De acordo com uma concretização da presente invenção, a intensidade e a duração da agitação devem ser selecionadas de maneira tal que a tendência à aglomeração das partículas, no processo de cristalização subsequente, seja reduzida em torno de um fator de pelo menos 2 ou desapareça completamente. A determinação da tendência à aglomeração ocorre, nesse caso, por meio de um teste de adesividade padronizado.

[0057] Para a avaliação da adesividade de um polímero no processo de cristalização, são cristalizadas partículas de polímero em um cilindro com um fundo de chapa de peneira, por meio de um gás de processo, em uma temperatura de cristalização adequada, durante tanto tempo até que seja essencialmente completada uma cristalização primária. Polímeros com elevada tendência à aglomeração, nesse caso, se aglomeram para formar grandes aglomerados ou até mesmo para formar um bloco aglomerado.

[0058] A quantidade de gás de processo é selecionada de maneira tal que a velocidade do gás no cilindro se situe nitidamente acima da velocidade de liberação das partículas de polímero. A seguir, as partículas de polímeros aglomeradas são expostas a choques de pressão, até que os aglomerados se dissolvam e se decomponham para formar os granulados individuais. O número de choques de pressão em uma dada pressão corresponde à tendência à aglomeração das partículas no processo de cristalização.

[0059] De acordo com uma outra forma de concretização da presente invenção, a intensidade e a duração da agitação devem ser selecionadas de maneira tal que o salto de T_g na DSC aumente em torno de um fator de pelo menos 1,2, especialmente, em torno de um fator de 1,3. Uma tal elevação de salto de T_g é conhecida a partir de T. Yoshii et al., *Thermochimica Acta* 431 (2005) 177 - 181. Aqui, entretanto, ocorre o tratamento de maneira puramente térmica, e são necessários tempos de tratamento muito longos. É descrito um tempo maior do que 170 horas. De acordo com a invenção, o tratamento por agitação é substancialmente mais curto, sendo que tempos de tratamento máximos médios de menos do que 30 minutos, especialmente, de menos do que 15 minutos, são preferidos. O tempo de tratamento mínimo médio preferido importa em mais do que 0,5 minutos, especialmente, em mais do que 1 minuto.

[0060] De acordo com o salto de T_g na DSC, é designado o deslocamento endotérmico do sinal de fluxo de calor em mW, quando da ultrapassagem da temperatura de transição vítrea. Se for medida o salto de T_g no produto seco, em uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O salto de T_g se origina a partir da multiplicação da elevação no ponto de inflexão com a diferença de tempo entre o início e o término. O início se origina, nesse caso, a partir do ponto de interseção entre a linha de base depois da transição vítrea e da inclinação prolon-

gada no ponto de inflexão. Se se encontrar um pico no início ou no final da transição vítrea, então, o máximo de pico extrapolado é utilizado como início do respectivo término. O salto de T_g tem que ser medido em amostras com o mesmo peso ou ser padronizado sobre uma unidade de peso.

[0061] A intensidade da agitação se origina a partir do número de choques, que é transferido, em média, para cada partícula, e a partir da energia, que é transmitida, em média, por choque.

[0062] De acordo com uma concretização preferida, o número de choques médio importa em mais do que 150, especialmente, em mais do que 300, especialmente de preferência, em mais do que 500. Por meio disso, é garantido um tratamento uniforme da superfície completa, por meio do quê é garantida uma redução efetiva da adesividade no processo de cristalização subsequente. Um limite superior se origina a partir do tempo de tratamento máximo (30 minutos) e do número de choques por segundo possível máximo, que, para um dispositivo movimentado mecanicamente assume-se seja 100, e para um dispositivo, no qual a agitação ocorre indiretamente por um fluido, assume-se seja 10. A partir disso, são originados 180.000 e 18.000 choques, respectivamente. A frequência preferida, para dispositivos movimentados mecanicamente, se situa abaixo de 50, especialmente, abaixo de 20 choques por segundo, por meio do quê se reduz o número de choques possível máximo para 90.000 e 36.000, respectivamente. A frequência preferida, para dispositivos movimentados indiretamente por um fluido, situa-se abaixo de 5, especialmente, abaixo de 3 choques por segundo, por meio do quê se reduz o número de choques possível máximo para 9.000, especialmente, 5.400.

[0063] O número de choques é calculado a partir do tempo de residência, dividido pelo tempo de ciclo, multiplicado pelo número de choques por ciclo. Para processos contínuos, é utilizado o tempo de

residência médio. O tempo de ciclo (t) é predeterminado de maneira específica ao aparelho, e pode ser ajustado ou obtido a partir das condições de processo. Portanto, por exemplo, no caso de uma peneira vibratória, a frequência é conhecida. No caso de um tambor rotativo, a velocidade de rotação é conhecida. No caso de um leito fluidizado, que é gerado por uma corrente de gás pulsátil, a frequência de pulsação é conhecida.

[0064] No caso de um leito fluidizado na corrente de gás constante, origina-se o tempo de ciclo a partir da altura de expansão (h) do leito fluidizado conforme se segue:

[0065] O tempo de ciclo (t) corresponde a ascensão (com o tempo de ascensão t_a) e queda (com o tempo de queda t_q) das partículas sobre a altura de expansão (h). $t = t_a + t_q$ com $t_a = 2 \cdot h / v_0$ e $t_q = 2 \cdot h / v_0$.

[0066] A velocidade inicial necessária para isso, a respectiva velocidade terminal resultante (v_0) calcula-se a partir da raiz quadrada de ($2 \cdot g \cdot h$), sendo que $g = 9,81 \text{ m/s}^2$. A altura de expansão (h) corresponde, nesse caso, à diferença de alturas dos leito fluidizado expandido em relação ao leito em repouso.

[0067] O número de choques por ciclo, na maioria das vezes, somente pode ser estimado.

[0068] Fundamentalmente, no caso de um movimento vertical para cima e para baixo sem restrição para cima, ocorre 1 choque por ciclo. No caso de um movimento horizontal da direita para esquerda, são originados 2 choques por ciclo. No caso de movimentos complexos utiliza-se, de maneira simplificada, 1 choque por ciclo.

[0069] Em um tambor rotativo, o número de choques é fortemente dependente do grau de enchimento e do tipo e do número de instalações. Em um tambor menos cheio com pelo menos 2 impelidores de produto, são utilizados 2 choques por rotação.

[0070] A energia que é transmitida, em média, por choque, tem

que ser suficiente, a fim de se garantir uma modificação da estrutura de superfície de tal modo que seja garantida uma redução eficaz da adesividade no processo de cristalização subsequente. De acordo com uma concretização preferida, a incorporação de energia cinética específica média, por choque, importa em mais do que 0,1 J/Kg, especialmente, em mais do que 0,5 J/Kg. Um limite superior se origina a partir da energia máxima com a qual as partículas devem se encontrar uma com as outras ou contra uma superfície, sem que, nesse caso, tendam a uma excessiva formação de pó. Se for assumida uma velocidade de impacto de 20 m/s, então, o valor máximo para a incorporação de energia cinética específica média, por choque, importa em 200 J/Kg. No caso de 10 m/s, originam-se 50 J/Kg.

[0071] A incorporação de energia cinética (E_z) por choque é calculada a partir da massa movida (m) e da velocidade de impacto (v_0) por meio de $E_z = (m/2) \cdot v_0^2$. Para a incorporação de energia cinética específica por choque, esse valor tem que ser novamente dividido pela massa (m). A velocidade de impacto é calculada, nesse caso, a partir de $v_0 = 2 \cdot h/t$. De acordo com o tipo do movimento, h corresponde à altura de queda (no caso de movimento para cima e para baixo) ou da semi-amplitude (no caso de movimento de vai e vem). De maneira correspondente, t corresponde ao tempo de queda ou a um quarto do tempo de ciclo.

[0072] De acordo com uma outra concretização preferida, a intensidade da agitação, expressa como incorporação de energia cinética específica total, importa em mais do que 200 J/Kg, especialmente, em mais do que 400 J/Kg, especialmente de preferência, em mais do que 800 J/kg. Por meio disso, garante-se que a estrutura de superfície molecular das partículas se rearranje de maneira suficiente, a fim de se garantir uma redução efetiva da adesividade no processo de cristalização subsequente. Um limite superior se origina a partir do máximo do

número de choques vezes a energia transmitida, em média, por choque, sendo que esses parâmetros não são selecionáveis de maneira livre, mas, sim, estão acoplados por meio da aceleração alcançável de maneira máxima. Por exemplo, se for atingida, no caso de 5 choques por segundo, uma aceleração de 200 m/s^2 , então resulta disso uma energia por choque de 50 J/Kg , a partir do quê se origina, durante 30 minutos, uma incorporação de energia cinética específica total de, no máximo, 900.000 J/Kg . Usualmente, a incorporação de energia cinética específica completa permanece, contudo, abaixo de 60.000 J/Kg .

[0073] A incorporação de energia de cinética específica completa (E) é calculada a partir do número de choques vezes a incorporação de energia cinética específica média por choque.

[0074] A agitação por transmissão de energia mecânica pode ocorrer, por exemplo, em um aparelho, que realiza um movimento de vai e vem, um movimento circular, um movimento para cima e para baixo, um movimento de turbilhonamento, um movimento de articulação ou um movimento complexo resultante de uma combinação, por meio de que as partículas são alternadamente aceleradas e novamente freadas. Exemplos para tal são peneiras vibratórias, peneiras giratórias, agitadores de plataforma, agitador orbital ou circular, agitador de turbilhonamento, agitador articulado, agitador 3-D.

[0075] A agitação também pode ocorrer em aparelhos, nos quais as partículas sejam transportadas várias vezes para cima e, a seguir, caiam de volta. Exemplos para tal são agitadores de topo, rotativos ou também tambores giratórios, nos quais as partículas são elevadas por meio de instalações (impelidores de produtos).

[0076] São utilizáveis, porém menos preferidos, aparelhos, nos quais as partículas são transportadas por vibração. Exemplos para tais são canais de vibração ou transportadores helicoidais. Aparelhos desse tipo operam usualmente em frequências na faixa de 50 - 200 hertz,

o que somente permite uma pequena transferência de energia por ciclo.

[0077] Não adequados e, por conseguinte, excluídos para o processo de acordo com a invenção, são dispositivos, nos quais atuam sobre as partículas choques e/ou forças cisalhantes relativamente pequenas, contudo, em parte muito fortes, uma vez que, por meio disso, ocorre um tratamento distribuído de maneira pouquíssimo uniforme sobre a superfície. A eles pertencem dispositivos de transporte pneumáticos, dispositivos de transporte por meio de roscas rotativas, assim como recipientes agitados.

[0078] A agitação indireta por um fluido pode ocorrer, por exemplo, em um aparelho de leito movimentado, de leito pulsado, de leito fluidizado ou de leito borbulhado. Nesse caso, um fluido, especialmente um gás de processo, percola um empacotamento de partículas de polímero, de maneira tal que as partículas de polímero sejam turbilhonadas. Pelo turbilhonamento, as partículas são centrifugadas na altura e caem, a seguir, de volta no leito de produto. Pela velocidade, com a qual o gás de processo percola o empacotamento, e pelas proporções geométricas do empacotamento (altura do empacotamento, seção transversal do empacotamento) podem ser influenciadas as condições no leito fluidizado (altura de turbilhonamento, frequência de turbilhonamento). Uma outra possibilidade de influência consiste em uma adição pulsada do gás de processo. Velocidades de gás adequadas (medidas como velocidade de tubo vazio) importam entre 1 e 6 m/s, especialmente, entre 2 e 4 m/s.

[0079] Simultaneamente ao tratamento, podem ocorrer outras etapas de processo. Assim, pode se dar um aquecimento para uma temperatura de tratamento adequada no mesmo dispositivo, no qual também ocorre o tratamento, para o qual são adequados, por exemplo, dispositivos de leito movimentado ou de leito fluidizado, que são pro-

pelidos com um gás aquecido. Por outro lado, durante o tratamento, pode ocorrer uma separação das partículas em diferentes frações, que se diferenciam por seus tamanhos de partícula, densidades e outras propriedades, para a qual são adequados, por exemplo, peneiras giratórias, nas quais, durante o tratamento, ocorre uma separação de partículas indesejavelmente grandes e/ou indesejavelmente pequenas.

[0080] De preferência, durante o tratamento, não ocorre qualquer cristalização. As partículas permanecem substancialmente amorfas. Usualmente, o aumento da entalpia de cristalização, medida na DSC, importa em menos do que 5 J/g. A entalpia é medida, em DSC, em uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A entalpia de cristalização corresponde, nesse caso, à quantidade de calor exotérmica, que é liberada na faixa da formação de cristais primários do polímero.

[0081] Concretizações exemplificativas, assim como outras particularidades podem ser depreendidas das Figuras anexadas e Exemplos.

EXEMPLO 1

[0082] 2,5 Kg de granulados a partir de poli(tereftalato de etileno) com teor de comonômero de 2% em mol de ácido isoftálico, um valor de IV de 0,4 dL/g e um peso de granulado de 15 mg, foram percolados em um cilindro com placa perfurada com 20 cm de diâmetro, durante 15 minutos, com ar com uma temperatura de 60°C, de maneira tal que se originou um leito fluidizado suave, cuja expansão média superou a altura de carga original em torno de 8 cm. Por meio de um pulsador, foi ajustado um tempo de ciclo de 0,46 segundos. A partir disso resulta uma incorporação de energia cinética específica de 0,78 J/Kg por choque, respectivamente 1.530 J/Kg, no total. Os granulados permaneceram, durante o tempo todo de teste, escoando livremente e transparentemente amorfos. Não foram formados quaisquer aglomerados.

EXEMPLO 2

[0083] O Exemplo 1 foi repetido, entretanto, com ar com uma temperatura de 80°C. Os granulados permaneceram, durante todo o tempo de teste, escoando livremente e transparentemente amorfos. Não foram formados quaisquer aglomerados.

EXEMPLO DE COMPARAÇÃO 1

[0084] O Exemplo 1 foi repetido, entretanto, com ar com uma temperatura de 90°C. Os granulados são aglomerados para formar um bloco aglomerado, contudo, permaneceram transparentemente amorfos. Um processamento adicional não foi possível. O granulado apresentou um T_g de 72,2°C e um salto de T_g de 87 mW/g.

EXEMPLO DE COMPARAÇÃO 2

[0085] O Exemplo 1 foi repetido, entretanto, com ar com uma temperatura de 70°C e uma baixa velocidade de gás, que não conduziu a qualquer fluidização. Os granulados permaneceram escoando livremente e transparentemente amorfos. Não foram formados quaisquer aglomerados.

EXEMPLO 3

[0086] Os granulados a partir do Exemplo 1 foram percolados, no mesmo cilindro, durante 8 minutos, com ar de 150°C, em uma velocidade de tubo vazio, de 1,7 m/s. Os granulados são aglomerados para formar um bloco aglomerado e tornaram-se opacamente cristalinos. O bloco aglomerado pôde ser dissolvido por um choque de pressão com 50 kPa (0,5 bar), para formar granulados individuais.

EXEMPLO 4

[0087] O Exemplo 3 foi repetido, entretanto, com granulados a partir do Exemplo 2. Os granulados são aglomerados para formar um bloco aglomerado e tornaram-se opacamente cristalinos. O bloco aglomerado pôde ser dissolvido por um choque de pressão com 50 kPa (0,5 bar), para formar granulados individuais.

EXEMPLO DE COMPARAÇÃO 3

[0088] O Exemplo 3 foi repetido, entretanto, com granulados não tratados. O granulado apresentou um T_g de 69,7°C e um salto de T_g de 67 mW/g. Os granulados são aglomerados para formar um bloco aglomerado e tornaram-se opacamente cristalino. O bloco aglomerado não pôde ser dissolvido, mesmo por 20 choques de pressão com 50 kPa (0,5 bar).

EXEMPLO DE COMPARAÇÃO 4

[0089] O Exemplo 3 foi repetido, entretanto, com granulados a partir do Exemplo de Comparação 2. Os granulados são aglomerados para formar um bloco aglomerado e tornaram-se opacamente cristalinos. O bloco aglomerado não pôde ser dissolvido, mesmo por 20 choques de pressão com 50 kPa (0,5 bar).

EXEMPLO 5

[0090] Um poli(tereftalato de etileno) com 2% em mol de teor de comonômero de ácido isoftálico, um valor de IV de 0,5 dL/g foi extrudado e, a partir disso, foram preparados granulados com um peso de granulado de 18 mg. Diretamente depois da granulação, foram percolados 2,5 Kg de granulados em um cilindro com placa perfurada, com 20 cm de diâmetro, durante 15 minutos, com ar com uma temperatura de 70°C, de maneira tal que se originou uma leve fluidização, cuja expansão média superou a altura de carga original em torno de 8 cm. Por meio de um pulsador, foi ajustado um tempo de ciclo de 0,46 segundos. A partir disso resulta uma incorporação de energia cinética específica de 0,78 J/Kg por choque, respectivamente 1.530 J/Kg, no total. Os granulados permaneceram, durante o tempo todo de teste, escoando livremente e transparentemente amorfos. Não foram formados quaisquer aglomerados. O granulado apresentou um T_g de 72,5°C e um salto de T_g de 100 mW/g.

EXEMPLO 6

[0091] O Exemplo 5 foi repetido, entretanto, somente durante 5

minutos, por meio do quê se reduz a incorporação de energia cinética específica total para 510 J/Kg.

[0092] Os granulados permaneceram, durante o tempo todo de teste, escoando livremente e transparentemente amorfos. Não foram formados quaisquer aglomerados.

EXEMPLO 7

[0093] Os granulados a partir do Exemplo 5 foram percolados no mesmo cilindro, durante 8 minutos, com ar de 175°C, em uma velocidade de tubo vazio de 1,8 m/s. Os granulados são aglomerados para formar um bloco aglomerado e tornaram-se opacamente cristalinos. O bloco aglomerado pôde ser dissolvido por um choque de pressão com 50 kPa (0,5 bar) para formar granulados individuais.

EXEMPLO 8

[0094] O Exemplo 7 foi repetido, entretanto, com granulados a partir do Exemplo 6. Os granulados são aglomerados para formar um bloco aglomerado e tornaram-se opacamente cristalinos. O bloco aglomerado pôde ser dissolvido por 11 choques de pressão com 50 kPa (0,5 bar) para formar granulados individuais.

[0095] Na Tabela 1, estão resumidas a energia cinética específica global e por choque com os parâmetros de teste e a adesividade.

Pré-tratamento	Cristalização	T	t	E_z	E	Choques	Observação
Exemplo 1	Exemplo 3	60°C	15 min	0,78 J/Kg	1530 J/Kg	1	
Exemplo 2	Exemplo 4	80°C	15 min	0,78 J/Kg	1530 J/Kg	1	
Exemplo-V 1	Nenhuma	90°C	12 min	-	-	-	aglomera
Nenhum	Exemplo-V 3	-	-	-	-	>20	aglomera
Exemplo-C 2	Exemplo-V 4	70°C	15 min	0	0	>20	aglomera
Exemplo 5	Exemplo 7	70°C	15 min	0,78 J/Kg	1530 J/Kg	1	
Exemplo 6	Exemplo 8	70°C	5 min	0,78 J/Kg	510 J/Kg	11	

[0096] Na Tabela 2, estão resumidos o salto de T_g , bem como o de T_g com os parâmetros de teste e com adesividade.

Pré-tratamento	Cristalização	T	t	T_g	Salto T_g	Choques	Observação
Exemplo 1	Exemplo 3	60°C	15 min	72,2°C	67 mW/g	1	
Exemplo-V 1	Nenhuma	90°C	12 min	72,2°C	87 mW/g	-	aglomera
Nenhum	Exemplo-V 3	-	-	69,7°C -	67 mW/g	>20	aglomera
Exemplo 5	Exemplo 7	70°C	15 min	72,5°C	100 mW/g	1	

EXEMPLO 9

[0097] O mesmo material, que foi utilizado para o Exemplo de Comparação 3, foi previamente aquecido para 70°C, e em um forno, e, a seguir, tratado durante 10 minutos em um tambor misto com 40 cm de diâmetro e 4 impelidores de produto, à 1 rotação por segundo. Se for assumida uma altura de 40 cm e 2 choques por rotação, então, resulta uma incorporação de energia cinética específica de 3,9 J/Kg por choque, respectivamente 9.400 J/Kg no total.

[0098] Os granulados permaneceram, durante todo o tempo de teste, escoando livremente e transparentemente amorfos. Não foram formados quaisquer aglomerados.

EXEMPLO 10

[0099] Os granulados a partir do Exemplo 9 foram percolados em um cilindro, durante 8 minutos, com ar de 175°C, em uma velocidade de tubo vazio de 1,8 m/s. Os granulados são aglomerados para formar um bloco aglomerado e tornaram-se opacamente cristalinos. O bloco aglomerado pôde ser dissolvido por um choque de pressão com 50 kPa (0,5 bar) para formar granulados individuais.

EXEMPLO 11

[00100] O mesmo material, que foi utilizado para o Exemplo de

Comparação 3, foi tratado continuamente com uma vazão mássica de 400 Kg/h, em um leito movimentado pulsado com 0,3 m² de área. O granulado foi conduzido à 20°C. O gás de tratamento apresentava uma temperatura de 80°C. Por meio disso, o granulado foi aquecido para 74°C. O tempo de residência médio do tratamento (inclusive o aquecimento) importou em 3,6 Minutos. A velocidade de gás importou em 2 m/s. A altura de fluidização importou em 10 cm. Por meio de um pulsador, foi ajustado um tempo de ciclo de 0,5 segundos. A partir disso, resultou uma incorporação de energia cinética específica de 1 J/Kg por choque, respectivamente 420 J/Kg no total.

[00101] Os granulados permaneceram, durante todo o tempo de teste, escoando livremente e transparentemente amorfo. Não foram formados quaisquer aglomerados. O granulado apresentou um T_g de 75,1°C e um salto de T_g de 96 mW/g.

EXEMPLO 12

[00102] Os granulados a partir do Exemplo 11 foram percolados em um cilindro, durante 8 minutos, com ar de 175°C, em uma velocidade de tubo vazio de 1,8 m/s. Os granulados são aglomerados para formar um bloco aglomerado e tornaram-se opacamente cristalinos. O bloco aglomerado pôde ser dissolvido por dois choques de pressão com 0,5 bar para formar granulados individuais.

[00103] Na Tabela 3, estão resumidas a energia cinética específica global e por choque com os parâmetros de teste e a adesividade.

Pré-tratamento	Cristalização	T	t	E _z	E	Choques	Observação
Nenhum	Exemplo-V 3	-	-		-	>20	aglomera
Exemplo 9	Exemplo 10	70°C	10 min	3,9 J/Kg	9400 J/Kg	1	
Exemplo 11	Exemplo 12	70°C	4 min	1,0 J/Kg	420 J/Kg	2	

[00104] Na Tabela 4, estão resumidos a T_g , assim como o salto de T_g com os parâmetros de teste e com adesividade.

Pré-tratamento	Cristalização	T	t	T_g	Salto T_g		Chocques	Observação
Nenhum	Exemplo-V3	-	-	69,7°C	67 mW/g		>20	aglomera
Exemplo 9	Exemplo 10	70°C	10 min	-	-		1	
Exemplo 11	Exemplo 12	70°C	4 min	75,1°C-	96 mW/g		2	

[00105] A partir dos Exemplos, torna-se evidente que existe correlacionamento complexo entre a temperatura, a duração do tratamento e a intensidade do tratamento e a modificação disto resultante da adesividade e do salto de T_g. Em geral, pode ser observado que se aperfeiçoa o tratamento com duração e intensidade crescentes e em temperaturas de tratamento próxima ao T_g.

[00106] A Figura 1 - mostra uma representação do decurso de temperatura de uma primeira concretização do processo de acordo com a invenção.

[00107] A Figura 2 - mostra uma representação do decurso de temperatura de uma segunda concretização do processo de acordo com a invenção.

[00108] A Figura 3 - mostra uma representação do decurso de temperatura de uma terceira concretização do processo de acordo com a invenção.

[00109] A Figura 4 - mostra uma representação do decurso de temperatura de uma quarta concretização do processo de acordo com a invenção.

[00110] A Figura 5 - é uma representação da valoração do salto de T_g.

[00111] A Figura 6 - é uma outra representação da valoração do salto de T_g.

[00112] Nas Figuras 1, 2 e 3, é representado o decurso de temperatura do processo de acordo com a invenção para a preparação de po-

li(tereftalato de etileno) (PET) parcialmente cristalino. Nesse caso, o polímero percorre as etapas de processo A até H indicadas:

A: reator e bocais, preparação da massa em fusão de polímero e conformação de cordas

B: percurso de resfriamento, resfriamento das cordas/granulados

C: granulação, corte das cordas para formar granulados

D: peneiras de classificação, separação de frações finas e superdimensionadas

E: tampão, silos, armazenamento dos granulados

F: aquecedor, aquecimento dos granulados para temperatura de tratamento

G: dispositivo de agitação, agitação dos granulados

H: cristalizador, cristalização dos granulados

[00113] A Figura 1 refere-se a um processo de granulação de corda para a preparação de granulados cilíndricos com a possibilidade de um armazenamento intermediário e subsequente cristalização independente.

[00114] A massa em fusão de PET chega com cerca de 280°C, a partir de um reator de polimerização, em um bocal e percorre bombas, misturadores, condicionadores e filtros, nesse caso possíveis. No bocal, formam-se inúmeras cordas de polímero. As cordas de polímero são resfriadas com água e cortadas debaixo d'água para formar granulados individuais. A seguir, ocorre uma remoção de água e uma separação de poeira e granulados superdimensionados e de aglomerados de granulados. Os granulados são transportados à cerca de 30°C para silos de armazenamento. Em um instante de tempo mais tarde, os granulados são retirados do silo e aquecidos em um aparelho de leito fluidizado para cerca de 70°C. Simultaneamente ao aquecimento, ocorre uma agitação. Depois disso, os granulados são aquecidos para

cerca de 170°C para cristalização e cristalizados.

[00115] A Figura 2 refere-se a um processo de granulação submersa para a preparação de granulados em forma de gel com a possibilidade de um armazenamento intermediário e subsequente cristalização independente.

[00116] A massa de fusão de PET chega com cerca de 280°C, a partir de um reator de polimerização, em um bocal e percorre bombas, misturadores, condicionadores e filtros, nesse caso possíveis. No bocal, formam-se inúmeras cordas de polímero. As cordas de polímero são cortadas imediatamente no bocal para formar granulados individuais e resfriadas com água. A seguir, ocorre uma remoção de água e uma separação de poeira e granulados superdimensionados e de aglomerados de granulados. Os granulados são transportados à cerca de 30°C para silos de armazenamento. Em um instante de tempo mais tarde, os granulados são retirados do silo e aquecidos em um aparelho de leito fluidizado para cerca de 70°C. Simultaneamente ao aquecimento, ocorre uma agitação. Depois disso, os granulados são aquecidos para cerca de 170°C para cristalização e cristalizados.

[00117] A Figura 3 refere-se a um processo de granulação de corda para a preparação de granulados cilíndricos com ligação direta com a cristalização subsequente.

[00118] A massa de fusão de PET chega com cerca de 280°C, a partir de um reator de polimerização, em um bocal e percorre bombas, misturadores, condicionadores e filtros, nesse caso possíveis. No bocal, formam-se inúmeras cordas de polímero. As cordas de polímero são resfriadas com água e cortadas debaixo d'água para formar granulados. A seguir, ocorre uma remoção de água. As condições de resfriamento são escolhidas de maneira tal que os granulados são adicionados, à cerca de 70°C, a um dispositivo de peneira e de agitação. Depois disso, os granulados são aquecidos para cerca de 170°C para

cristalização e cristalizados.

[00119] A Figura 4 refere-se a um processo de granulação de corda para a preparação de granulados cilíndricos com a possibilidade de um armazenamento intermediário e subsequente cristalização independente, sendo que a agitação está acoplada com a granulação.

[00120] A massa em fusão de PET chega com cerca de 280°C, a partir de um reator de polimerização, em um bocal e percorre bombas, misturadores, condicionadores e filtros, nesse caso possíveis. No bocal, formam-se inúmeras cordas de polímero. As cordas de polímero são resfriadas com água e cortadas debaixo d'água para formar granulados individuais. A seguir, ocorre uma remoção de água. As condições de resfriamento são escolhidas de maneira tal que os granulados são alimentados, à cerca de 70°C, a um dispositivo de peneira e de agitação. Depois disso, os granulados são resfriados e, à 30°C, transportados para silos de armazenamento. Em um instante de tempo mais tarde, os granulados são retirados a partir do silo, aquecidos para cerca de 170°C para cristalização e cristalizados.

[00121] A Figura 5 representa um decurso típico de uma curva de DSC quando da ultrapassagem da temperatura de transição vítrea. O ponto W designa o ponto de inflexão. O ponto A designa o início, formado a partir da linha de base prolongada e da inclinação de inflexão prolongada. O ponto B designa o término, formado a partir da linha de base prolongada e da inclinação de inflexão prolongada. A diferença no fluxo de calor entre o ponto A e o ponto B corresponde ao salto de T_g .

[00122] A Figura 6 representa um decurso típico de uma curva de DSC quando da ultrapassagem da temperatura de transição vítrea. O ponto W designa o ponto de inflexão. O ponto A designa o início, formado a partir da linha de base prolongada e da inclinação de inflexão prolongada. O ponto C designa o término e corresponde ao pico extra-

polado, formado a partir da inclinação final de pico e da inclinação de inflexão prolongada. A diferença no fluxo de calor entre o ponto A e o ponto C corresponde ao salto de T_g .

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de um polímero parcialmente cristalino, o qual apresenta as seguintes etapas:

a) preparação de uma massa em fusão de polímero a partir de um polímero cristalizável;

b) conformação de partículas e solidificação da massa em fusão de polímero, sendo que a conformação das partículas pode ocorrer antes ou depois da solidificação;

c) resfriamento das partículas;

d) tratamento das partículas para a redução de sua tendência à aglomeração;

e) cristalização das partículas;

caracterizado pelo fato de que o tratamento, entre o resfriamento das partículas e a cristalização das partículas, ocorre por agitação em uma temperatura T_1 durante um tempo maior do que 1 minuto e menor do que 30 minutos, que se situa abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero mais 10°C , portanto, $T_1 < T_g + 10^{\circ}\text{C}$, e a cristalização ocorre pela via térmica, sob alimentação de calor.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tratamento compreende uma agitação em uma temperatura T_1 na faixa de $T_g - 60^{\circ}\text{C}$ até $T_g + 10^{\circ}\text{C}$.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tratamento compreende uma agitação em uma temperatura T_1 na faixa de $T_g - 40^{\circ}\text{C}$ até $T_g + 5^{\circ}\text{C}$.

4. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que ocorre o resfriamento das partículas para uma temperatura T_2 na faixa de $T_g - 60^{\circ}\text{C}$ até $T_g + 10^{\circ}\text{C}$.

5. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que ocorre o resfriamento das partículas para uma temperatura T_2 na faixa de $T_g - 40^{\circ}\text{C}$ até $T_g + 5^{\circ}\text{C}$.

6. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que ocorre o resfriamento das partículas para uma temperatura T_2 abaixo de $T_g - 60^\circ\text{C}$ e de que, antes da etapa da cristalização, ocorre uma etapa adicional para o aquecimento para uma temperatura T_1 na faixa de $T_g - 60^\circ\text{C}$ até $T_g + 10^\circ\text{C}$.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que ocorre o resfriamento das partículas para uma temperatura T_2 abaixo de $T_g - 40^\circ\text{C}$ e de que, antes da etapa da cristalização, ocorre uma etapa adicional para o aquecimento para uma temperatura T_1 na faixa de $T_g - 40^\circ\text{C}$ até $T_g + 10^\circ\text{C}$.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o resfriamento das partículas ocorre em um fluido de resfriamento e de que, antes do tratamento das partículas para a redução de sua tendência à aglomeração, ocorre uma separação das partículas do fluido de resfriamento.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a intensidade e a duração da agitação são selecionadas de maneira tal que a tendência à aglomeração das partículas no processo de cristalização é reduzida em um fator de 2.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a intensidade e a duração da agitação são selecionadas de maneira tal que o salto de T_g na DSC aumenta em um fator de 1,2, especialmente em um fator de 1,3.

11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a agitação ocorre por turbilhonamento com auxílio de um gás de processo.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a agitação ocorre por movimento mecânico.

13. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracteriza-

do pelo fato de que entre a etapa para o resfriamento das partículas e a etapa para a cristalização, ocorre uma etapa para a separação de partículas grandes indesejadas e/ou de partículas pequenas indesejadas.

14. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, pela agitação, inúmeros choques são transmitidos para as partículas, sendo que ocorre o número de choques médios sobre as partículas de mais do que 150, de preferência, de mais do que 300, especialmente de preferência, de mais do que 500.

15. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, pela agitação, inúmeros choques são transmitidos para as partículas, sendo que ocorre uma incorporação de energia cinética específica por choque de mais do que 0,1 J/Kg, de preferência, de mais do que 0,5 J/Kg, especialmente de preferência, de mais do que 1 J/Kg.

16. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, pela agitação, inúmeros choques são transmitidos para as partículas, sendo que, globalmente, ocorre a incorporação de energia cinética específica de mais do que 200 J/Kg, de preferência, de mais do que 400 J/Kg, especialmente de preferência, de mais do que 800 J/Kg.

17. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que se trata, no caso de polímeros, de policondensados, especialmente de poliamidas, poliésteres, policarbonato, polihidróxi-alcanoatos, polilactídeos ou seus copolímeros.

18. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que se trata, no caso de poliéster, de um poli(tereftalato de etileno) ou de seu copolímero.

19. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a agitação ocorre em uma temperatura na faixa

de 30°C até 85°C.

20. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a agitação ocorre em uma temperatura na faixa de 50°C até 80°C.

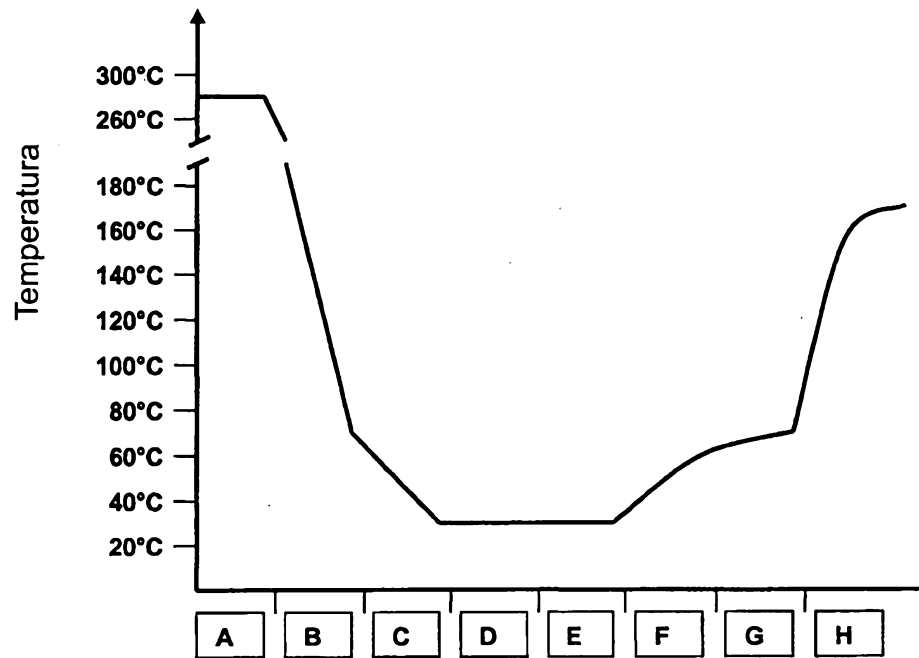


FIG. 1

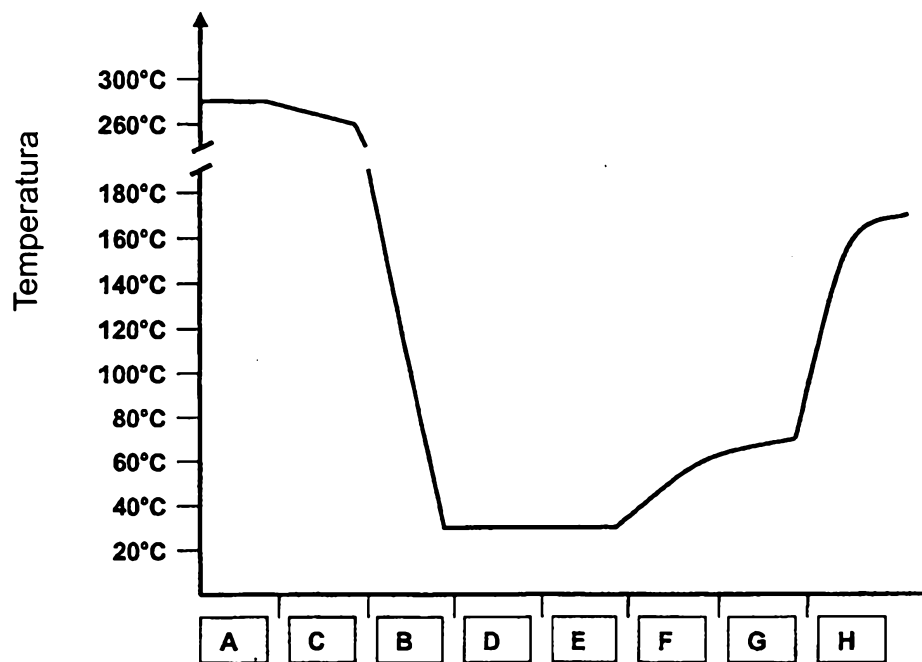


FIG. 2

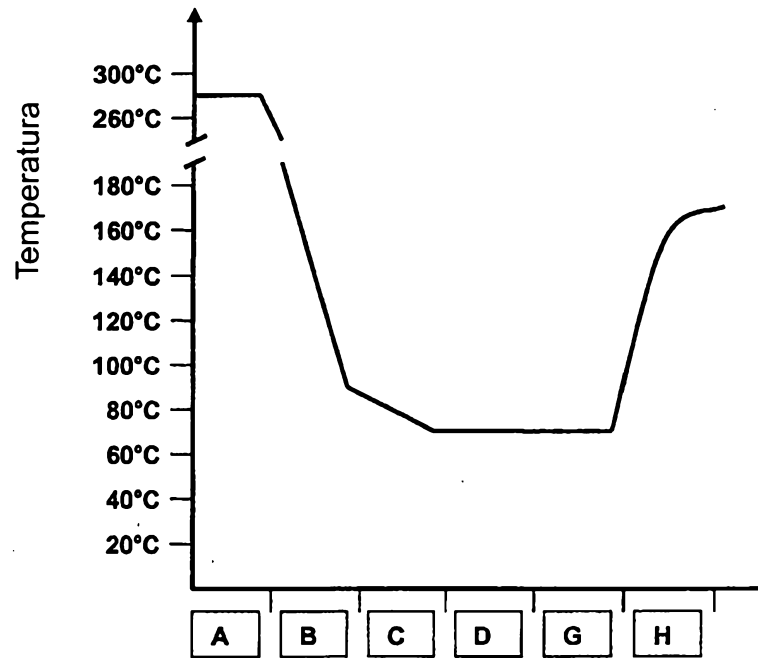


FIG. 3

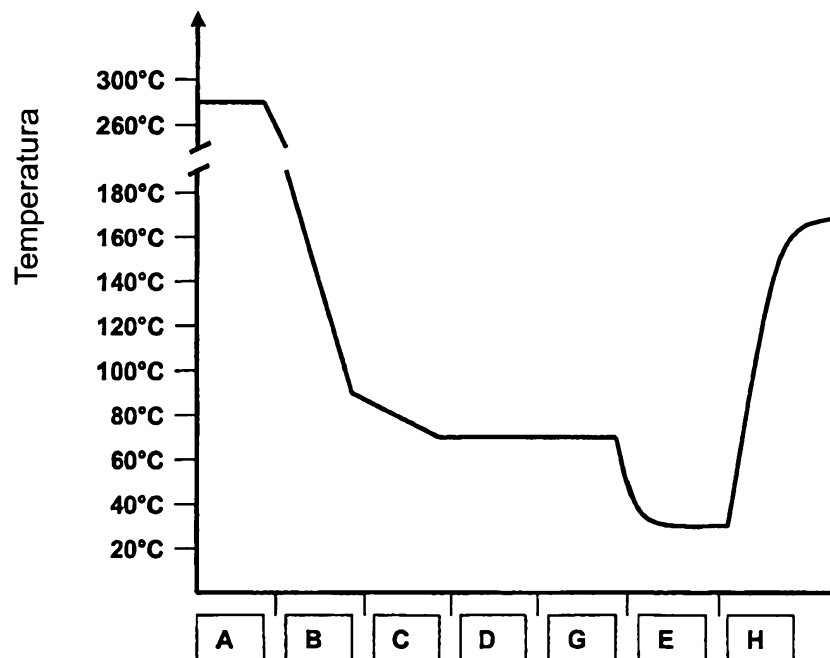


FIG. 4

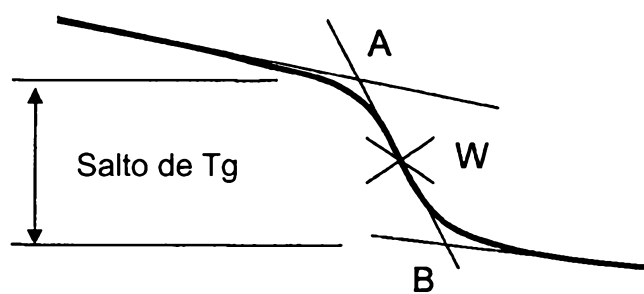


FIG. 5

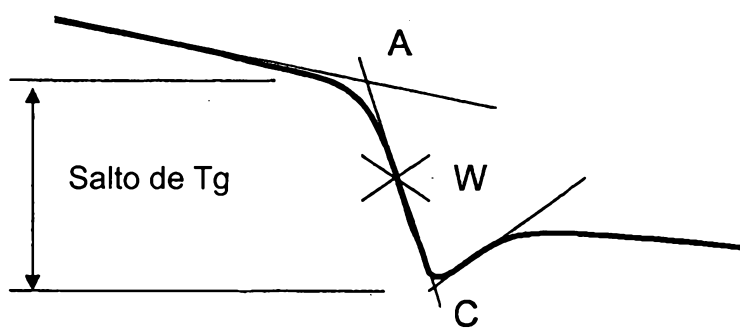


FIG. 6

RESUMO

Patente de Invenção: "**PROCESSO PARA A CRISTALIZAÇÃO DE POLÍMEROS CRISTALIZÁVEIS COM TENDÊNCIA À AGLOMERAÇÃO**".

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação
5 de um polímero parcialmente cristalino, o qual apresenta as seguintes etapas: preparação de uma massa em fusão de polímero a partir de um polímero cristalizável; conformação de partículas e solidificação da massa em fusão de polímero, sendo que a conformação das partículas pode ocorrer antes ou depois da solidificação; resfriamento das partículas; tratamento das partículas
10 las para a redução de sua tendência à aglomeração; cristalização das partículas. De acordo com a invenção o tratamento por agitação ocorre em uma temperatura T_1 , que se situa abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero mais 10°C , portanto, $T_1 < T_g + 10^{\circ}\text{C}$.