



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0617137-0 A2**

(22) Data de Depósito: 25/08/2006
(43) Data da Publicação: 12/07/2011
(RPI 2114)



* B R P I 0 6 1 7 1 3 7 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
B29B 9/06 2006.01
B29B 9/16 2006.01
C08G 63/88 2006.01
C08G 63/00 2006.01

(54) Título: **MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM GRANULADO, DISPOSITIVO PARA A PRODUÇÃO DE UM GRANULADO COM UM BAIXO TEOR DE ACETALDEÍDO A PARTIR DE UMA MASSA EM FUSÃO DE POLIÉSTER E GRANULADO DE POLIÉSTER**

(30) Prioridade Unionista: 26/08/2005 DE 10 2005 040 668.8, 12/06/2006 DE 10 2006 027 176.9, 12/06/2006 DE 10 2006 027 176.9, 26/08/2005 DE 10 2005 040 668.8

(73) Titular(es): Lurgi Zimmer GMBH

(72) Inventor(es): Brigitta Otto, Holger Bachmann, Rainer Linke, Roland Schäfer

(74) Procurador(es): David do Nascimento Advogados Associados

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006008361 de 25/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/022994 de 01/03/2007

(57) Resumo: MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM GRANULADO, DISPOSITIVO PARA A PRODUÇÃO DE UM GRANULADO COM UM BAIXO TEOR DE ACETALDEÍDO A PARTIR DE UMA MASSA EM FUSÃO DE POLIÉSTER E GRANULADO DE POLIÉSTER A invenção refere-se a um método para a produção de um granulado com um baixo teor de acetaldeído e propriedades de processamento incrementadas a partir de uma massa em fusão de poliéster de alta viscosidade, em que o cordão da massa em fusão de poliéster é fragmentado sob a água na mais alta temperatura possível, a água acompanhante é separada do granulado com o menor resfriamento possível do granulado, o granulado com baixo teor de água obtido desta maneira é passado em depois da remoção da água diretamente a um recipiente de dealdeidização e o granulado no recipiente de dealdeidização é tratado com um fluxo de ar de enxágüe, e mais um dispositivo para executar esse método.

MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM GRANULADO, DISPOSITIVO PARA A PRODUÇÃO DE UM GRANULADO COM UM BAIXO TEOR DE ACETALDEÍDO A PARTIR DE UMA MASSA EM FUSÃO DE POLIÉSTER E GRANULADO DE POLIÉSTER

5 A invenção refere-se a um método e um dispositivo para reduzir o teor de acetaldeído de granulado de poliéster que é de preferência utilizado para a manufatura de corpos feitos de poliéster.

Estado da Técnica

10 Os poliésteres ou os copoliésteres aromáticos conhecidos, especialmente o tereftalato de polietileno e seus copolímeros com baixas proporções, por exemplo, de ácido isoftálico ou ciclohexano dimetanol, tereftalato de polibutileno, tereftalato de politrimetileno, naftalato de polietileno e seus copoliésteres, que são utilizados como o
15 material base para fibras, películas, folhas e embalagens, são processados como granulados de viscosidade média depois de uma policondensação em fusão. O grau médio de policondensação, expresso como a viscosidade intrínseca
20 (I.V.), fica compreendido na faixa de 0,30 - 0,90 dl/g no caso do tereftalato de polietileno e seus copoliésteres correspondentemente baixos modificados depois da policondensação em fusão.

25 As expressões "granulado" e "lasca" devem ter o mesmo significado a seguir e, portanto, utilizadas como sinônimos.

Uma vez que é quase impossível produzir granulados com uma I.V. acima de 0,65 dl/g, especialmente em autoclaves convencionais e que viscosidades elevadas > 0,80 dl/g
30 requerem reatores especiais e, além disso, os poliésteres para o acondicionamento de alimentos requerem um teor muito baixo de acetaldeído, previamente, de acordo com o estado da técnica, a policondensação em fusão era seguida por um

policondensador de estado sólido (SSP) que conduzia a um aumento na I.V. geralmente de 0,05 - 0,4 dl/g e uma redução do teor de acetaldeído de aproximadamente 25 - 100 ppm a valores < 1 ppm em PET (tereftalato de polietileno).

5 Nessa policondensação de estado sólido que segue o estágio da policondensação em fusão, a viscosidade média é aumentada de uma maneira tal que as forças necessárias para a área correspondente de aplicação são atingidas, o teor de acetaldeído é reduzido de acordo com os requisitos no caso do
10 acondicionamento de alimentos e a elevação do teor de oligômero é reduzida a um mínimo. É importante, além disso, que o acetaldeído que é ligado como éster de vinila, também chamado de acetaldeído de depósito, seja decomposto até o ponto em que, no processamento do granulado de poliéster como
15 embalagem, especialmente garrafas de poliéster utilizando os métodos de formação com sopro de estiramento e sopro de estiramento com injeção, somente uma quantidade mínima do acetaldeído é formada novamente poliéster. Particularmente, quando a água mineral é engarrafada em garrafas de poliéster,
20 a parede da garrafa de tereftalato de polietileno deve conter menos de 2 ppm de acetaldeído, ou de preferência menos de 1 ppm de acetaldeído.

 Além da SSP, métodos para a de-aldeidização do tereftalato de polietileno através de tratamento com
25 nitrogênio ou ar seco, tal como descrito na patente U.S. n°. 4.230.819, também são conhecidos. A fim de manter o baixo teor de acetaldeído requerido no material, temperaturas de até aproximadamente 230°C são utilizadas, ao passo que, as temperaturas mais baixas entre 170 e 200°C, teores de
30 acetaldeído insatisfatoriamente altos permanecem no granulado. Se o ar for utilizado, uma decomposição termo-oxidante marcante do poliéster deve ser esperada em tais altas temperaturas. Se o nitrogênio for utilizado, custos

extras são incorridos para o gás e para a purificação dispendiosa.

Na patente U.S. n°. 4.223.128, as temperaturas acima de 220°C são excluídas se o ar for utilizado como gás 5 carreador. O aumento requerido na I.V. é obtido mediante a utilização de grandes quantidades de ar seco com um ponto de orvalho de -40 a -80°C. À temperatura de tratamento de 200°C descrita nos exemplos nessa patente, o dano oxidante das partículas individuais de granulado não podem ser excluídos 10 no caso dos métodos contínuos que têm uma faixa mais ou menos ampla de tempos de residência.

A SSP produz uma extensão da cadeia dos poliésteres no estado sólido, a fim de minimizar as reações secundárias que ocorrem mais normalmente em uma massa em fusão, e uma 15 remoção dos produtos secundários prejudiciais. Com essa extensão da cadeia, que é expressa como um aumento na I.V., é possível manufacturar produtos tais como garrafas ou cordonéis de pneus que requerem uma resistência maior. Devido ao fato que os poliésteres são termoplásticos semi-cristalinos, no 20 entanto, eles têm uma porção amorfa maior ou menor, dependendo do tipo. Este fato causa problemas na execução da SSP, uma vez que, às temperaturas requeridas para a SSP, as porções amorfas conduzem à conglutinação, a qual pode até mesmo acarretar uma paralisação na usina de produção.

25 A partir disto, também é sabido que, como um estágio preliminar antes da SSP, uma cristalização das lascas semi-cristalinas da policondensação em fusão pode ser executada em uma atmosfera de nitrogênio ou ar a temperaturas entre 160 e 210°C, para impedir a tendência à conglutinação, 30 tal como descrito nas patentes U.S. n°. 4.064.112, 4.161.578 e 4.370.302.

No pedido de patente WO 94/17122, é descrita uma cristalização de dois estágios com pré-aquecimento e

resfriamento intermediário antes da SSP para evitar a
conglutinação. A temperatura da SSP descrita fica
compreendida entre 205 e 230°C.

Para melhorar a qualidade das lascas, é possível,
5 tal como descrito na patente JP 09249744 ou na patente U.S.
n°. 5.663.290, trabalhar com gás inerte úmido antes ou
durante a SSP ou, tal como descrito na patente U.S. n°. 5.573.820,
as lascas podem ser tratadas antecipadamente com
10 água quente ou diretamente com vapor de água intensivamente a
temperaturas de até 200°C antes da cristalização. Neste caso,
no entanto, uma queda marcante indesejada na I.V. é provável,
em consequência da hidrólise no PET, até mesmo às
temperaturas normais > 190°C.

Um outro método é o tratamento das lascas a serem
15 cristalizadas com nitrogênio não-seco purificado da SSP em um
contrafluxo em um segundo estágio de cristalização, tal como
descrito na patente EP 222 714. O efeito ali descrito na
redução do teor de acetaldeído é avaliado como menor.

As empresas que processam esses granulados são
20 principalmente fabricantes de corpos ocos. Normalmente, as
máquinas de pré-formação que empregam o método de moldagem a
injeção são utilizadas para manufaturar as pré-formas, a
partir das quais, em um estágio adicional, as garrafas de
poliéster são produzidas por sua vez utilizando um método de
25 moldagem a sopro. Outros usos do granulado de poliéster, tal
como em máquinas para a produção de películas e folhas,
também são possíveis.

Nesse ínterim, métodos para a produção de um
poliéster com a viscosidade requerida foram desenvolvidos, os
30 quais evitam uma SSP. Por exemplo, a patente DE 195 03 053
descreve um método em que a massa em fusão que emerge do
reator de policondensação é misturada, em uma linha equipada
com elementos de misturação estática, com um gás inerte e um

composto de amido de baixo teor volátil que reduz o AA e é transferida no tempo mais curto possível, com desgaseificação a vácuo, e com o mínimo cisalhamento possível da massa em fusão, a um dispositivo de moldagem para a produção das pré-
5 formas.

Na patente DE 195 05 680, um gás inerte é adicionado à massa em fusão da policondensação com uma I.V. = 0,5 - 0,75 dl/g, a massa em fusão é policondensada em um reator pós-condensação em um vácuo até uma viscosidade de
10 0,75 - 0,95 dl/g, e a massa em fusão é então encaminhada imediatamente a uma ferramenta de moldagem a injeção.

A patente EP 0 842 210 descreve uma outra possibilidade para evitar a SSP. Aqui, a policondensação em fusão é executada a uma viscosidade de 0,65 - 0,85 dl/g, o
15 poliéster é resfriado e granulado, fundido novamente, e as substâncias voláteis tais como AA são então removidas em um dispositivo apropriado através de enxágüe com um agente de enxágüe apropriado, com a formação de uma grande área de superfície.

20 Se a massa em fusão de poliéster não for removida diretamente de uma unidade de moldagem, ela é geralmente granulada a fim de obter um produto intermediário que possa ser armazenado e transportado.

O método de granulação de cordão, por exemplo, foi
25 lançado no mercado para a granulação de plásticos. Esse método é caracterizado pelo fato de que, em uma operação contínua, cordões de plástico relativamente longos são pressionados através de uma placa perfurada e então passados através de um banho de água, pendurados livremente, depois de
30 serem transportados por uma curta distância através do ar. Por causa da área de superfície pequena de um cordão de plástico em comparação com o granulado, qualquer absorção da água pode ser mantida dentro de limites estreitos. Os cordões

resfriados são secados e transferidos a um granulador. Nesse método, a granulação é executada no estado sólido. Depois disto, a secagem é normalmente executada outra vez, tal como descrito, por exemplo, na patente DE 43 14 162, ou no
5 Plastics Manual. Se esse método de granulação for utilizado, há uma grande possibilidade de um aumento isolado marcante da temperatura no cordão e desse modo um aumento dos fenômenos de decomposição no polímero e graus desiguais de cristalização de lasca a lasca. Com essa tecnologia, o
10 resfriamento na lasca ocorre de fora para dentro.

Uma possibilidade adicional para a granulação da massa em fusão de polímero depois da policondensação atualmente é, em particular, a granulação subaquática, em que a massa em fusão é cortada com lâminas cortantes em uma
15 câmara de água subsequente imediatamente depois da emersão dos bocais do granulador/placas perfuradas. Os granulados cortados ainda são de plástico e ficam deformados através da tensão de superfície quando resfriados bruscamente em água fria, com o resfriamento uma vez mais ocorrendo de fora para
20 dentro; eles assumem um formato quase redondo ou do tipo de lente. Os granulados resfriados e o fluxo de água são passados através de um separador de água para separar os granulados, os quais são secados então e acondicionados em sacos grandes ou transferidos a silos para processamento
25 adicional (patentes DE 35 41 500, DE 199 14 116, EP 0 432 427, DE 37 02 841). As lascas produzidas desta maneira têm um grau uniforme de cristalização de menos de 10%.

A patente U.S. n°. 4.436.782 descreve por sua vez um método para a granulação e o processamento adicional de
30 PET em pelotas, em que, as temperaturas entre 260°C e 280°C, uma mistura de oligômero com uma viscosidade de 0,08 a 0,15 é pressionada através dos bocais, criando gotas que caem através de uma zona de resfriamento com uma atmosfera de gás

inerte em um banho de água ou sobre uma correia transportadora de modo que as gotas solidificam como pelotas amorfas. Esse método também produz pelotas com uma alta proporção de estruturas amorfas.

5 Em todos os métodos descritos, os granulados são obtidos com um baixo grau de cristalização, geralmente abaixo de 12%. Afim de aumentar a cristalinidade dos granulados de polímero, por exemplo, como um estágio preliminar para a SSP, é sabido que são requeridos estágios de reação dispendiosos.
10 São gerados custos operacionais elevados, entre outras coisas, devido ao fato que os granulados atingem a temperatura ambiental e primeiramente têm que ser aquecidos até a temperatura de cristalização.

 O pedido de patente WO 01/81450 descreve um método
15 e um dispositivo para a geração em gotas de produtos preliminares para poliésteres termoplásticos e copoliésteres que supera a desvantagem dos métodos de granulação descritos acima no que diz respeito à cristalinidade, o qual oferece um encurtamento dos métodos de granulação tradicionais e que é
20 construído com base em etapas e dispositivos conhecidos até o presente momento para a obtenção de pré-produtos em forma da gota na forma de monômeros, oligômeros, misturas de monômero-glicol ou materiais parcialmente policondensados. Para isto, o produto é incorporado em um meio gasoso, por meio do que o
25 meio gasoso, após a incorporação do pré-produto em forma de gota no meio gasoso, acelera o processo de cristalização do pré-produto e atinge o estado de cristalização mais rapidamente mantendo o pré-produto em forma de gota a uma temperatura $> 100^{\circ}\text{C}$ e abaixo de seu ponto de fusão por um
30 período de tempo limitado, até que uma cristalização suficiente na superfície da gota tenha sido completada. Aqui também, portanto, há uma camada externa cristalizada mais intensamente. Isto produz uma superfície não aderente, o que

significa que um tratamento adicional imediato para produzir o policondensato de elevado teor de polímero é possível. Um material produzido desta maneira só pode suportar as tensões mecânicas necessárias até uma extensão limitada. A fragilidade aumenta em comparação com uma lasca amorfa. Uma desvantagem adicional dessa geração de cristalinidade na área de baixo peso molecular é uma lasca que é completamente cristalizada imediatamente depois que a SSP é terminada, com estruturas de cristal rigidamente alinhadas para a destruição das quais quantidades desproporcionalmente mais elevadas de energia devem ser utilizadas durante o processo de fusão na produção, por exemplo, de pré-formas utilizando o método de moldagem a injeção. A alta temperatura de fusão em torno de 300°C que é requerida faz com que a reformação de acetaldeído aumente de maneira marcante nas pré-formas e a qualidade deteriore, particularmente através das reações aumentadas de decomposição. Além disso, há um risco de que o progresso da SSP seja impedido ou até mesmo interrompido pela imobilidade das extremidades da cadeia quando a viscosidade aumenta.

Um processo de granulação adicional para a produção de lascas cristalizadas durante o processo de granulação é descrito no pedido de patente WO 01/05566. Os cordões de plástico derretidos líquidos que emergem dos bocais são semi-cristalizados imediatamente em um meio líquido com temperatura controlada em uma linha de cristalização, por meio do que as temperaturas nesse meio líquido são mantidas acima da temperatura de transição vítrea dos cordões de plástico. A linha de cristalização é seguida pelo dispositivo de granulação. A cristalização no envoltório do plástico produz uma resistência suficiente para poder então dividir os cordões de plástico em pelotas após uma linha curta de ajuste da temperatura na usina de granulação sem nenhuma necessidade de secagem prévia. Também aqui, portanto, há uma camada

exterior mais intensamente cristalizada. A desvantagem é que, após a granulação dos plásticos, há uma mistura de granulado e meio líquido, o que significa que os granulados devem ser secados utilizando métodos que são conhecidos.

5 O pedido de patente alemão DE 103 49 016 A1 e o pedido de patente WO 2005/044901 A1 descrevem que, imediatamente depois de uma granulação subaquática, as pelotas que acabam de ser produzidas são liberadas muito rapidamente da água e são secadas e cristalizadas utilizando
10 o seu calor intrínseco. A fim de impedir a conglutinação das lascas, as pelotas são transportadas, imediatamente depois que a água foi removida, a uma usina de enchimento subsequente ou uma outra usina de processamento através de uma correia transportadora de vibração ou oscilação, após um
15 tempo de residência suficiente. Com essa tecnologia, o processo de cristalização ocorre de dentro para fora na pelota, utilizando o calor intrínseco, o que significa que a cristalização é mais uniforme através do diâmetro do granulado.

20 As lascas produzidas utilizando este método também podem, de acordo com o pedido de patente DE 102004015515 A1, ser processadas em uma usina tradicional para a dealdeidização de estado sólido a fim de reduzir o teor de acetaldeído até o nível requerido. As lascas, que ainda se
25 encontram a 140°C após a cristalização, devem ser aquecidas até 210°C para a dealdeidização de estado sólido. Desta maneira, o teor de acetaldeído na lasca pode ser reduzido, por exemplo, de 43 ppm a 0,9 ppm.

Desvantagens dos métodos de DAH até a presente data

30 Os métodos conhecidos para a dealdeidização de estado sólido têm uma série de desvantagens. Primeiramente, diversos artigos do equipamento de tratamento são necessários, a saber, pelo menos um granulador, um

cristalizador, que pode ser de dois estágios caso necessário, e um reator em que a dealdeidização de estado sólido é executada. Além disso, dispositivos para o transporte adicional das lascas entre os estágios individuais e os dispositivos de ajuste da temperatura para produzir as 5 temperaturas nas lascas requeridas para as várias etapas no processo também são requeridos. O resfriamento e o aquecimento por diversas vezes também resultam em um nível elevado de uso de energia por parte da usina.

10 Uma outra grande desvantagem dos métodos tradicionais reside no fato que o nitrogênio, purificado caso necessário, é requerido como gás de tratamento, o qual é caro. Ele é requerido porque, para aquecer as lascas, o gás de tratamento é suprido a uma temperatura que é mais alta do 15 que a temperatura do granulado realmente requerida durante a dealdeidização, a fim de transmitir o calor do gás às lascas. Se, neste caso, o ar tivesse que ser utilizado como gás de tratamento, as altas temperaturas causariam danos oxidantes, resultando em um teor excessivamente elevado de acetaldeído 20 ou em uma reformação excessivamente elevada de acetaldeído (isto é, formação subsequente de acetaldeído).

Objetivo da presente invenção

O objetivo da presente invenção consiste, portanto, na obtenção de um método que possa ser operado com um 25 aparelho mais simples e com baixos custos operacionais e com o qual, ao mesmo tempo, os padrões de qualidade particularmente elevados para poliésteres para embalagens em termos de viscosidade, cor, teor de acetaldeído, reformação de acetaldeído e comportamento da massa em fusão, possam ser 30 mantidos ou até mesmo melhorados. As desvantagens mencionadas do estado da técnica devem ser evitadas por este. Além disso, a adição de substâncias redutoras de acetaldeído, conhecidas como "removedoras de acetaldeído", deve ser evitada. Além

disso, deve ser criada a possibilidade de influenciar a viscosidade intrínseca (I.V.) até uma extensão menor até mesmo após a granulação, por exemplo, a fim de poder produzir quantidades pequenas de um granulado para produtos especiais sem ter que intervir nas condições operacionais do último reator de policondensação em fusão normalmente muito grande antes do granulador.

Um objetivo adicional da invenção consiste na obtenção de um dispositivo para executar Método, de acordo com a invenção.

Um objetivo adicional da invenção consiste na obtenção de um granulado de poliéster com características de processamento incrementadas.

Breve Descrição da Invenção

A presente invenção apresenta um método de acordo com a reivindicação 1. As realizações preferidas desse método são fornecidas nas reivindicações dependentes 2 a 10 e na descrição a seguir. Além disso, a presente invenção apresenta um dispositivo de acordo com a reivindicação 11. As realizações preferidas são fornecidas nas reivindicações dependentes 12 a 14 e na descrição a seguir. Além disso, a presente invenção apresenta um granulado de poliéster tal como definido nas reivindicações 15 e 16. As realizações preferidas são fornecidas por sua vez nas reivindicações dependentes 17 e 18 e na descrição a seguir.

Breve Descrição da Figura

A Figura 1 mostra diagramaticamente um dispositivo de acordo com a presente invenção. Ele é descrito em detalhes na descrição a seguir.

A Figura 2 ilustra os teores de acetaldeído das pré-formas obtidas com uma ferramenta de 72 cavidades.

Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção apresenta um método para a

produção de um granulado com um baixo teor de acetaldeído de uma massa em fusão de poliéster de elevada viscosidade com uma I.V. entre 0,60 e 1,0 dl/g, em que

5 a) o cordão da massa em fusão de poliéster é decomposto sob a água à mais alta temperatura possível,

b) a água acompanhante é separada, de preferência por rotação, do granulado com o menor resfriamento possível do granulado,

10 c) após a remoção da água, o granulado com baixo teor de água obtido desta maneira é colocado em um recipiente de dealdeidização,

d) o granulado no recipiente de dealdeidização é tratado utilizando um fluxo de enxágüe a ar com uma temperatura de entrada entre 180°C e 210°C, de preferência 15 entre 180°C e 200°C.

De preferência, a separação da água do granulado na etapa b) do Método, de acordo com a presente invenção é por rotação, para a qual centrifugadoras em particular são apropriadas. Além disso, de acordo com a invenção é 20 preferível que o granulado que é colocado no recipiente de dealdeidização tenha uma temperatura de granulado de 170 a 195°C. O tempo de residência desse granulado no recipiente de dealdeidização é de preferência de três a vinte horas. O granulado pode, de acordo com a invenção, ser colocado 25 diretamente no recipiente de dealdeidização após a remoção da água (por exemplo, utilizando um dispositivo de alimentação meramente passivo), ou, alternativamente, um dispositivo de dosagem pode ser empregado para o avanço, de preferência um alimentador de pás rotativas. Em relação ao Método, de acordo 30 com a presente invenção, é essencial nesta conexão que, entre a remoção da água e a incorporação no recipiente de dealdeidização, nenhum estágio de cristalização precise ser executado, mesmo que isto seja considerado como essencial no

estado da técnica.

O poliéster é de preferência o tereftalato de polietileno e seus copolímeros com baixas proporções de comonômeros tais como o ácido isoftálico, o dietileno glicol
5 ou o ciclohexano dimetanol (CHDM). De preferência, o granulado produzido de acordo com a invenção, no entanto, não contém nenhum CHDM, uma vez que o poliéster que contém CHDM tem propriedades de barreira mais fracas, por exemplo, para o dióxido de carbono, e as garrafas feitas de tal material são
10 menos apropriadas para bebidas carbonatadas. O granulado de poliéster que contém CHDM também tem uma tendência maior à conglutinação.

A fusão do poliéster e desse modo também do granulado produzido de acordo com a invenção não contém
15 nenhuma substância que reduz o acetaldeído.

Em uma realização preferida, o ar de enxágüe pode, no Método, de acordo com a invenção, ter um ponto de orvalho T_p mais baixo do que 30°C , de preferência mais baixo do que -15°C , e particularmente de preferência mais baixo do que -20°C . A secagem do ar de enxágüe até pontos de orvalho de -80°C ou até mesmo valores mais baixos não faz mais sentido, de um ponto de vista técnico e comercial.

Em uma realização preferida, a temperatura de entrada de gás de enxágüe e a temperatura de entrada de
25 granulado na entrada no recipiente de DAH devem ser tão próximas quanto possível. A diferença $(T_{S,E} - T_{G,E})$ entre a temperatura de entrada de granulado $T_{G,E}$ e a temperatura de entrada de ar de enxágüe $T_{S,E}$ deve ficar compreendida entre -10 e $+40^\circ\text{K}$, e de preferência entre 0 e 30°K .

30 Em uma realização preferida, no Método, de acordo com a invenção, a diferença entre "a" viscosidade intrínseca (I.V.) do poliéster entre a entrada no dispositivo de divisão na etapa a. e a saída do recipiente de dealdeidização na

etapa "d" não deve exceder $\pm 0,10$ dl/g.

Em uma realização preferida, no Método, de acordo com a invenção, o ar deve ser secado antes de ser passado ao recipiente de dealdeidização mediante a utilização de um crivo molecular ou outros agentes absorventes.

A solução do objetivo adicional é um dispositivo para produzir um granulado com um baixo teor de acetaldeído a partir de uma massa em fusão de poliéster de viscosidade elevada, o qual consiste em:

- 10 a) um granulador subaquático,
 - b) uma centrifugadora,
 - c) um recipiente de dealdeidização, que tenha no lado superior pelo menos uma abertura de entrada de granulado e pelo menos uma saída de gás de enxágüe, e no lado inferior
 - 15 uma abertura de saída de granulado e no lado inferior e/ou superior pelo menos uma abertura de entrada de gás de enxágüe,
- por meio do que a saída de granulato da centrifugadora é ligada com a entrada de granulado de recipiente de dealdeidização somente por um dispositivo de alimentação passiva ou por um dispositivo de alimentação passiva em
- 20 combinação com um dispositivo de dosagem.

O termo "dispositivo de dosagem" também se presta a cobrir todos os dispositivos conhecidos de um elemento versado na técnica como "dispositivo de alimentação". Em uma

- 25 realização preferida, no Dispositivo, de acordo com a invenção, o dispositivo de dosagem pode ser um alimentador de pás rotativas.

Em uma realização preferida, no Dispositivo, de acordo com a invenção, o recipiente de dealdeidização pode conter dispositivos em seu interior.

Em uma realização preferida, no Dispositivo, de acordo com a invenção, o recipiente de dealdeidização pode

conter um dispositivo de agitação.

O que segue descreve a invenção em detalhes. A Figura 1 serve como uma explanação.

Uma massa em fusão de poliéster de viscosidade elevada com a I.V. requerido pode ser produzida em um sistema de policondensação que seja conhecido per se. Um reator de policondensação para a produção de viscosidades intrínsecas elevadas ("HVSR") é utilizado como reator de extremidade, tal como descrito, por exemplo, na patente EP 0320586. Este contém elementos removedores para a remoção contínua da massa em fusão que gruda nos elementos de agitação. Similarmente, um chamado reator "de acionamento duplo" (fabricante: Zimmer AG), o qual é descrito, por exemplo, na patente U.S. n°. 3.617.225, também é apropriado como reator de extremidade. Este contém, em vez de um eixo contínuo, um eixo dividido, no qual os elementos de agitação são posicionados. Cada uma das duas metades de eixo é movida por seus próprios impulsores. Isto significa que a velocidade pode ser combinada às condições da reação, especialmente à viscosidade da massa em fusão de polímero, sem nenhuma limitação. Qualquer outro reator de policondensação que permitir a produção das viscosidades intrínsecas requeridas também pode ser utilizado.

A massa em fusão de poliéster com a I.V. requerida é retirada do reator de extremidade através das tubulações de massa em fusão correspondentes diretamente para um dispositivo de granulação subaquático 1 em que o cordão de massa em fusão é cortado com o menor resfriamento possível. A temperatura do cordão de massa em fusão na entrada no granulador 1 deve, para o PET, ficar compreendida entre 270 e 290°C, e de preferência de 280 a 285°C. A granulação subaquática produz um granulado esférico. Os granuladores que são apropriados para isto incluem, por exemplo, aqueles que

podem ser obtidos junto aos fabricantes BKG, Gala Industries e Rieter.

Para a granulação subaquática de acordo com a presente invenção, a água tem de preferência uma temperatura de pelo menos 90°C, de preferência de mais de 90 a 98°C, e particularmente de preferência de 95 a 98°C. A granulação subaquática é executada sem nenhuma aplicação adicional de pressão, uma vez que, de acordo com a presente invenção, uma granulação subaquática é executada a temperaturas da água abaixo do ponto de ebulição.

Em ordem, tal como descrito a seguir, para impedir o resfriamento excessivo do material de poliéster nesse estágio do método, o tempo de residência do material de poliéster na granulação subaquática deve ser de preferência mantido tão curto quanto possível, por exemplo, trinta segundos ou menos, ou com mais preferência quinze segundos ou menos, ou ainda com maior preferência cinco segundos ou menos, e particularmente de 1 a 0,1 segundo.

O granulado é transferido através do fluxo de água a um dispositivo no qual a água e o granulado são separados um do outro até a maior distância possível, por meio do que o tempo de contato entre a água e o granulado deve ser minimizado. Uma centrifugadora é particularmente apropriada para isto. A escolha de centrifugadoras apropriadas é possível para o elemento versado na técnica sem nenhum problema se tal elemento estiver familiarizado com a presente invenção.

É essencial para a prática da presente invenção que os dispositivos e os estágios do processo descritos até o presente sejam executados de uma maneira tal que o granulado que sai da centrifugadora tenha uma temperatura de pelo menos 130°C, de preferência de mais de 140°C, e particularmente de preferência de pelo menos 170°C. O resfriamento deve,

portanto, ser mantido a um mínimo. Isto é obtido principalmente através do uso de água quente no granulador subaquático. A fim de não resfriar em demasia o poliéster, a temperatura da água deve ser de pelo menos 90°C, e de preferência > 95°C. Para limitar as perdas da evaporação, uma temperatura da água de 98°C não deve ser excedida.

O granulado, do qual a maior parte da água foi removida, é passado então diretamente a um recipiente de DAH 2. No caso mais favorável, o granulado cai fora da centrífugadora simplesmente através da gravidade diretamente no recipiente de DAH. Dependendo da sua temperatura, o granulado tem ainda um teor de água depois da centrifugação de 200 a 2.000 ppm. A Figura 1 não mostra a centrífugadora separadamente, uma vez que é absolutamente essencial se um granulador subaquático for utilizado.

A fim de obter um suprimento contínuo controlado, um dispositivo de dosagem 3 pode ser inserido entre a centrífugadora e o recipiente de DAH 2. O dispositivo de dosagem 3 deve ser projetado de uma maneira tal que o granulado não seja resfriado até nenhuma grande extensão e que o fluxo de saída do ar de enxágüe através da carga de entrada do granulado seja impedido. Ele pode, por exemplo, ser termicamente isolado contra a área circunvizinha e/ou aquecido. O dispositivo de dosagem 3 é de preferência um alimentador de pás rotativas. Alternativamente, por exemplo, válvulas de corrediça e/ou válvulas de pêndulo duplo podem ser utilizadas, as quais acumulam brevemente o granulado na descarga do granulador e então se abrem a intervalos regulares a fim de permitir que o granulado caia no recipiente de DAH 2.

O recipiente de DAH 2 é de preferência um recipiente cilíndrico ereto com uma entrada 4 para o granulado no lado superior e uma saída 5 para o granulado

dealdeidizado no lado inferior. O lado inferior é de preferência formado como um piso cônico 6 a fim de assegurar um fluxo de produto uniforme. O recipiente de DAH pode ter dispositivos inseridos estáticos para melhorar a sua

5 estabilidade mecânica, para suportar a pressão estática da coluna do granulado, para nivelar o fluxo de produto e/ou para avançar o ar de enxágüe. Além disso, ele pode conter dispositivos de agitação para mover o granulado. Na área inferior, o recipiente de DAH pode ter dispositivos, tais

10 como tubulações de resfriamento, placas de resfriamento ou similares para resfriar o granulado.

Além disso, o recipiente de DAH contém pelo menos uma abertura de entrada de gás de enxágüe 7 e pelo menos uma

15 abertura de saída de gás de enxágüe 8, as quais são arrançadas de uma maneira tal que o gás de enxágüe necessário para a dealdeidização possa ser passado em unifluxo ou em contrafluxo através do recipiente de DAH para o granulado. De preferência, e tal como mostrado na Figura 1, essa entrada de

20 gás fica no piso cônico a fim de ocorrer o tempo de contato mais longo possível entre o granulado 100 e o gás de enxágüe 200. Se um resfriador de granulado interno for utilizado, a entrada de gás de enxágüe fica acima do resfriador de granulado. Se diversas aberturas de entrada forem empregadas, estas podem ser posicionadas em uma forma de anel, por

25 exemplo, a fim de assegurar a distribuição uniforme do gás.

A fim de assegurar uma distribuição uniforme da temperatura no recipiente de DAH, as aberturas de entrada de gás de enxágüe 7 podem ser arrançadas em diversos níveis no recipiente de DAH. Por exemplo, uma primeira linha das

30 aberturas de entrada 7 pode ser posicionada em uma forma de anel no piso cônico tal como mostrado na Figura 1, ao passo que uma segunda linha de aberturas de entrada (não mostradas na Figura 1) fica localizada em um outro anel a meio caminho

entre a entrada de granulado e a saída de granulado. De preferência, as aberturas de entrada de gás de enxágüe ficam localizadas em pelo menos dois níveis. Um máximo de cinco níveis pode provar ser praticável. O gás de enxágüe pode
5 deixar o recipiente de DAH no alto através de uma saída de gás 8 separada.

Pode provar ser praticável passar o gás de enxágüe em unifluxo em vez de contrafluxo através do recipiente de DAH para o granulado. Neste caso, pelo menos uma entrada de
10 enxágüe de gás deve ser arranjada no lado superior e pelo menos uma saída de enxágüe de gás no lado inferior do recipiente de DAH. Mais uma vez, o arranjo em diversos níveis é possível.

O recipiente de DAH deve ser projetado de uma
15 maneira tal que o tempo de residência do granulado em sua parte de dealdeidização fique compreendido entre três e vinte horas, de preferência entre oito e catorze horas, e particularmente de preferência entre dez e catorze horas.

O recipiente de DAH pode ter um dispositivo de
20 controle da temperatura, por exemplo, uma embalagem dupla, que permita que o calor seja fornecido ou removido do conteúdo do reator.

O recipiente de DAH também tem um dispositivo de
25 medição de nível 9. Na saída de granulado, há um alimentador de pás rotativas 10 com unidade impulsora 11 para descarregar o granulado dealdeidizado. O nível de enchimento do recipiente de DAH é controlado ao utilizar o alimentador de pás rotativas de descarga 10 com a unidade impulsora 11.

Se não houver nenhum resfriamento interno provido
30 no recipiente de DAH, depois do alimentador de pás rotativas de descarga 10, o granulado cai em um resfriador de granulado 12 e dali em um silo ou diretamente em um saco ou um saco grande.

Qualquer gás conhecido para esta finalidade, tal como o nitrogênio ou ar seco, pode ser utilizado como gás de enxágüe. Por razões econômicas, no entanto, o ar é de preferência utilizado, o qual pode ser retirado da atmosfera.

5 Antes de passar para o recipiente de DAH, este é secado até o ponto que tem um ponto de orvalho mais baixo do que 30°C, de preferência mais baixo do que -15°C, e particularmente de preferência mais baixo do que -20°C. A secagem é de preferência executada ao empregar métodos geralmente
10 conhecidos, por exemplo, utilizando um crivo molecular ou outros agentes absorventes apropriados.

A elevação ou a queda na viscosidade intrínseca que ocorre no Método, de acordo com a invenção podem ser influenciadas pelo ponto de orvalho ajustado para a secagem,
15 isto é, o teor de água do gás de enxágüe. Os detalhes a este respeito são fornecidos na patente DE 102004010680 A1.

A razão ar-lasca é de preferência de 4:1 a 0,1:1 (m:m); isto significa que, em uma unidade de tempo, entre 4 e 0,1 kg de ar são adicionados por quilograma de granulado que
20 entra no recipiente 2. A faixa de 1:1 a 0,3:1 (m:m) é particularmente preferida. Quantidades maiores de ar requerem ventiladores desnecessariamente grandes, tubulações, dispositivos de secagem e dispositivos similares, e um nível desnecessariamente elevado de energia e, portanto, não são
25 econômicos.

O ar que é utilizado pode ser retirado em parte ou completamente em um ciclo. Neste caso, o ar que já foi utilizado deve ser tratado antes de entrar no recipiente 2
outra vez. Para isto, o acetaldeído e a água em excesso são
30 removidos por meio de adsorção mediante a utilização de um crivo molecular ou substâncias similares e métodos conhecidos de um elemento versado na técnica. O acetaldeído se decompõe principalmente na água e dióxido de carbono nas temperaturas

do gás aplicadas de acordo com a invenção.

O gás de enxágüe é aquecido antes da entrada no recipiente de DAH até uma temperatura definida que pode ficar compreendida entre 180 e 200°C. Fora dessa faixa de temperatura, não é mais possível executar Método, de acordo com a invenção de uma maneira que seja econômica e benéfica.

A temperatura do produto do granulado no recipiente de DAH deve ficar compreendida entre 170 e 195°C. Para uma dealdeidização econômica, a temperatura de entrada do gás de enxágüe e a temperatura de entrada do granulado na entrada no recipiente de DAH devem ser tão próximas quanto possível. A diferença ($T_{S,E} - T_{G,E}$) entre a temperatura de entrada do granulado $T_{G,E}$ e a temperatura de entrada do ar de enxágüe $T_{S,E}$ deve ficar compreendida entre -10 e +40/K, e de preferência entre 0 e 30°K.

Isto é possível porque o granulado já entra no recipiente de DAH 2 da centrifugadora na alta temperatura descrita. No recipiente de DAH, além da dealdeidização, para a qual energia deve ser utilizada, uma cristalização das cadeias de poliéster no granulado ocorre ao mesmo tempo, o que impede a conglutinação do granulado. Essa cristalização libera energia térmica. Surpreendentemente, foi verificado que esses processos se sobrepõem nas condições de processo em questão de uma maneira tal que consideravelmente menos energia térmica adicional tem que ser fornecida através do gás de enxágüe.

Similarmente de maneira surpreendente, foi verificado que o granulado, apesar de sua alta temperatura na entrada no recipiente de DAH, não conglutina embora tenha um grau comparativamente baixo de cristalização quando entra no recipiente de DAH. Quando sai do recipiente de DAH, o granulado dealdeidizado também não exhibe nenhuma conglutinação, mesmo se o grau de cristalização for baixo

nesse momento em comparação com o estado da técnica conhecido.

Uma vantagem particular da presente invenção é, portanto, que não há nenhuma necessidade quanto a estágios normais de cristalização na produção do granulado de poliéster, de modo que o tempo todo requerido para o método é muito mais curto e o equipamento é muito mais simples.

Devido ao fato que o gás de enxágüe quente flui do fundo para cima através de toda a coluna de granulado, ele também seca o granulado na camada mais alta no recipiente 2, que tem um teor de água de até 2.000 ppm depois da centrifugação. Durante a dealdeidização, a secagem do granulado é continuada até que os valores do teor de água de 30 ppm sejam alcançados.

O granulado de poliéster produzido com Método, de acordo com a invenção tem propriedades muito positivas para seu uso adicional. Por causa do uso do método descrito, a viscosidade intrínseca (I.V.) do poliéster muda somente um pouco entre a entrada do dispositivo de divisão na etapa a. e a saída do recipiente de dealdeidização na etapa "d", controlada como uma função da temperatura do produto, do tempo de residência, do ponto de orvalho e da temperatura do gás de enxágüe e do tamanho das lascas. Se os ajustes no recipiente de DAH forem ideais, a I.V. da entrada é a mesma que a I.V. da saída. Caso necessário, a I.V. pode ser elevada ou abaixada no recipiente de DAH através do ponto de orvalho do gás de enxágüe.

Método, de acordo com a invenção produz um teor de acetaldeído < 1 ppm, de modo que o granulado pode ser utilizado sem nenhum problema, por exemplo, para a produção de embalagens de alimentos. Surpreendentemente, o granulado pode ser processado nos dispositivos de moldagem utilizados para isto, tais como máquinas de moldagem a injeção para a

produção de pré-formas de garrafas, a temperaturas comparativamente baixas de no máximo 275°C, de preferência de até no máximo 255°C. O limite inferior da processabilidade é, de acordo com a experiência, de aproximadamente 250°C. Essas 5 temperaturas baixas em combinação com as condições de Método, de acordo com a invenção resultam no fato que o poliéster exibe somente um máximo de 0 à 2 ppm de reformação de acetaldeído (acetaldeído recém formado) durante o curso de um uso adicional. Portanto, é até mesmo possível começar a 10 produção da pré-forma com granulados produzidos de acordo com a invenção com um teor mais elevado de AA, por exemplo, de até 3 ppm, e produzir desse modo uma pré-forma que não tenha mais do que 3 ppm de AA.

Os granulados produzidos dessa maneira têm uma 15 estrutura de núcleo-envoltório muito uniforme. Os esferolitos são grandes e distribuídos continuamente através da seção transversal do granulado. Não há nenhuma grande diferença de I.V. através da seção transversal e nenhuma estrutura de envoltório fixa em comparação com as lascas padrão de SSP que 20 são produzidas utilizando o método tradicional.

O grau de cristalização nas lascas é distribuído de uma maneira muito uniforme e, na saída do recipiente de DAH, é de menos de 52%, e de preferência de menos de 48%; o HOF (calor de fusão), como uma medida da energia requerida para 25 derreter as lascas, é de menos de 50 kJ/kg.

As características mais importantes do granulado de poliéster produzido pelo Método, de acordo com a invenção podem ser resumidas tal como segue:

- o granulado de poliéster de acordo com a invenção 30 com um grau de cristalização < 52%, de preferência < 48%, e um calor de fusão (HOF) < 50 kJ/kg também pode ser processado em pré-formas de garrafas em uma temperatura do tambor de no máximo 275°C, de preferência de no máximo 255°C, e pelo menos

de aproximadamente 250°C;

- o granulado de poliéster de acordo com a invenção com um grau de cristalização < 52%, de preferência < 48%, e um calor de fusão (HOF) < 50 kJ/kg tem, em um processamento adicional em pré-formas de garrafas a uma temperatura do tambor de no máximo 275°C e no mínimo aproximadamente 250°C, uma reformação de acetaldeído de 0 a 8 ppm, e de preferência de no máximo 0 a 2 ppm;

- o granulado de poliéster de acordo com a invenção não apresenta nenhuma congutinação, independentemente do grau de cristalização.

Exemplos

A invenção será descrita agora mais detalhadamente por meio das realizações que de nenhuma maneira restringem a invenção. Os valores característicos fornecidos foram determinados tal como segue:

A viscosidade intrínseca (I.V.) foi medida a 25°C em uma solução de 500 mg de poliéster em 100 ml de uma mistura de fenol e 1,2-diclorobenzol (3:2 partes em peso).

A medição dos valores de cores L e b foi feita de acordo com HUNTER. As lascas de poliéster foram cristalizadas primeiramente no armário de secagem a 135 ± 5°C por uma hora. Os valores de cores foram então determinados através da medição, em um dispositivo de medição de cores de três faixas, da cor da amostra de poliéster com três fotocélulas, cada uma delas precedida por um filtro vermelho, verde ou azul (valores X, Y e Z). A avaliação foi feita de acordo com a fórmula de Hunter, na qual

$$L = 10 \sqrt{Y} e$$

$$b = \frac{7,0}{\sqrt{Y(Y - 0,8467 Z)}}.$$

O teor de acetaldeído (AA) foi determinado ao

remover o acetaldeído do poliéster através de aquecimento em um recipiente incluso e ao determinar o acetaldeído na área do gás do recipiente pela chromatografia de gás utilizando o sistema de injeção de espaço superior H540 da Perkin Elmer
 5 (gás carreador:nitrogênio; coluna: aço inoxidável de 1,5 m; enchimento: Poropack Q, malha 80-100; quantidade da amostra: 2 g; temperatura de aquecimento: 150°C; tempo de aquecimento: 90 minutos).

Para determinar o grau de cristalização α (= KTG),
 10 a densidade ρ de trinta lascas foi determinada três vezes em um gradiente de densidade com uma mistura de tetracloreto/heptano a 23°C e α calculado de acordo com a seguinte fórmula:

$$\alpha = \frac{PC (P - P_a)}{P (PC - P_a)}$$

15

na qual

a densidade de PET cristalino a 100%: $p_c = 1,455$ e

a densidade de PET amorfo: $p_a = 1,332$.

A entalpia da fusão ("calor de fusão", HOF) foi
 20 determinada em um dispositivo Mettler DSC de acordo com a norma E 793 da ASTM emitida pela American Society for Testing Materials com uma taxa de aquecimento de 50°K/min de 100 a 200°C, cinco minutos mantidos nessa temperatura e então com uma taxa de aquecimento de 10°K/min a 300°C; a energia
 25 utilizada foi determinada em kJ/kg.

Todos os exemplos foram executados com um granulado esférico a lenticular com uma massa média de 17 mg/lasca. O poliéster do último reator de policondensação em fusão (DHI) teve a seguinte composição de comonômero: comonômeros: 2% de
 30 massa de ácido isoftálico (IPA); 1,4% de massa de dietileno glicol (DEG). O teor de catalisador era de 210 ppm de Sb, a proporção de cobalto era de 10 ppm e o teor de estabilizante era de 15 ppm de P.

Os resultados mais importantes dos exemplos descritos são mostrados nas seguintes Tabelas 1 e 2.

Exemplo 1 (exemplo comparativo)

No exemplo comparativo, as lascas amorfas com uma I.V. padrão do processo de policondensação em fusão para a manufatura de PET ligeiramente modificado para o engarrafamento de bebidas doces foram cristalizadas e sujeitadas à policondensação de estado sólido.

Para isto, as lascas foram produzidas em um granulador subaquático tradicional, tipo AH 2000 fabricado pela BKG, com a temperatura do ciclo da água ajustado em aproximadamente 80°C por meio de resfriamento com água. A pressão no sistema de água foi ajustada na pressão atmosférica na centrifugadora. O tempo de residência do material de poliéster no granulador de água era de 44 segundos; a temperatura das lascas na saída da centrifugadora era de 70 a 80°C. As lascas tinham as seguintes características:

I.V. = 0,61 dl/g; Teor de AA = 40 ppm; KTG = 8%. Em um primeiro estágio da cristalização, um cristalizador de leito fluidizado com um tempo de residência de 60 minutos e a uma temperatura de 200°C, as lascas foram obtidas com as seguintes características: I.V. = 0,62 dl/g; Teor de AA = 12,3 ppm; KTG = 46,1%. Em um segundo estágio da cristalização, um cristalisador de eixo com um tempo de residência de 180 minutos e a uma temperatura de 215°C, os seguintes valores foram obtidos: I.V. = 0,63 dl/g; Teor de AA = 8,3 ppm; KTG = 53,1%. Essas lascas foram então transportadas a um reator padrão de SSP e sujeitadas à policondensação de estado sólido a uma temperatura de 207,5°C por um tempo de residência de doze horas. Em todos os três estágios, o nitrogênio com um ponto de orvalho (Tp) de -50°C foi utilizado como gás carreador. A razão gás:lasca (m:m) era

de 1:1.

No exemplo 1, um tratamento de cristalização de dois estágios foi, portanto, executado depois da granulação subaquática - um tratamento que não era necessário de acordo com a invenção.

Exemplo 2 (exemplo comparativo)

No exemplo comparativo 2, lascas altamente condensadas coma I.V. = 0,74 dl/g e um teor de AA = 51 ppm foram granuladas e cristalizadas utilizando o método de cristalização de calor latente com um sistema CristallCut® da BKG incluindo um canal de vibração. Um KTG de 41% foi produzido; as lascas obtidas desta maneira foram ainda processadas. Os parâmetros para o sistema CristallCut® eram tal como segue: ciclo de água não resfriado, temperatura da água 90 a 95°C, tempo de residência do material de poliéster na água de aproximadamente 0,6 hora, temperatura da lasca na saída da centrifugadora de 150 a 160°C, tempo de residência no canal de cristalização de doze minutos. Os dois estágios adicionais da cristalização utilizados no Exemplo 1 não foram executados. O granulado que sai do canal de cristalização a 140°C foi transportado através de um dispositivo transportador apropriado sem armazenagem intermediária ou resfriamento intermediário diretamente a um recipiente de DAH (gás de enxágue:nitrogênio com $T_p = -30^\circ\text{C}$). A temperatura no estágio de dealdeidização de estado sólido era de 213°C com um tempo de residência de 6,7 horas.

Também no Exemplo 2, um tratamento de cristalização é executado depois da granulação que, tal como descrito no Exemplo 2, é demorado e também requer uma grande quantidade de equipamento.

Exemplos 3, 4 e 6

Os dois estágios de cristalização foram omitidos e nenhum uso foi feito de um canal de cristalização tal como

utilizado nos Exemplos 1 e 2. A pressão no sistema de água do granulador correspondia à pressão atmosférica na centrífugadora. O ciclo da água do granulador era não-resfriado, a temperatura da água era de 90 a 95°C, e o tempo de residência do material de poliéster na água era de 0,4 segundo. A saída do dispositivo de secagem do granulador (centrífugadora) foi instaladas de acordo com a invenção diretamente sobre o recipiente de DAH de modo que o granulado quente semi-cristalino pudesse ser dosado a temperaturas de pelo menos 175°C diretamente através de um alimentador de pás rotativas no recipiente diretamente debaixo do mesmo. O KTG na entrada do recipiente de DAH variou consideravelmente, flutuando entre 2 e 38%, e o teor de AA era de 49 a 53 ppm.

O recipiente de DAH foi operado com ar quente > 175°C e um ponto de orvalho (TP) entre 0°C e -50°C e com uma razão gás:lasca (m:m) de 4:1 a 0,7:1 em um contrafluxo. O ar de enxágüe quente foi soprado na parte cônica do recipiente de DAH por meio de um distribuidor em forma de anel, e deixou o recipiente outra vez acima do nível de enchimento máximo. O tempo de residência das lascas era de 12 a 14 horas. A vazão era de 40 kg/h. Na série de testes, que foram realizados continuamente, foi verificado que não havia nenhuma poeira mensurável ou visível nos fluxos de ar de saída continuamente se elevando ou no recipiente de DAH quando ele foi esvaziado no final da experimentação.

Exemplo 3

Lascas com uma temperatura de 175°C foram transportadas através de um alimentador de pás rotativas diretamente no recipiente de DAH. O ar de enxágüe, que se movia em um contrafluxo, tinha uma temperatura de 200°C e um ponto de orvalho (Tp) de 0°C. A razão gás:lasca (m:m) era de 4:1. O tempo de residência das lascas era de catorze horas. O nível de AA no ar de saída era de 0,05 ppm com uma troca de

100%, isto é, sem recirculação.

Exemplo 4

Lascas com uma temperatura de 190°C foram transportadas através de um alimentador de pás rotativas diretamente no recipiente de DAH. O ar de enxágüe, que se movia em um contrafluxo, tinha uma temperatura de 190°C e um ponto de orvalho (Tp) de -50°C. A razão gás:lasca (m:m) era de 0,7:1. O tempo de residência das lascas era de doze horas. O nível de AA no ar de saída era de 0,1 ppm com uma exclusão de 70%, isto é, 30% do ar foram passados de volta à circulação.

Exemplo 5 (exemplo comparativo)

O material de PET da SSP utilizado para o Exemplo 6 de acordo com a invenção como uma comparação foi obtido no mercado, analisado e processado na máquina de pré-formação.

Exemplo 6

Para o teste no Exemplo 6, uma massa em fusão de PET com uma I.V. de 0,77 dl/g foi passada para o sistema de granulação. Neste exemplo, nenhum dispositivo de dosagem foi utilizado e as lascas quentes, que foram cristalizadas até um grau muito baixo (KTG de aproximadamente 2%) caíram livremente diretamente no recipiente de DAH. Neste teste, as lascas na tubulação descendente foram removidas para a análise e resfriadas imediatamente em nitrogênio líquido para congelar o seu estado atual. A temperatura média no recipiente de DAH era de 180°C. O ar de enxágüe, que foi aplicado em um contrafluxo, tinha uma temperatura de 205°C e de seu ponto de orvalho era de -20°C. A razão gás:lasca era de 0,7:1 (m:m).

Exemplo 7

O teste foi realizado tal como no Exemplo 6, isto é, sem um dispositivo de dosagem, mas com uma razão gás:lasca de 0,3:1 (m:m). O ponto de orvalho do ar de enxágüe era de -

28°C.

Tabela 1

		Exempl o 1	Exempl o 2	Exemp lo 3	Exemp lo 4	Exemp lo 5	Exemp lo 6	Exem plo 7
Material de partida	IV [dl/g]	0.63	0.74	0.74	0.74	-	0.77	0.775
	KTG [%]	53	41	38	38	-	2	5
	AA [ppm]	8.3	51	53	53	-	49	47.5
	Cor b	-2.0	-2.0	-2.0	-2.0	-	-0.2	0
Outras condições de processamento		SSP padrão	DAH de estado sólido com N ₂	DAH com ar	DAH com ar	SSP padrão	DAH com ar	DAH com ar
	Tempo de residência [h]	12	6,7	14	12	-	12	12
	Tprod [°C]	207	210	175	180	-	180	185
	Gás	Nitrogênio	Nitrogênio	Ar	Ar	-	Ar	Ar
	Tp [°C]	-50	-30	0	-50	-	-20	-28
	Gás:lasca [m:m]	0,7:1	1:1	4:1	0,7:1	-	0,7:1	0,3:1
	Δ I.V. [dl/g]	0,18	0,06	0	0,06	-	0,04	0,05
Produto final	I.V. [dl/g]	0,80	0,80	0,74	0,80	0,81	0,81	0,825
	AA [ppm]	0,8	0,9	2,8	0,8	0,8	0,9	0,6
	KTG (grau de cristalização)	56	50	44	46	58	47	48
	HOF (calor de fusão) kJ/kg]	59	52	39	40	59	42	44
	Cor b	-1,5	-1,1	-1,5	-0,5	-2	+0,5	+1,5

A adequabilidade para o processamento dos granulados obtidos desta maneira foi testada em uma máquina de pré-formação Husky HL 160 (ferramenta de 2 cavidades, peso da pré-forma de 31 g para garrafas de 1 litro), com a mais baixa temperatura possível da unidade de fusão, isto é, a extrusora ("temperatura do tambor"), sendo tomada como o critério para a avaliação. Um critério adicional é o tempo do ciclo, isto é, o tempo total requerido para produzir uma pré-forma na ferramenta da cavidade da ejeção de uma pré-forma à ejeção da pré-forma seguinte.

Foi possível processar o material nos Exemplos 3, 4, 6 e 7 sem problemas a uma temperatura do tambor de 275°C e

de 255°C. O granulado utilizado no Exemplo 2 podia ser processado em pré-formas a 255°C. No entanto, as pré-formas não estavam transparentes na base. Por outro lado, o granulado do Exemplo 1 só podia ser processado a uma temperatura do tambor de 260°C. A 255°C, o granulado do Exemplo 1 não podia ser derretido de uma maneira suficientemente rápida. O granulado do Exemplo 5 só podia ser realmente processado a uma temperatura do tambor de 275°C. A Tabela 2 mostra as condições de processamento e os resultados da análise associados para as pré-formas obtidas destes testes de processamento. Os materiais nos exemplos comparativos não são desse modo tão apropriados para o processamento em uma pré-forma quanto os materiais obtidos de acordo com a presente invenção.

15 Tabela 2

	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo 6	Exemplo 7
Temp. do tambor [°C]	255	255	255	255	255	255	265
Tempo do ciclo [s]	12,5	12,5	12,5	12,5	15,0	15,0	15,0
Δ AA [ppm]	n.p.	n.p.	0,2	0,5	n.p.	1,4	1,3
Δ I.V. [dl/g]	n.p.	n.p.	-0,010	-0,015	n.p.	-0,010	-0,02
Temp. do tambor [°C]	260	260	-	-	-	-	-
Tempo do ciclo [s]	12,5	12,5	-	-	-	-	-
Δ AA [ppm]	1,4	0,6	-	-	-	-	-
Δ I.V. [dl/g]	-0,02	-0,015	-	-	-	-	-
Temp. do tambor [°C]	275	275	275	275	275	275	275
Tempo do ciclo [s]	12,5	12,5	12,5	12,5	15,0	15,0	15,0
Δ AA [ppm]	1,7	1,2	0,5	1,4	4,5	2,1	1,7

Δ [dl/g]	I.V.	-0,035	-0,020	-0,020	-0,022	0,050	-0,040	-0,035
--------------------	------	--------	--------	--------	--------	-------	--------	--------

n.p. = processamento não possível

Δ AA = reformação de acetaldeído durante a produção da pré-forma

* = processamento possível mas pré-formas turvas

5 Δ I.V. = mudança na viscosidade durante a produção da pré-forma

No Exemplo 3, a uma temperatura do tambor de 255°C na máquina de pré- formação, o valor de reformação de acetaldeído, a +0,2 ppm, estava somente ligeiramente acima do
10 valor inicial do AA; a diminuição na viscosidade era muito baixa, a -0,01 dl/g. Quando a temperatura média do produto foi aumentada, o efeito de dealdeidização ficou muito melhor. Ao mesmo tempo, a viscosidade aumentou visivelmente com o uso
15 ainda estavam bem abaixo dos valores para as lascas padrão (vide o Exemplo 1). A redução da razão gás:lasca teve somente uma influência menor.

As lascas produzidas de acordo com a invenção no Exemplo 6 eram facilmente processadas acima de tudo. O valor
20 da reformação de acetaldeído e a diminuição na viscosidade durante a produção da pré-forma eram totais a um nível muito melhor do que no caso das lascas tradicionais de SSP no Exemplo 5.

Isto mostra claramente que o granulado que pode ser
25 produzido no método de acordo com a invenção, o qual é derretido mais facilmente, também tem vantagens cruciais em processamento adicional no que se refere ao teor de acetaldeído na pré-forma: a temperatura de fusão mais baixa possível significa que menos acetaldeído é formado na pré-
30 forma.

Ao mesmo tempo, as temperaturas mais baixas do

tambor significam que a energia pode ser conservada nas máquinas de pré-formação. Os valores de garrafa física mais importantes foram medidos nas garrafas de 1 litro produzidas a partir dessas pré-formas. Estas eram de acordo com os
5 requisitos do mercado.

A adequabilidade maior para o processamento de granulados produzidos de acordo com a invenção também foi observada em testes de processamento com uma máquina de pré-formação comercial (Husky HiPET 300 P100/120 E140, com uma
10 ferramenta de 72 cavidades, peso da pré-forma de 26 g): foram processados granulados que tinham sido produzidos de acordo com os Exemplos 1 (a comparação) e 6. Os teores de acetaldeído de todas as pré-formas do quarto esquerdo superior da ferramenta, que tem 72 posições de pré-forma no
15 total, foram medidos e incorporados na Figura 2 nas caixas correspondentes. A figura em cada caixa corresponde ao teor de acetaldeído em [ppm] da pré-forma obtida nessa posição. Pode ser observado que, no processamento do granulado produzido de acordo com a invenção no Exemplo 6, a
20 concentração de acetaldeído na pré-forma era um total mais baixo e também mais uniforme (vide a Figura 2a) do que no caso com o granulado produzido tradicionalmente do exemplo comparativo 1 (Figura 2b). Isto indica claramente um comportamento de fluxo melhor, isto é, mais uniforme, da
25 massa em fusão do granulado produzido de acordo com a invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM GRANULADO, com um baixo teor de acetaldeído de uma massa em fusão de poliéster de alta viscosidade com uma I.V. entre 0,60 e 1, dl/g, 5 caracterizado pelo fato de que

a) o cordão da massa em fusão de poliéster é fragmentado sob a água na mais alta temperatura possível,

b) a água acompanhante é separada do granulado com o menor resfriamento possível do granulado,

10 c) o granulado com baixo teor de água obtido desta maneira é passado a um recipiente de dealdeidização depois de a água ter sido removida, e

d) o granulado no recipiente de dealdeidização é tratado utilizando um fluxo de ar de enxágüe com uma 15 temperatura de entrada entre 180°C e 200°C, em que o tempo de residência do granulado na seção de dealdeidização do recipiente compreende de três a vinte horas e em que o granulado na etapa c) é adicionado diretamente ao recipiente de dealdeidização ou adicionado ao recipiente de 20 dealdeidização por meio de um dispositivo de dosagem, de preferência um alimentador de pás rotativas.

2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ar de enxágüe tem um ponto de orvalho T_p menor do que 30°C, de preferência menor do que 25 -15°C, e particularmente de preferência menor do que -20°C.

3. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão ar-granulado no recipiente de dealdeidização é de 4:1 a 0,1:1, e de preferência de 0,7:1 a 0,3:1.

30 4. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a diferença entre a temperatura de entrada de granulado e a temperatura de entrada de ar de enxágüe fica compreendida entre -10 e +40°K,

e de preferência entre 0 e 30°K.

5 5. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a diferença na viscosidade intrínseca (I.V.) do poliéster entre a entrada no dispositivo de fragmentação do recipiente da etapa a) e a saída de dealdeidização na etapa d) é de no máximo $\pm 0,10$ dl/g.

10 6. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a viscosidade intrínseca do produto é ajustada ao ajustar o ponto de orvalho T_p do ar de enxágüe e a temperatura do produto.

7. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações acima, caracterizado pelo fato de que a água é separada do granulado na etapa b) por rotação.

15 8. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações acima, caracterizado pelo fato de que o granulado na etapa d) tem uma temperatura de 170 a 195°C.

9. DISPOSITIVO PARA A PRODUÇÃO DE UM GRANULADO COM UM BAIXO TEOR DE ACETALDEÍDO A PARTIR DE UMA MASSA EM FUSÃO DE POLIÉSTER, o qual consiste em

20 a) um granulador subaquático,
b) uma centrifugadora,
c) um recipiente de dealdeidização que tem pelo menos uma abertura de entrada de granulado no lado superior e uma abertura de saída de granulado no lado inferior e pelo menos uma abertura de entrada de gás de enxágüe e pelo menos uma abertura de saída de gás de enxágüe,
25 caracterizado pelo fato de que a saída de granulado da centrifugadora é conectada com a entrada de granulado do recipiente de dealdeidização por um dispositivo de alimentação passiva ou por um dispositivo de alimentação passiva em combinação com um dispositivo de dosagem.
30

10. DISPOSITIVO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o dispositivo de dosagem é um

alimentador de pás rotativas.

11. DISPOSITIVO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o recipiente de dealdeidização contém dispositivos em seu interior.

5 12. DISPOSITIVO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o recipiente de dealdeidização contém um dispositivo de agitação.

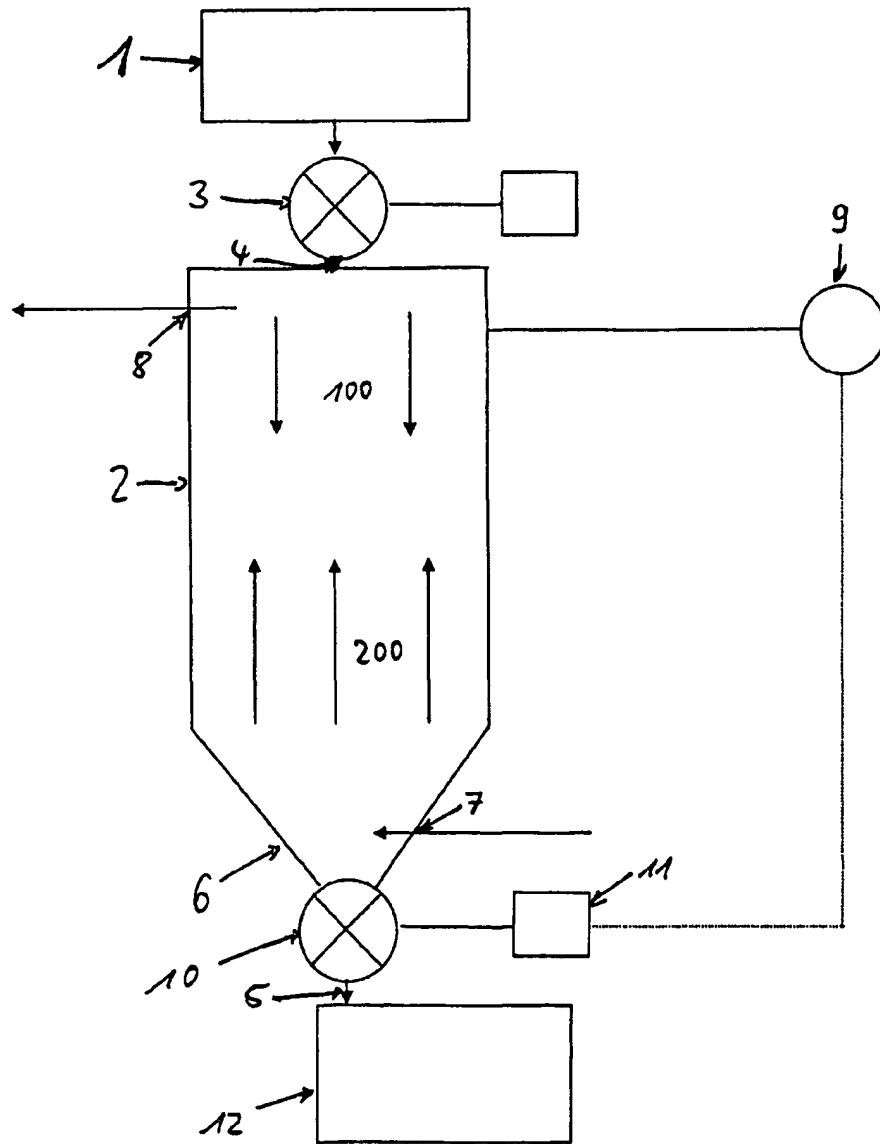
13. GRANULADO DE POLIÉSTER, que pode ser obtido de acordo com um método, de acordo com as reivindicações 1 a 8, com um grau de cristalização < 52%, de preferência < 48%, e um calor de fusão (HOF) < 50 kJ/kg, caracterizado pelo fato de que também pode ser processado como pré-formas de garrafas a uma temperatura do tambor de no máximo 275°C, e de preferência de no máximo 255°C.

15 14. GRANULADO DE POLIÉSTER, que pode ser obtido de acordo com um método, de acordo com as reivindicações 1 a 8, com um grau de cristalização < 52%, de preferência < 48%, e um calor de fusão (HOF) < 50 kJ/kg, caracterizado pelo fato de que, quando reprocessado como pré-formas de garrafas a uma temperatura do tambor de no máximo 275°C, tem uma reformação de acetaldeído de no máximo 0 a 8 ppm, e de preferência de no máximo 0 a 2 ppm.

25 15. GRANULADO DE POLIÉSTER, de acordo com uma das reivindicações 13 ou 14, caracterizado pelo fato de que o granulado de poliéster não contém nenhum comonômero de ciclohexano dimetanol.

30 16. GRANULADO DE POLIÉSTER, de acordo com uma das reivindicações 13 a 15, caracterizado pelo fato de que não exhibe nenhuma congutinação independentemente do grau de cristalização.

Fig. 1



RESUMO

MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM GRANULADO, DISPOSITIVO
PARA A PRODUÇÃO DE UM GRANULADO COM UM BAIXO TEOR DE
ACETALDEÍDO A PARTIR DE UMA MASSA EM FUSÃO DE POLIÉSTER E
5 GRANULADO DE POLIÉSTER

A invenção refere-se a um método para a produção de
um granulado com um baixo teor de acetaldeído e propriedades
de processamento incrementadas a partir de uma massa em fusão
de poliéster de alta viscosidade, em que o cordão da massa em
10 fusão de poliéster é fragmentado sob a água na mais alta
temperatura possível, a água acompanhante é separada do
granulado com o menor resfriamento possível do granulado, o
granulado com baixo teor de água obtido desta maneira é
passado em depois da remoção da água diretamente a um
15 recipiente de dealdeidização e o granulado no recipiente de
dealdeidização é tratado com um fluxo de ar de enxágüe, e
mais um dispositivo para executar esse método.