



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

(11) PI 0916908-3 B1

(22) Data do Depósito: 24/07/2009

(45) Data de Concessão: 31/01/2017



(54) Título: USO DE AZÓIS PARA INTENSIFICAR A RESISTÊNCIA À CARGA ABIÓTICA DE PLANTAS OU PARTES DE PLANTA, SOLUÇÃO DE PULVERIZAÇÃO PARA TRATAMENTO DE PLANTAS, E SEU USO

(51) Int.Cl.: A01N 43/653; A01N 49/00; A01N 37/42; A01P 21/00; C05G 3/02

(30) Prioridade Unionista: 02/08/2008 EP 080138902

(73) Titular(es): BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH

(72) Inventor(es): JAN DITTGEN; ISOLDE HAUSER-HAHN; HEINZ KEHNE; STEFAN LEHR; JORG TIEBES; MARCO BUSCH

“PROCESSO DE REMOÇÃO DE ACETALDEÍDO RESIDUAL A PARTIR DE PARTÍCULAS DE POLÍMERO DE POLIÉSTER”

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

Este pedido reivindica o benefício do pedido provisório americano número 60/606.660, depositada em 2 de setembro de 2004, a integridade da qual é incorporada aqui como referência.

1. Campo da invenção

Esta invenção refere-se à remoção de acetaldeído residual de partículas de poliéster.

2. Antecedentes da invenção

Um processo convencional para a preparação de uma resina com base em polietileno tereftalato (PET) é caracterizado como um processo em dois estágios: um processo em fase de fusão, que inclui reações de esterificação e de policondensação, e um processo de polimerização em estado sólido para aumentar o peso molecular do polímero no estado sólido, ao contrário da massa fundida. Em um processo de polimerização em estado sólido, o PET é exposto a temperaturas de 200 - 230°C e a um fluxo constante de nitrogênio em contracorrente através da resina por um período significativo de tempo. Em tal processo convencional, o peso molecular da resina é aumentado na fase de fusão até uma It.V. de cerca de 0,55 a 0,65, seguido pela granulação, após o que os grânulos são cristalizados, e então são polimerizados no estado sólido com uma etapa opcional de recozimento depois de cristalização.

Na fase de fusão, o acetaldeído residual é formado por reações de degradação ocorrendo nas altas temperaturas experimentadas durante os últimos estágios da policondensação. Em um processo convencional, a tentativa de aumentar ainda mais o peso molecular nestes níveis de it.V. provoca um aumento sensível na formação de acetaldeído. No entanto, as

temperaturas elevadas na fase de fusão são requeridas para facilitar as reações de aumento de peso molecular na policondensação. Assim sendo, o polímero é feito somente em uma it.V. baixa de cerca de 0,55 a 0,60 dL/g na fase de fusão, eventualmente seguido por um aumento adicional no peso molecular do polímero no estado sólido.

Durante a polimerização em estado sólido, as partículas são expostas a um fluxo de gás nitrogênio em contracorrente para a retirada de etileno glicol, água, e/ou outros condensados gerados durante a policondensação. O uso de nitrogênio também minimiza a degradação oxidativa da resina de PET nas temperaturas no estado sólido. O gás nitrogênio também auxilia a proteger contra a oxidação do metal antimônio em resinas contendo antimônio reduzido como um agente de reaquecimento. Apesar da polimerização em estado sólido produzir um produto com poucos produtos de degradação, o processo adiciona uma quantidade considerável de custos (de conversão e capital) ao processo de produção de PET.

Seria desejável eliminar-se a etapa de polimerização em estado sólido através da produção de uma resina polimérica de poliéster na fase de fusão tendo uma it.V. elevada, ao mesmo tempo minimizando o nível de acetaldeído residual, embora também produzindo uma partícula cristalizada para reduzir a aglomeração das partículas em extrusores de alimentação de secadores para a formação de artigos, tais como pré-formados e chapas.

3. Sumário da invenção

Em uma realização, é apresentado um processo composto da introdução de partículas poliméricas de poliéster contendo acetaldeído residual em um vaso em uma temperatura dentro de uma faixa de 130°C a 195°C para formar um leito de partículas dentro do vaso, o escoamento de um gás através de pelo menos uma porção do leito de partículas, e a retirada das partículas acabadas do vaso tendo uma quantidade reduzida de acetaldeído residual. Neste processo, não é necessário introduzir-se um fluxo quente de

gás em vazões elevadas, que de outra forma seriam requeridas para o aquecimento das partículas frias até uma temperatura suficiente para fracionar o acetaldeído. Ao contrário, este processo apresenta um benefício pelo qual, se desejado, o gás é introduzido no vaso em baixa vazão e baixas
5 temperaturas e pode no entanto ser efetivo para fracionar o acetaldeído em um tempo razoável, por que as partículas quentes rapidamente aquecem a baixa vazão de gás até a temperatura das partículas.

Em várias outras realizações, o polímero de poliéster que forma as partículas é polimerizado na fase de fusão até uma it.V. de pelo
10 menos 0,72 dL/g, ou as partículas são parcialmente cristalizadas antes de serem expostas ao fluxo de gás, ou as partículas poliméricas de poliéster acabadas pelo método acima são secadas em um secador e alimentadas para uma zona de processamento em fusão sem a polimerização das partículas no estado sólido, ou as partículas poliméricas de poliéster acabadas têm um nível
15 residual de acetaldeído de menos de 5 ppm, ou o processo é composto de uma combinação de quaisquer duas ou mais destas características.

Ainda em outra realização, é apresentado um processo composto da cristalização das partículas poliméricas de poliéster para a produção de uma corrente quente de partículas poliméricas de poliéster
20 cristalizadas tendo um grau médio de cristalinidade de pelo menos 25% e tendo uma temperatura de partícula acima de 90°C, a alimentação contínua da corrente quente de partículas em uma temperatura de pelo menos 130°C para um vaso antes que a temperatura da corrente quente caia abaixo de 50°C, a alimentação de um fluxo de gás para dentro do vaso através da corrente de
25 partículas em uma quantidade suficiente para formar uma corrente de partículas poliméricas de poliéster acabadas tendo um nível reduzido de acetaldeído residual em relação ao nível de acetaldeído residual antes da entrada no vaso. Nesta realização, a energia térmica fornecida para as partículas durante a cristalização é aproveitada como energia térmica

transferida para o gás no vaso de fracionamento necessária para a redução do nível de acetaldeído residual sobre ou dentro das partículas.

É também apresentado um processo composto da alimentação contínua de uma corrente de partículas poliméricas de poliéster tendo um
5 nível residual de acetaldeído para dentro de um vaso, permitindo que as partículas formem um leito e escoem por gravidade para o fundo do vaso, a retirada contínua das partículas acabadas do vaso tendo um nível residual de acetaldeído, o qual é menor do que o nível residual de acetaldeído da corrente de partículas alimentadas para o vaso, e de forma alguma é maior do que 10
10 ppm, a introdução contínua de um fluxo de gás para dentro do vaso, e a passagem do fluxo de gás através das partículas dentro do vaso, onde as partículas introduzidas no vaso têm uma it.V. de pelo menos 0,72 dL/g obtida sem polimerização no estado sólido. Nesta realização, partículas tendo uma it.V. elevada e baixos níveis de acetaldeído residual são produzidas sem a
15 necessidade da polimerização no estado sólido, dessa forma evitando a etapa dispendiosa de polimerização no estado sólido.

Em todas estas realizações, o uso de removedores dispendiosos de acetaldeído também pode ser evitados, se desejado.

Estas e outras características da invenção são descritas em
20 maiores detalhes abaixo.

4. Breve descrição dos desenhos

A figura 1 ilustra um vaso de fracionamento de acetaldeído.

A figura 2 é um fluxograma de processo para a cristalização e o fracionamento de acetaldeído das partículas poliméricas de poliéster.

25 A figura 3 ilustra um modelo de laboratório de uma coluna cromatográfica modificada usada para a execução de experiências.

5. Descrição detalhada da invenção

A invenção atual poderá ser entendida mais rapidamente através de referência à seguinte descrição detalhada da invenção. Deve ser

entendido que esta invenção não é limitada aos processos e condições específicos descritos, por que os processos e/ou condições de processo específicos para o processamento de artigos plásticos como tal poderão, é claro, variar.

5 Deve-se também notar que, conforme usado na especificação e nas reivindicações anexas, as formas singulares de "a", "um" e "o" incluem os referidos plurais. Referências a uma composição contendo "um" ingrediente ou "um" polímero significa incluir outros ingredientes ou outros polímeros, respectivamente, além daquele mencionado.

10 As faixas poderão ser expressas aqui como "dentro" ou "entre" ou de um valor para o outro. Em cada caso, os pontos finais são incluídos na faixa. As faixas expressas como sendo maiores do que ou menores do que um valor excluem os pontos finais.

 "Composto de" ou "contendo" ou "tendo" significa que pelo
15 menos o composto, o elemento, a partícula, ou a etapa de método mencionados, etc, devem estar presentes na composição ou artigo ou método, mas não excluem a presença de outros compostos, materiais, partículas, e etapas de métodos, etc, mesmo que os outros compostos, materiais, partículas, etapas de métodos, etc., tenham a mesma função que aquele mencionado.

20 Independentemente do contexto, a expressão de uma temperatura significa a temperatura aplicada no polímero, a não ser que seja expresso de outra forma, como a temperatura "real" do polímero.

 Deve-se também entender que a menção de uma ou mais etapas de métodos não exclui a presença ou etapas adicionais do método ou as
25 etapas intermediárias do método entre aquelas etapas expressamente identificadas.

 Na primeira realização da invenção, as partículas poliméricas de poliéster contendo acetaldeído residual são introduzidas em um vaso em uma temperatura dentro de uma faixa de 130°C a 195°C para formarem um

leito de partículas dentro do vaso, um fluxo de gás é deixado passar através de pelo menos uma porção do leito de partículas, e as partículas acabadas são retiradas do vaso tendo uma quantidade reduzida de acetaldeído residual.

Nesta primeira realização, uma corrente de partículas poliméricas de poliéster é alimentada para dentro de um vaso em uma temperatura elevada. A temperatura elevada é pelo menos 130°C, ou pelo menos 140°C, ou pelo menos 150°C, ou pelo menos 160°C., e de preferência, menos de 195°C, ou menos de 190°C. Se desejado alimentando-se uma corrente de partículas quentes para o vaso de fracionamento, são evitados os custos associados com o aquecimento de um fluxo de gás ou o fornecimento de uma vazão elevada de gás. As partículas quentes produzem a energia térmica transferida para o gás para fornecerem uma temperatura do gás dentro do vaso suficiente para efetuar o fracionamento do acetaldeído.

As partículas poliméricas de poliéster introduzidas no vaso contêm um nível de acetaldeído residual. A invenção reduz a quantidade de acetaldeído presente nas partículas poliméricas de poliéster alimentadas para o vaso de fracionamento de acetaldeído. Em uma realização, o nível de acetaldeído residual presente nas partículas alimentadas para o vaso é maior do que 10 ppm, ou maior do que 20 ppm, ou 30 ppm ou mais, ou 40 ppm ou mais, e mesmo 50 ppm ou mais.

As partículas acabadas são partículas tratadas por um fluxo de gás e tendo um nível de acetaldeído residual que é menor do que o nível de acetaldeído residual presente sobre ou dentro das partículas alimentadas para o vaso. De preferência, o nível de acetaldeído residual presente nas partículas acabadas é de 10 ppm ou menos, ou 7 ppm ou menos, ou 5 ppm ou menos, ou 3 ppm ou menos, ou 2 ppm ou menos, ou 1,5 ppm ou menos. Em outra realização, a redução em acetaldeído é pelo menos de 5 ppm, ou pelo menos 10 ppm, ou pelo menos 20 ppm, ou pelo menos 30 ppm. Quando é feita uma comparação relativa, a quantidade de acetaldeído residual pode ser medida de

acordo com técnicas Padrão na indústria, desde que o mesmo método de teste seja utilizado. De outra forma, o método de teste, usado para determinar o teor de acetaldeído residual é o ASTM F2013-00 "Determination of Residual Acetaldehyde in Polyethylene Terephthalate Bottle Polymer Using an automated Static Head-Space Sampling Device and Capillary GC with a Flame Ionization Detector".

As partículas poliméricas de poliéster são expostas a um fluxo de gás através das partículas no leito de partículas dentro do vaso. A temperatura do gás conforme introduzido no vaso contendo o leito de partículas, desejosamente, está dentro de uma faixa de 0°C a 200°C. Nas baixas vazões preferidas descritas abaixo, a temperatura do gás rapidamente se equilibra com a temperatura da partícula no leito dentro do vaso. Por exemplo, o gás introduzido em uma temperatura maior do que a temperatura das partículas, rapidamente se equilibrará com a temperatura menor das partículas nas baixas vazões de gás em relação à vazão das partículas introduzidas no vaso. Da mesma forma, o gás introduzido no vaso em uma temperatura inferior à temperatura das partículas, rapidamente se equilibrará com a temperatura maior da partícula nas baixas vazões de gás em relação à vazão das partículas introduzidas no vaso. Embora seja possível introduzir-se o gás em alta temperatura no vaso, isto não é necessário e representa um desperdício de energia para o aquecimento do gás.

Assim sendo, é preferível introduzir-se o gás no vaso na extremidade inferior do espectro de temperatura. Em uma realização mais preferida, o gás é introduzido no vaso em uma temperatura de 70°C ou menos, ou 60°C ou menos, ou 50°C ou menos, ou 40°C ou menos, e de preferência, a 10°C ou mais, ou 15°C ou mais, ou 20°C ou mais, e mais de preferência, é introduzido em torno da temperatura do ar ambiente.

Sinais de reações de oxidação e/ou de policondensação incluem um aumento na it.V. das partículas, ou uma alteração na cor L^* , a^* ,

e/ou b*, ou uma combinação de dois ou mais destes sinais. Para evitar a policondensação ou a oxidação do polímero de poliéster até uma extensão significativa, a temperatura do gás saindo do vaso de fracionamento, de preferência, é 195°C ou menos.

- 5 O gás pode ser introduzido no vaso através de qualquer meio convencional, como através de um soprador, ventiladores, bombas, e semelhantes. O gás poderá escoar em paralelo ou em contracorrente, ou através do fluxo de partículas através do vaso. O fluxo de gás preferido através do leito de partículas é em contracorrente ao fluxo de partículas
- 10 através do leito. O gás pode ser introduzido em qualquer ponto desejado no vaso que seja efetivo para reduzir o nível de acetaldeído nas partículas alimentadas para o vaso. De preferência, o ponto de introdução do gás é na metade inferior da altura do leito, e mais de preferência, no quarto inferior da altura do leito. O gás escoar através de pelo menos uma porção do leito de
- 15 partículas, de preferência, através de pelo menos 50% em volume do leito, mais de preferência, através de pelo menos 75% do volume do leito de partículas.

- Qualquer gás é adequado para uso na invenção, como ar, dióxido de carbono, e nitrogênio. Alguns gases são mais preferidos do que os
- 20 outros, devido à disponibilidade imediata e ao baixo custo. Por exemplo, o uso de ar ao invés de nitrogênio levaria a melhorias significativas de custo de operação. Acreditava-se que o uso do gás nitrogênio era requerido em operações que passam um fluxo de gás quente através de um leito de partículas, como em um cristalizador, por que o nitrogênio é inerte às reações
- 25 oxidativas que de outra forma ocorreriam entre vários polímeros de poliéster e o oxigênio ambiente resultante da perda de cor do granulo. No entanto, mantendo-se baixa a temperatura do processo, de forma que o gás que sai do vaso não exceda a 195°C, a perda de cor da partícula é minimizada. Em uma realização, o gás contém menos de 90% em volume de nitrogênio, ou menos

de 85% em volume de nitrogênio, ou menos de 80% de nitrogênio em volume. Em outra realização, o gás contém oxigênio em uma quantidade de 17,5% em volume ou mais. É preferido o uso de ar na composição ambiente (a composição do ar no local da planta na qual o vaso é localizado), ou ar que
5 não é separado ou purificado. Desejosamente, o ar ambiente é alimentado através da entrada de gás. Embora o ar possa ser secado, se desejado, não é necessário secar-se o ar por que o objetivo da invenção é fracionar o acetaldeído das partículas.

Qualquer vaso para conter partículas que permita uma
10 alimentação de gás e de partículas para dentro e para fora do vaso, é adequado. Por exemplo, é fornecido um vaso tendo pelo menos uma entrada para gás, e uma entrada para as partículas poliméricas de poliéster, e uma saída para o gás, e uma saída para as partículas acabadas. O vaso, de preferência, é isolado para reter o calor. A entrada de gás e a saída das
15 partículas acabadas, desejosamente são localizadas abaixo da saída de gás e da entrada de partículas, e de preferência, com a última sendo na direção do topo do vaso e a primeira sendo na direção do fundo do vaso. O gás, desejosamente, é introduzido no leito dentro do vaso a $1/2$ ou $1/4$ da altura do leito dentro do vaso. As partículas, de preferência, são introduzidas no topo
20 do vaso, e se movem por gravidade para o fundo do vaso, enquanto que o gás, de preferência, escoam em contracorrente à direção do fluxo de partículas. As partículas se acumulam dentro do vaso para formar um leito de partículas, e as partículas descem lentamente ao longo do comprimento do vaso, por gravidade, para a saída de partículas acabadas no fundo do vaso. A altura do
25 leito não é limitada, mas de preferência, está em uma altura substancialmente constante em um processo contínuo e está pelo menos a 75% da altura da zona de fracionamento contendo as partículas dentro do vaso. O vaso, de preferência, tem uma relação de aspecto L/D de pelo menos 2, ou pelo menos 4, ou pelo menos 6. Embora o processo possa ser conduzido no modo em

batelada ou semi-batelada, no qual as partículas não escoariam e a corrente de gás pode ser passada através do leito de partículas em qualquer direção, o processo, de preferência, é contínuo, no qual uma corrente de partículas esco continuamente da entrada de partículas para as partículas acabadas quando as
5 partículas são alimentadas para o vaso.

Uma vazão de gás adequada introduzida no vaso e passando através de pelo menos uma porção do leito de partículas é uma que é suficiente para reduzir a quantidade de acetaldeído residual nas partículas introduzidas no vaso. No entanto, para obter-se uma das vantagens da
10 invenção, isto é, a redução dos requisitos de energia no gás e a redução dos custos de capital no gás, a vazão de gás na entrada de gás é baixa. Por exemplo, para cada uma (1) libra de partículas colocadas no vaso/h, as vazões adequadas de gás introduzidas no vaso são de pelo menos 0,0001 pés cúbicos padrão por minuto (SCFM) (0,003 litros/min), ou pelo menos 0,001 SCFM
15 (0,028 litros/min), ou pelo menos 0,005 SCFM (0,141 litros/min). Vazões elevadas são também adequadas, mas não necessárias, e devem ser mantidas suficientemente baixas para evitar-se o consumo desnecessário de energia pelas bombas de gás, ventiladores, ou sopradores. Além disso, não é desejado resfriar-se indevidamente as partículas ou partículas secas, ambos os objetos
20 que tipicamente requerem o uso de vazões elevadas para esse fim. A vazão de gás no processo da invenção, de preferência não é maior do que 0,15 SCFM (4,25 litros/min), ou não é maior do que 0,10 SCFM (2,83 litros/min), ou não é maior do que 0,05 SCFM (1,41 litros/min), ou mesmo não é maior do que 0,01 SCFM (0,28 litros/min) para cada uma (1) libra de partículas adicionadas
25 por hora. A vazão ótima, desejosamente, é estabelecida para produzir o nível desejado de remoção de acetaldeído sem consumo desnecessário de energia. Além disso, através do fornecimento de vazões baixas para o vaso, o gás é rapidamente aquecido dentro do vaso pelas partículas quentes, dessa forma fornecendo um gás quente em toda uma porção substancial do leito de

partículas dentro do vaso que é efetiva para fracionar o acetaldeído residual das partículas.

Como a pressão do gás de entrada pode ser substancialmente atmosférica ou uma pressão muito baixa, dispositivos adequados para mover
5 o gás através do vaso são, vantajosamente, ventiladores ou sopradores, apesar de qualquer dispositivo adequado que possa fornecer uma força de movimentação para um gás poder ser utilizado.

Se necessário, o tempo de residência das partículas pode ser abreviado aumentando-se a temperatura na qual ocorre o fracionamento. Esta
10 temperatura é amplamente controlada pela temperatura das partículas introduzidas no vaso. A transferência de calor a partir das partículas rapidamente aquece o gás após a entrada do mesmo no vaso. No ponto onde o gás entra no vaso, as partículas sofrem uma alteração de temperatura, dependendo da vazão e da temperatura do gás.

Uma vantagem adicional deste processo é a capacidade de integrar a energia térmica entre as etapas diferentes para produzir partículas
15 poliméricas de poliéster pelo fato da corrente de gás quente que sai do vaso poder agora ser usada para a transferência de calor para outras partes adequadas de uma planta de polímero de poliéster ou como uma fonte de combustão, como uma fonte de gás quente para uma fornalha, para reduzir os
20 requisitos de energia da fornalha.

O processo geral para a produção de resina polimérica de poliéster, no entanto, se torna muito mais econômico se as partículas cristalizadas introduzidas na zona de fracionamento de acetaldeído não
25 tiverem que ser aquecidas depois da cristalização. Permitir que as partículas cristalizadas se resfriem após a cristalização, seguido pelo aquecimento das partículas de volta para a temperatura desejada de introdução para a fracionamento de acetaldeído, é um desperdício de energia. Assim sendo, é apresentado um processo integrado onde as partículas poliméricas de poliéster

são cristalizadas em uma zona de cristalização, são descarregadas como uma corrente de partículas da zona de cristalização em temperaturas da partícula acima de 90°C, ou acima de 100°C, ou acima de 120°C, ou acima de 130°C, ou mesmo acima de 140°C, e antes da corrente de partículas cair para uma temperatura abaixo de 50°C ou abaixo de 70°C, ou abaixo de 90°C, ou abaixo de 130°C, a corrente de partículas quentes é alimentada para uma zona de fracionamento de acetaldeído na qual um fluxo de gás é introduzido em uma temperatura dentro de uma faixa em torno de 0°C a 250°C, e o gás é passado através da corrente de partículas poliméricas de poliéster em uma quantidade suficiente para formar uma corrente de partículas poliméricas de poliéster acabadas tendo um nível reduzido de acetaldeído residual.

O grau de cristalinidade das partículas poliméricas de poliéster não é especialmente limitado. É preferível utilizar-se polímeros de poliéster cristalizáveis. O processo da invenção é capaz de produzir partículas poliméricas de poliéster com it.V. elevado tendo níveis baixos de acetaldeído residual prontas para serem transportadas ou alimentadas para um secador que alimenta uma máquina ou extrusor de moldagem por injeção para a produção de um artigo, como uma chapa ou pré-formado. Para reduzir a tendência das partículas de se aderirem umas às outras no secador, é preferível alimentar-se o secador com partículas parcialmente cristalizadas. Assim sendo, em uma realização, as partículas poliméricas de poliéster alimentadas para a zona de fracionamento de acetaldeído são parcialmente cristalizadas, de preferência, até um grau de cristalinidade de pelo menos 25%, ou pelo menos 30%, ou pelo menos 35%, e até cerca de 60%. As partículas podem ser cristalizadas até um alto grau de cristalinidade, mas resultados satisfatórios na redução do nível de aglomeração de partículas podem ser obtidos com estas faixas.

A pressão dentro do vaso não é especialmente limitada. O vaso pode ser mantido próximo das condições ambientais, com uma ligeira quantidade de pressão para forçar o gás para dentro do vaso. Dentro do vaso,

existirá um ligeiro gradiente de pressão se as partículas quentes são introduzidas da entrada de ar para a saída de ar. Um gradiente de pressão também existirá devido a queda de pressão decorrente do atrito do gás sobre os grânulos. A pressão dentro do vaso medida na entrada de gás próxima da
5 entrada de gás/junção do vaso, varia de cerca de 0 psig a cerca de 30 psig (0 a 207 kPa), de preferência, de cerca de 0 psig a cerca de 10 psig (0 a 69 kPa), ou de cerca de 0 psig a cerca de 5 psig (0 a 34 kPa).

O tempo de residência das partículas em contato com o fluxo de gás dentro do vaso também não é especialmente limitado. Tempos de
10 residência adequados variam de 2h, ou de 10h, ou de 18h, até cerca de 48h, ou 36h, ou 30h.

O processo da invenção fornece a flexibilidade de ajuste de uma quantidade de variáveis para manter uma it.V. da partícula constante e para amenizar a perda de cor das partículas. As variáveis de processo incluem
15 a temperatura de introdução da partícula, o tempo de residência da partícula, a vazão de gás, e a temperatura de introdução do gás. Condições ótimas de processo para minimizar as reações de oxidação, a perda de cor, a manutenção da it.V. das partículas, e remover o acetaldeído, ao mesmo tempo mantendo baixos custos de produção, são a introdução do gás na temperatura ambiente,
20 a alimentação das partículas dentro de uma faixa de 150°C a 170°C para dentro de um vaso cilíndrico vertical com uma vazão de ar variando de 0,002 SCFM a 0,009 SCFM (0,057 a 0,25 litros/min) para cada 1 libra de PET. O tamanho do vaso é tal que o tempo de residência dos grânulos é em média cerca de 10 a 24h.

25 O processo da invenção apresenta um meio de baixo custo vantajoso para a redução do acetaldeído residual a partir de um polímero de poliéster tendo um peso molecular elevado e uma it.V. elevada, como pelo menos 0,70 dL/ g. O baixo nível de acetaldeído poderá também ser obtido sem a necessidade de adição de um composto purificador de acetaldeído na

fase de fusão para a produção do polímero de poliéster de it.V. elevada. Assim sendo, são apresentadas várias realizações adicionais compostas de:

1. Resina polimérica de poliéster tendo uma it.V. de pelo menos 0,70 dL/g e 5 ppm ou menos de acetaldeído sem a polimerização em estado sólido do polímero;

2. Resina polimérica de poliéster feita em uma fase de fusão com uma it.V. de pelo menos 0,70 dL/ g sem a adição de um removedor de acetaldeído no polímero durante a produção em fase de fusão, o polímero de poliéster tendo um teor de acetaldeído de 5 ppm ou menos de acetaldeído, e de preferência, um teor de acetaldeído de 5 ppm ou menos, sem a polimerização do polímero no estado sólido.

Na tecnologia convencional de produção de poliéster, o polímero de poliéster é polimerizado em fusão até uma it.V. relativamente baixa de 0,5 a cerca de 0,65 dL/ g em parte por que um aumento adicional na it.V. resulta na geração de níveis inaceitavelmente elevados de acetaldeído. Como resultado, o peso molecular do polímero é ainda mais aumentado no estado sólido do que no estado de fusão para evitar um aumento adicional, e na realidade, para reduzir os níveis de acetaldeído residual. Com o processo da invenção, no entanto, o processo de polimerização no estado sólido poderá ser totalmente evitado, ao mesmo tempo obtendo-se uma partícula com acetaldeído residual baixo. Assim sendo, é também apresentada outra realização, onde uma corrente de partículas de polímero de poliéster tendo um nível residual de acetaldeído são alimentadas continuamente para dentro de um vaso, deixadas formarem um leito e escoarem por gravidade para o fundo do vaso, sendo retiradas continuamente do vaso como partículas acabadas tendo um nível residual de acetaldeído que é menor do que o nível residual de acetaldeído da corrente de partículas alimentada para um vaso, e em nenhum caso, maior do que 10 ppm, sendo continuamente introduzido um fluxo de gás no vaso, e passando o fluxo de gás através das partículas dentro do vaso, onde

as partículas introduzidas no vaso têm uma it.V. de pelo menos 0,72 dL/g obtida sem a polimerização no estado sólido.

As partículas acabadas são diretamente ou indiretamente acomodadas em recipientes de transporte, que são então transportados para os
5 consumidores ou distribuidores. É preferível sujeitar as partículas cristalizadas a qualquer realização de processo descrita aqui sem polimerização no estado sólido das partículas em qualquer ponto antes da embalagem das partículas nos recipientes de transporte. Com exceção da polimerização em estado sólido, as partículas poderão ser submetidas a
10 numerosas etapas de processamento adicional, entre quaisquer das etapas expressas.

Os recipientes de transporte são recipientes usados para transporte em terra, mar ou ar. Exemplos incluem vagões, semi-recipientes, caixas "Gaylord", e cascos de navio.

15 Uma das vantagens da invenção é que o processo de fracionamento é conduzido em uma temperatura baixa o suficiente onde o polímero não se poli-condensa e aumenta o peso molecular. Assim sendo, em uma realização da invenção, as condições de processo são estabelecidas de tal forma que a it.V. diferencial medida como a it.V. do polímero de poliéster
20 acabado e a it.V. do polímero de poliéster alimentado para a zona de fracionamento de acetaldeído, é menos de cerca de +0,025 dL/g ou + 0,020 dL/g ou menos, ou + 0,015 dL/g ou menos, ou + 0,010 dL/g ou menos, e de preferência, - 0,02 dL/g ou mais, ou - 0,01 dL/g ou mais, e mais de preferência, próximo de 0, dentro da margem de erro da experiência.

25 Os valores da it.V. descritos em toda esta descrição são apresentados em unidades dL/g conforme calculado a partir da viscosidade inerente medida a 25°C em fenol/tetracloroetano a 60/40, peso/peso. A viscosidade inerente é calculada a partir da viscosidade da solução medida. As seguintes equações descrevem tais medições de viscosidade da solução e

cálculos posteriores para a Ih.V. e da Ih.V para a It.V:

$$\eta_{inh} = [\ln (t_s/t_0)]/C$$

onde η_{inh} = viscosidade inerente a 25°C em uma
concentração do polímero de 0,50 g/100 ml de fenol a 60% e 40% de 1,1,2,2-
5 tetracloroetano

$\ln$ = logaritmo natural

t_s = tempo de escoamento da amostra através de um tubo
capilar

t_0 = tempo de escoamento da amostra vazia com solvente
10 através de um tubo capilar

C = concentração do polímero em g/100 ml de solvente
(0,50%)

A viscosidade intrínseca é o valor limite na diluição infinita da
viscosidade específica de um polímero. Ela é definida pela seguinte equação:

$$15 \quad \eta_{int} = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) = \lim_{C \rightarrow 0} \ln (\eta_r/C)$$

onde η_{int} = viscosidade intrínseca

η_r = viscosidade relativa t_s/t_0

η_{sp} = viscosidade específica = $\eta_r - 1$

20 A calibração do instrumento envolve testes repetidos de um
material de referência e então a aplicação de equações matemáticas
apropriadas para produzir os valores de I.V. de "aceito".

Fator de calibração = IV aceito do material de
referência/média das determinações da repetição

25 IhV corrigido = IhV calculado x fator de calibração

A viscosidade intrínseca (ItV ou η_{int}) poderá ser estimada
utilizando-se a equação de Billmeyer como se segue:

$$\eta_{int} = 0,5 [e^{0,5 \times \text{IhV corrigido}} - 1] + (0,75 \times \text{IhV corrigido})$$

Também é apresentada uma realização onde as condições de

processo são estabelecidas de tal forma que o diferencial do valor da cor L^* medido como

$(L^* \text{ do polímero de poliéster acabado} - L^* \text{ da alimentação de partícula})$

- é 5 ou menos, ou 3 ou menos, ou 2 ou menos, e desejosamente,
 5 é maior do que -3, ou maior do que -2, ou maior do que -1. Os diferenciais preferidos do valor de L^* são próximos de 0. Embora alterações do positivo quando o L^* é na realidade aumentado no polímero acabado são aceitáveis e mesmo desejáveis, deve-se considerar a razão pela qual o L^* é aumentado. Em alguns casos, L^* pode aumentar devido à oxidação de um metal, o que
 10 poderá ser ou não uma consideração significativa, dependendo da função do metal. Se o metal está presente como um aditivo de reaquecimento, a sua função como um aditivo de reaquecimento diminui se for oxidado, mesmo apesar do brilho da cor L^* aumentar. Nesse caso, a quantidade de metal presente pode ser aumentada proporcionalmente para permitir a presença de
 15 metal elementar suficiente para atuar como um aditivo de reaquecimento, mas em muitos casos, a quantidade de metal remanescente após a sua oxidação para funcionar como um agente de reaquecimento é uma compensação contra o brilho adicional obtido conforme indicado pelo aumento em L^* . A aplicação específica do uso final e o custo controlam o grau de aumento na L^* e na
 20 redução do reaquecimento que pode ser tolerado. No entanto, se a função do metal já foi servida ou não foi impactada por uma reação de oxidação, então um aumento na L^* em qualquer grau poderá na realidade ser desejado.

Outra vantagem da invenção é que o processo de fracionamento é conduzido sob condições para evitar que o polímero exiba
 25 uma alteração significativa de cor na direção de mais amarelo. Assim sendo, é apresentada outra realização na qual as condições de processo são estabelecidas de tal forma que o valor da cor b^* do polímero de poliéster acabado é menor do que o valor da cor b^* do polímero de poliéster alimentado para a zona de fracionamento de acetaldeído, ou é inalterado, ou é

maior do que mas não maior do que 1,0, mais de preferência, é inalterado ou menor. Por exemplo, um valor de cor b* de partícula acabada de - 2,1 é menor do que um valor de cor b* de partícula de alimentação de -1,5. Da mesma forma, um valor de cor b* acabadas de + 2,0 é menor do que um valor de cor b* de partícula de alimentação de + 2,7. É desejável a alteração do valor da cor b* na direção da extremidade azul do espectro de cor b*. Para este fim, as condições de processo não adicionam uma tonalidade amarela substancialmente maior nas partículas.

As medições dos valores das cores de L*, a*, e b* são conduzidas de acordo com os seguintes métodos. O instrumento utilizado para a medição de cor deve ter a capacidade de um HunterLab UltraScan XE, modelo U 3350, utilizando a escala CIELab (L*, a*, b*), iluminante D65 (ASTM), observador 10 °, geometria de esfera de integração. As partículas são medidas na reflexão RSIN, o modo incluído do componente especular era de acordo com a ASTM D6290, "Standard Test Method for Color Determination of plastic Pellets". Os grânulos plásticos são colocados em uma célula ótica de vidro com comprimento de 33 mm, disponível da HunterLab, e deixada decantar-se através de vibração da célula da amostra utilizando um Mini-vortexer de laboratório (VWR International, West Chester, PA). O instrumento para a medição da cor é ajustado de acordo com a ASTM E1164 "Standard Practice for Obtaining Spectrophotometric Data for Object-Color Evaluation". A cor é determinada em uma amostra utilizando-se o seu valor absoluto - o valor determinado pelo instrumento.

As medições de % de cristalinidade são obtidas a partir de calorimetria de exploração diferencial, de acordo com a seguinte equação:

$$\% \text{ de cristalinidade} = [\Delta H_m / \Delta H_m^0] \cdot 100\%$$

onde ΔH_m é o calor de fusão do polímero determinado através da integração da área sob a curva (Joule/g) da transição em fusão observada durante a primeira varredura de 25°C a 300°C a 20°C por minuto em um

calorímetro de exploração diferencial Perkin Elmer e o ΔH_m° é o valor de referência de 140,1 J/g e representa o calor de fusão se o polietileno tereftalato é 100% cristalina.

5 O formato das partículas do polímero de poliéster não é limitado, e pode incluir partículas distintas e de formato regular ou irregular sem limitação nas suas dimensões, incluindo, estrelas, esferas, esteróides, globóides, grânulos na forma cilíndrica, grânulos convencionais, pastilhas, e qualquer outro formato, mas as partículas são distintas de uma chapa, filme, pré-formados, tiras ou fibras.

10 O peso médio numérico (não confundir com o peso molecular médio) das partículas não é especialmente limitado. Desejosamente, as partículas têm um peso médio numérico de pelo menos 0,10 g por 100 partículas, mais de preferência, mais de 1,0 g/100 partículas, e até cerca de 100 g por 100 partículas.

15 O polímero de poliéster desta invenção é qualquer polímero de poliéster termoplástico. Um polímero termoplástico de poliéster da invenção é diferente dos polímeros de cristal líquido e dos polímeros de termo-cura pelo fato de que os polímeros termoplásticos não têm uma estrutura ordenada, enquanto estão na fase líquida (em fusão), eles podem ser refundidos e remoldados em um artigo moldado, e os polímeros de cristal líquido e os
20 polímero termocurados são inadequados para as utilizações pretendidas, tais como acondicionados ou estirados em um molde para a produção de um recipiente.

O polímero de poliéster, desejosamente, contém unidades de
25 alquilenos tereftalato ou alquilenos naftalato na cadeia polimérica. São mais preferidos os polímeros de poliéster que são compostos de:

(a) um componente de ácido carboxílico composto de pelo menos 80% em mol dos resíduos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno- 2,6 -dicarboxílico, derivados do ácido naftaleno-

2,6 -dicarboxílico, ou misturas dos mesmos, e

(b) um componente hidroxila composto de pelo menos 60% em mol, ou pelo menos 80% em mol dos resíduos de etileno glicol ou propano diol,

- 5 com base em 100% em mol de resíduos do componente de ácido carboxílico e 100% em mol de resíduos do componente hidroxila no polímero de poliéster.

Tipicamente, os poliésteres, tais como polietileno tereftalato, são feitos através da reação de um diol como etileno glicol com um ácido dicarboxílico como o ácido livre ou seu dimetil éster para produzir um
10 monômero e/ou oligômero de éster, que são então policondensados para a produção do poliéster. Mais de um composto contendo grupos ou derivados de ácido carboxílico do mesmo podem ser reagidos durante o processo. Todos os compostos contendo grupos ou derivados de ácido carboxílico do mesmo
15 que estão no produto são compostos de "componentes de ácido carboxílico". A percentagem em moles de todos os compostos contendo grupos ou derivados de ácido carboxílico do mesmo que estão no produto perfazem 100. Os "resíduos" de compostos contendo grupos ou derivados de ácido carboxílico dos mesmos que estão no produto referem-se à porção do referido
20 composto que permanece na cadeia do oligômero e/ou polímero depois da reação de condensação com um composto contendo grupos hidroxila.

Mais de um composto contendo grupos ou derivados de hidroxila no mesmo podem tornar-se parte do produto do polímero de poliéster. Todos os compostos contendo grupos hidroxila ou derivados do
25 mesmo que se tornam parte do referido produto compreendem o componente hidroxila. A percentagem em moles de todos os compostos contendo grupos hidroxila ou derivados do mesmo que se tornam parte do referido produto perfazem 100. Os resíduos do composto hidroxila funcional ou derivados do mesmo que se tornam parte do referido produto referem-se à porção do

referido composto que permanece no referido produto depois que o referido composto é condensado com um composto contendo grupos ou derivados de ácido carboxílico do mesmo e adicionalmente, são policondensados com cadeias de polímero de poliéster de comprimentos variados.

- 5 A percentagem em moles dos resíduos de hidroxila e dos resíduos de ácido carboxílico no produto podem ser determinadas através de NMR de prótons.

Em outra realização, o polímero de poliéster é composto de:

- 10 (a) um componente de ácido carboxílico composto de pelo menos 90% em mol, ou pelo menos 92% em mol, ou pelo menos 96% em mol dos resíduos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados do ácido naftaleno-2,6- dicarboxílico, ou misturas dos mesmos, e

- 15 (b) um componente hidroxila composto de pelo menos 90% em mol, ou pelo menos 92% em mol, ou pelo menos 96% em mol dos resíduos de etileno glicol,

com base em 100% em mol dos resíduos de componentes de ácido carboxílico e 100% em mol dos resíduos do componente hidroxila do polímero de poliéster.

- 20 A reação do componente de ácido carboxílico com o componente de hidroxila durante a preparação do polímero de poliéster não é restrita às percentagens em moles mencionadas, por que poderá ser utilizada um grande excesso do componente hidroxila, se desejado, como por exemplo, da ordem de 200% em mol em relação a 100% em mol do componente de
- 25 ácido carboxílico utilizado. O polímero de poliéster feito pela reação, no entanto, conterá as quantidades mencionadas de resíduos de ácido dicarboxílico aromático e resíduos de etileno glicol.

Os derivados de ácido tereftálico e de ácido naftaleno dicarboxílico incluem dialquil tereftalato C₁-C₄ e dialquilnaftalatos C₁-C₄, tais

como dimetiltereftalato e dimetilnaftalato.

Além do componente diácido do ácido tereftálico, os derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados do ácido naftaleno-2,6- dicarboxílico, ou misturas dos mesmos, o componente de ácido carboxílico do poliéster atual poderá incluir um ou mais compostos adicionais modificadores de ácido carboxílico. Tais compostos adicionais modificadores de ácido carboxílico incluem compostos de ácido monocarboxílico, compostos de ácido dicarboxílico, e compostos com um número maior de grupos de ácido carboxílico. Exemplos incluem ácidos dicarboxílicos aromáticos, de preferência tendo oito a quatorze átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos, de preferência tendo quatro a doze átomos de carbono, ou ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, de preferência tendo oito a doze átomos de carbono. Exemplos mais específicos de modificadores de ácidos dicarboxílicos úteis como um componente ácido, são ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido cicloexanodicarboxílico, ácido cicloexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, e semelhantes, com o ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, e ácido cicloexanodicarboxílico sendo os mais preferidos. Deve ser entendido que o uso dos correspondentes anidridos do ácido, ésteres, e cloretos ácidos destes ácidos são incluídos no termo "ácido carboxílico". Também é possível que os compostos dicarboxílicos e os compostos com um número maior de grupos de ácido carboxílico modifiquem o poliéster.

Além de um componente hidroxila composto de etileno glicol, o componente hidroxila do poliéster atual poderá incluir modificadores adicionais de monoóis, dióis, ou compostos com um número maior de grupos hidroxila. Exemplos de compostos modificadores de hidroxila incluem os dióis cicloalifáticos, de preferência, tendo seis a vinte átomos de carbono, e/ou os dióis alifáticos, de preferência, tendo três a vinte átomos de carbono.

Exemplos mais específicos de tais dióis, incluem dietileno glicol; trietileno glicol; 1,4-cicloexanodimetanol; propano-1,3-diol; butano-1,4-diol; pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); 2-metilpentanodiol-(1,4); 2,2,4- trimetilpentanodiol-(1,3); 2,5-etilexanodiol -(1,3); 2,2-dietil propano-
 5 diol-(1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di-(hidroxietoxi)-benzeno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-diidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxi-etoxifenil)-propano; e 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano.

Como modificadores, o polímero de poliéster, de preferência, poderá conter tais comonômeros como o ácido isoftálico, ácido naftaleno
 10 dicarboxílico, cicloexanodimetanol, e dietileno glicol.

As composições de grânulos de poliéster poderão incluir misturas de polialquileno tereftalato e/ou polialquileno naftalatos, juntamente com outros polímeros termoplásticos, tais como um policarbonato (PC) e poliamidas. É preferível que a composição de poliéster seja composta de uma
 15 maioria de polímeros de poliéster, mais de preferência, uma quantidade de pelo menos 80% em peso, ou pelo menos 95% em peso, e mais de preferência, 100% em peso, com base no peso de todos os polímeros termoplásticos (excluindo cargas, compostos inorgânicos ou partículas, fibras, modificadores de impacto, ou outros polímeros, os quais poderão formar uma
 20 fase descontínua). É também preferível que os polímeros de poliéster não contenham nenhuma carga, fibra, ou modificadores de impacto ou outros polímeros que formem uma fase descontínua.

As composições de poliéster podem ser preparadas através de procedimentos de polimerização conhecidos na arte suficientes para
 25 efetuarem a esterificação e a policondensação. Os processos de produção de poliéster em fase de fusão incluem a condensação direta de um ácido dicarboxílico com o diol, opcionalmente na presença de catalisadores de esterificação, na zona de esterificação, seguido pela policondensação no pré-polímero nas zonas de acabamento na presença de um catalisador de

policondensação; ou troca do éster usualmente na presença de um catalisador de transesterificação na zona de troca de éster, seguido pela pré-polimerização e acabamento na presença de um catalisador de policondensação, e cada um deles opcionalmente poderá ser produzido no estado sólido, de acordo com métodos conhecidos.

Tão logo seja produzido, o polímero de poliéster na polimerização em fase de fusão, ele é solidificado. O método para a solidificação do polímero de poliéster do processo em fase de fusão não é limitado. Por exemplo, o polímero de poliéster fundido da fase em fusão poderá ser direcionado através de uma matriz, ou meramente cortado, ou ambos, direcionados através de uma matriz seguido pelo corte do polímero fundido. Uma bomba de engrenagens poderá ser utilizada como a força motriz para direcionar o polímero de poliéster fundido através da matriz. Ao invés de utilizar uma bomba de engrenagens, o polímero de poliéster fundido poderá ser alimentado em um extrusor de um só ou de parafusos gêmeos e extrusado através de uma matriz, opcionalmente em uma temperatura de 190°C ou mais no orifício de extrusão. Tão logo ele esteja na matriz, o polímero de poliéster pode ser extraído em tiras, contatado com um fluido frio e cortado em grânulos, ou o polímero pode ser granulado na cabeça da matriz, opcionalmente embaixo d'água. A massa fundida de polímero de poliéster opcionalmente é filtrada para remover particulados acima do tamanho projetado, antes de ser cortado. Qualquer método e aparelho convencional de granulação e corte a quente pode ser utilizado, incluindo mas não limitado, a corte, granulação a partir de tiras e granulação (indução forçada) a partir de tiras, produtores de pastilhas, granuladores de anel de água, granuladores de face quente, granuladores submersos e granuladores centrífugos.

O polímero de poliéster poderá também ser cristalizado, se desejado, conforme mencionado acima. O método e aparelho utilizado para cristalizar o polímero de poliéster não é limitado, e inclui a cristalização

térmica em um gás ou líquido. A cristalização poderá ocorrer em um vaso agitado mecanicamente; um leito fluidizado; um leito agitado por intermédio de um fluido em movimento; um vaso ou tubulação não agitado; cristalizado em um meio líquido acima da Tg do polímero de poliéster, de preferência, a 5 140°C até 190°C; ou qualquer outro meio conhecido na arte. O polímero poderá também ser cristalizado por tensão. O polímero poderá também ser alimentado para um cristalizador em uma temperatura de polímero inferior a sua Tg (do vidro), ou ele poderá ser alimentado para um cristalizador em uma temperatura do polímero acima da sua Tg. Por exemplo, o polímero fundido 10 do reator de polimerização em fase de fusão poderá ser alimentado através de uma placa de matriz e cortado embaixo d'água, e então imediatamente alimentado para um reator de cristalização térmica submerso em água onde o polímero é cristalizado submerso. Alternativamente, o polímero fundido poderá ser cortado, deixado resfriar-se até abaixo da sua Tg, e então ser 15 alimentado para um aparelho de cristalização térmica submerso ou qualquer outro aparelho de cristalização adequado. Ou, o polímero fundido poderá ser cortado de qualquer forma convencional, deixado resfriar-se até abaixo da sua Tg, ser opcionalmente estocado, e então cristalizado.

Em cada uma destas realizações, os artigos de produção não 20 são limitados, e incluem chapas e pré-formados de garrafa. Os pré-formados de garrafa podem ser moldados por sopro estirado em garrafas, através de processos convencionais. Assim sendo, em uma realização também são apresentadas garrafas feitas a partir das partículas da invenção, ou feitas através de quaisquer dos processos da invenção, ou feitas por qualquer técnica 25 convencional de processamento em fusão, utilizando-se as partículas da invenção.

Não somente os recipientes poderão ser feitos de partículas feitas de acordo com o processo desta invenção, mas outros itens, tais como chapas, filmes, garrafas, bandejas, outras embalagens, hastes, tubos, tampas,

filamentos e fibras, e outros artigos moldados, poderão também ser produzidos utilizando-se as partículas de poliéster da invenção. As garrafas de bebida feitas de polietileno tereftalato adequadas para armazenarem água ou bebidas carbonatadas, e garrafas de bebida produzidas termicamente para armazenarem bebidas que são cheias a quente, são exemplos dos tipos de garrafas que são feitos a partir dos grânulos cristalizados da invenção.

As figuras 1 e 2 ilustram realizações de processo não limitantes, descrevendo como a invenção poderia ser praticada. Na figura 1, uma corrente de partículas quentes de poliéster cristalino contendo um nível de AA residual maior do que 10 ppm é introduzida em um vaso através do tubo de entrada de partículas 101. As partículas formam um leito dentro do vaso 105 e se movem para baixo na direção da saída do vaso 103 para formar uma corrente de partículas de poliéster cristalino tendo um nível reduzido de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos. Uma corrente de gás é alimentada no vaso através de uma entrada lateral 103 na direção do 1/3 inferior da altura do vaso. Outros locais adequados, não ilustrados, incluem uma entrada no fundo próxima da saída de partículas 103, ou uma alimentação no topo. Depois de recolher o acetaldeído das partículas, o gás é removido do vaso 105 através da saída de gás de 104. A localização de 103 e 104 em relação uma a outra, de preferência, é escolhida de forma que o gás escoe através da maior parte das partículas no leito 106.

A corrente de partículas de poliéster escoando para a entrada de partículas está em uma temperatura de 120 a 180°C, e contém mais de 10 ppm de acetaldeído. A vazão da corrente de partículas não é limitada, porque este processo será efetivo em uma larga faixa de vazões. A massa de partículas no leito 106 é escolhida para produzir o tempo de residência desejado para partículas no vaso 105. Por exemplo, se a vazão de partículas na corrente 101 é 10.000 libras/hora (4536 kg/h), e é desejado um tempo médio de residência de 20h, a massa de partículas no leito 106 deve ser

(10.000 lb/h)(20 h) = 200.000 libras (90.718 kg). O tamanho do vaso 105 é suficiente para conter o leito 106.

De preferência, o vaso 105 é isolado para evitar perdas de calor desnecessárias. A temperatura média das partículas no leito 106 está dentro de 120°C e 180 ° C e dependerá principalmente da temperatura, vazão, e localização da alimentação da corrente de partículas através da entrada de partículas 101, da temperatura, vazão, e localização da alimentação do gás através da entrada 102, e das perdas de calor do vaso 105. Em baixas vazões do gás de entrada, a corrente de gás não terá um grande impacto na temperatura média das partículas no leito 106.

As partículas são removidas do vaso 106 contendo menos de 10 ppm de acetaldeído. A temperatura da corrente 103 não é limitada e depende principalmente da temperatura e da vazão das partículas na entrada 101, da temperatura e da vazão do gás de entrada 102, e das perdas de calor do vaso 105. O nível de acetaldeído na corrente 103 depende principalmente da vazão e do teor de acetaldeído das partículas na corrente de entrada 101, da temperatura e da massa de partículas no leito 106, da vazão e da temperatura do gás 102, alimentado para o vaso, e da vazão na qual o acetaldeído é gerado quimicamente no polímero durante o processo de fracionamento. Em operação normal, a vazão de remoção de grânulos 106 na média é a mesma que a vazão das partículas na entrada 101. Uma pessoa adestrada na arte está ciente de que essas vazões intencionalmente poderão ser estabelecidas de forma diferente para o ajuste da massa do leito 106.

A vazão na entrada de gás 102, de preferência, é maior do que 0,0001 SCFM (0,003 litros/min) por libra/hora de partículas 101 alimentadas para o "fracionador". Existe um equilíbrio entre ter-se gás suficiente para diluir o acetaldeído e assegurar-se uma grande força motriz para que o acetaldeído deixe as partículas do polímero, contra o custo de produzir vazões maiores para o "fracionador". Nas baixas vazões que são as preferidas, a

temperatura do gás não é limitada, porque ele não tem um grande impacto na temperatura das partículas no leito 106. Em vazões elevadas, por exemplo, 1 libra/hora de ar na corrente 102 por 1 libra/hora de partículas na corrente 101, a temperatura do gás pode ter um impacto significativo na temperatura do leito 106 e deve ser escolhida para produzir uma temperatura do leito entre 120 e 180°C. A corrente de entrada do gás 102, de preferência, é ar substancialmente isento de acetaldeído.

A vazão na saída de gás 104 na média é a mesma que a vazão média da entrada de gás 102. A temperatura não é limitada, e dependerá principalmente da temperatura do leito 106 através do qual o gás escoar por último, antes de sair do vaso. A concentração de acetaldeído na saída de gás 104, dependerá da quantidade de acetaldeído removido das partículas poliméricas e da vazão de gás.

A figura 2 é outro exemplo não limitante de uma realização na qual a energia térmica das partículas fornecida durante a cristalização é integrada com a energia requerida para o fracionamento de AA.. Conforme ilustrado na figura 2, uma corrente polimérica de poliéster fundido é alimentada para um cortador submerso 203 através da linha 201 utilizando uma bomba de engrenagens 202 como a força motriz. Embora seja ilustrado um cortador submerso, qualquer tipo convencional de granulador pode ser utilizado para produzir grânulos que eventualmente são alimentados para um cristalizador. A fonte de polímero fundido poderá ser de grânulos alimentados através de um extrusor para a bomba de engrenagens 202 ou do polimerizador ou dispositivo de acabamento elevado fundido (não mostrado) alimentado para a bomba de engrenagens 202. O meio líquido é alimentado para o cortador 203 através de uma linha de alimentação 206 para dentro do cortador 203. Um meio líquido adequado é composto de água entrando na carcaça em uma velocidade fluida de 1 pé/seg a 8 pés/seg (1,1 km/h a 9 km/h), de preferência, 1 pé/seg a 4 pés/s (1,1 km/h a 4,3 km/h). O fluxo de meio líquido

através do cortador 203 remove as partículas cortadas para longe do cortador e para dentro do tubo de saída 208 para transporte para dentro de um cristalizador 209.

Conforme ilustrado, o cristalizador 209 é um cristalizador submerso, tendo uma temperatura de líquido elevada no qual o líquido é mantido sob uma pressão igual ou maior do que a pressão de vapor do líquido para manter o fluido no estado líquido.

O cristalizador 203 é composto de uma série de tubos em uma serpentina ou empilhados para formar uma caixa tridimensional ou qualquer outro formato, incluindo um tubo linear comprido. A temperatura do líquido (por exemplo, água) na saída do tubo 208 e através dos tubos do cristalizador 209 é superior à T_g das partículas, e de preferência, em qualquer temperatura dentro de uma faixa maior do que 100°C a 190°C, e mais de preferência, de 140 a 180°C. Embora seja ilustrado um cristalizador submerso, qualquer cristalizador convencional é adequado. Por exemplo, um método de cristalização adequado inclui a passagem de um gás de nitrogênio quente ou ar ou ambos em contracorrente, em uma temperatura de alimentação do gás de 160°C a 220°C através de um leito de grânulos sólidos agitados pelo fluxo de gás ou por intermédio de agitação mecânica, ou alternativamente, a fonte de calor para os grânulos é fornecida através da transferência de calor através das paredes encamisadas de um vaso. As partículas atingem um grau de cristalização variando de 20% a cerca de 65%, ou cerca de 25% a cerca de 50% após a descarga dos cristalizadores.

Após escoar através dos tubos de cristalização, as partículas cristalizadas são alimentadas através de um tubo 210 para um separador de partículas/líquido 211. No entanto, não é requerido um separador 211 se são aplicadas técnicas convencionais de cristalização que utilizam um gás ou as paredes de um vaso como a fonte de transferência de calor. O método ou o equipamento para a separação das partículas do líquido não é limitado.

Exemplos de separadores adequados incluem secadores centrífugos, centrífugas de vaso sólido ou em tela, centrífugas impulsoras, ou filtros simples ou telas nas quais a suspensão de partículas/líquido foi alimentada com o líquido escoando através da tela e para fora através da saída de líquido do tubo 212. O líquido no tubo 212, opcionalmente, poderá ser recirculado como uma fonte de líquido para a alimentação para dentro do cortador submerso.

As partículas são descarregadas do separador 211 através do tubo de saída de partículas 213 e são alimentadas para o vaso 105, o vaso de fracionamento de AA. No caso em que é utilizado um cristalizador convencional, as partículas podem ser alimentadas diretamente ou indiretamente a partir do cristalizador para o vaso 105 de fracionamento de AA. As partículas alimentadas para o vaso 105 têm uma alta energia térmica fornecida pelo cristalizador 209. A energia térmica nas partículas é utilizada como a fonte de calor transferida para o gás fornecido para o vaso 105 através da linha 103 que escoa através do leito de partículas 106.

Nesta realização, a corrente de partículas de poliéster é alimentada para dentro do vaso 105 em uma temperatura de pelo menos 50°C. A corrente de partículas cristalizadas descarregada no separador 211, ou descarregada de um cristalizador convencional, tipicamente está em uma temperatura acima de 90°C, ou acima de 120°C, ou acima de 130°C. Entre o cristalizador convencional, ou o separador 211, e o vaso de fracionamento 105, as partículas poderão ser parcialmente resfriadas através das perdas de calor para a tubulação, ou as perdas de calor no separador 211, ou dentro de equipamento opcional entre o separador 211 e o vaso 105. Entre a descarga do cristalizador, convencional ou conforme ilustrado na figura 2 como 109, a temperatura das partículas cristalizadas, de preferência, não cai abaixo de 50°C, ou não cai abaixo de 75°C, ou não cai abaixo de 90°C, ou não cai abaixo de 100°C, ou não cai abaixo de 110°C. Nesta realização, a corrente de

partículas cristalizadas é alimentada para o vaso de fracionamento 105 através da tubulação de entrada de partículas 101 em uma temperatura de pelo menos 130°C, enquanto o fluxo de gás é alimentado através da entrada de gás 102 através do leito de partículas cristalizadas 106. A temperatura de alimentação de pelo menos 130°C é a preferida, por que em temperaturas menores, o tempo de residência das partículas no vaso é indesejavelmente longo. As partículas acabadas são descarregadas através da linha de saída de partículas 103 e o gás é descarregado, de preferência, na direção do topo do vaso 105 através de uma linha de descarga de gás 104.

10 No caso em que a temperatura das partículas cristalizadas de um cristizador ou de um separador líquido/sólido cai abaixo de 130°C, a corrente de partículas cristalizadas pode ser reaquecida até pelo menos 130°C através de qualquer meio convencional de aquecimento. Mesmo apesar da energia térmica poder ser aplicada para reaquecer a corrente de partículas
15 cristalizadas, o processo integrado requer a aplicação de menos energia do que seria requerido se, por exemplo, a temperatura das partículas caísse para a temperatura ambiente. Dispositivos adequados de aquecimento incluem pré-aquecedores ou parafusos térmicos.

Conjunto de experiências 1

20 Este conjunto de experiências ilustra os efeitos do tempo e da temperatura no acetaldeído residual, peso molecular, cor, e cristalinidade das partículas poliméricas de poliéster.

Três polímeros diferentes com base em polietileno tereftalato representando três geometrias diferentes, foram colocados em um reator de leito fluido e expostos a temperaturas de 150°C, 160°C, ou 185°C, e a uma
25 vazão baixa de ar durante pelo menos 24 horas. Mais especificamente, as experiências foram conduzidas em um reator de coluna, composto de uma coluna cromatográfica modificada para permitir a introdução de uma corrente de gás sobre as partículas poliméricas e para controlar a temperatura das

partículas poliméricas, um frasco de fundo redondo, e um condensador.

O reator de coluna é ilustrado na figura 3. A parede de vidro externa 301 contém uma parede de vidro interna 302 dentro da qual está uma câmara 303 para as partículas poliméricas. No fundo da câmara 303 está um
5 suporte de fritas de vidro 304, através do qual é alimentado um gás na conexão de entrada de gás 306 escoando através de uma serpentina de tubo de vidro 305. Na parede de vidro externa é colocada uma conexão 307 para um frasco de fundo redondo e uma conexão 308 para um condensador.

A temperatura do reator de coluna, das partículas poliméricas
10 dentro da coluna e do gás escoando sobre as partículas poliméricas na coluna é controlada através do refluxo de um solvente adequado em um frasco de fundo redondo ligado à coluna na entrada 307. Um condensador é ligado na coluna em 8 para permitir que o solvente desprendido do refluxo seja recuperado para o reator. Cumeno (p.e. = 150°C), ciclohexanol (p.e. = 160°C)
15 ou dietil octoato (p.e. = 185°C) foram utilizados como o solvente de controle de temperatura.

As experiências foram conduzidas em dois estágios, carregando-se o vaso com 1,5 libras (680 g) de uma resina PET parcialmente cristalizada. No primeiro conjunto de experiências, a resina foi carregada no
20 vaso a 7:00 a.m. e amostras de cerca de 60 g foram recolhidas em cada intervalo de tempo indicado na tabela 1. Em um segundo conjunto de experiências, a resina foi carregada no vaso a 5:00 p.m., e amostras de cerca de 60 g foram recolhidas em cada intervalo de tempo conforme indicado na tabela 1 abaixo. As amostras foram submetidas a análise de acetaldeído
25 residual utilizando-se o método de teste descrito acima, para medições de teste de viscosidade inerente conforme descrito acima, para análise de cor (refletância) conforme descrito acima, e para a análise de % de cristalinidade, conforme descrito acima.

Dentro de cada conjunto de experiências, foram feitas 3

corridas diferentes. Na primeira corrida, foi utilizado um polímero de poliéster cristalizado termicamente a 175°C até um grau de cristalinidade de 33% e tendo uma it.V. de 0,816 ("polímero 1"). Na segunda corrida, foi utilizado um polímero de poliéster cristalizado com uma unidade de processamento em rolos até um grau de cristalinidade de 35,7% e tendo uma it.V. de 0,802 ("polímero 2"). Na terceira corrida, foi utilizado um polímero de poliéster cristalizado submerso até um grau de cristalinidade de 30,5% e tendo uma it.V. de 0,820 ("polímero 3"). Em cada caso, o polímero de poliéster era um polímero com base em polietileno tereftalato tendo 2,0% em mol (de teor total de ácido dicarboxílico) de modificação de ácido isoftálico. As dimensões médias das partículas eram em torno de 1,84 x 2,68 x 2,43 mm, 2,45 x 3,09 x 3,90 mm, e 2,75 mm de diâmetro, respectivamente.

Dentro do segundo conjunto de experiências, uma corrida foi executada utilizando-se o polímero 1, exceto que a segunda experiência foi executada na temperatura maior de 160°C.

Dentro do terceiro conjunto de experiências, foram executadas três corridas, utilizando-se os mesmos polímeros do primeiro conjunto de experiências, exceto que o terceiro conjunto de experiências foi executado na temperatura mais elevada de 185°C.

O fluxo de ar para cada experiência foi estabelecido como sendo de 0,0067 SCFM (0,19 litros/min) utilizando-se o ar ambiente da planta. A quantidade de solvente carregada no frasco de fundo redondo ligado no reator de coluna foi de 1.000 ml. O tempo de residência das partículas foi variado e são detalhados nas tabelas 1 até 7, em cada caso. A carga de polímeros foi de 1,5 libras (0,68 kg) em cada caso. O polímero foi adicionado no reator de coluna depois que a coluna atingiu a temperatura alvo de 150°C, 160°C, ou 185°C, dependendo do solvente usado em cada conjunto de experiências. O tempo no qual o polímero foi adicionado para o vaso foi estabelecido como sendo o tempo inicial da experiência (tempo = 0 h). A

temperatura das partículas poliméricas foi medida por um termopar colocado no suporte de fritas de vidro (4 na figura 3).

- Os resultados da corrida das experiências a 150°C utilizando o polímero 1 são registradas na tabela 1. Os resultados da corrida das experiências a 160°C utilizando o polímero 1 são registradas na tabela 2. Os resultados da corrida das experiências a 185°C utilizando o polímero 1 são registradas na tabela 3. Os resultados da corrida das experiências a 150°C utilizando o polímero 2 são registradas na tabela 4. Os resultados da corrida das experiências a 185°C utilizando o polímero 2 são registradas na tabela 5.
- Os resultados da corrida das experiências a 150°C utilizando o polímero 3 são registradas na tabela 6. Os resultados da corrida das experiências a 185°C utilizando o polímero 3 são registradas na tabela 7.

Tabela 1

Tempo gasto (h)	Acetaldeído residual (ppm)	It,V, (dllg)	L*	a*	b*	% de cristalinidade
0,00	45,23	0,811	65,78	-1,345	-3,06	32,6
1,00	34,91	0,803	66,1	-1,33	-3,20	34,2
2,00	32,28	0,815	66,33	-1,32	-3,29	32,3
3,00	25,43	0,812	66,48	-1,32	-3,38	33,9
3,83	19,98	0,810	66,44	-1,23	-3,37	31,9
6,33	10,95	0,812	66,41	-1,27	-3,23	31,3
8,00	7,26	0,821	66,76	-1,22	-3,28	34,5
9,50	6,00	0,819	66,90	-1,25	-3,25	38,3
14,00	5,37	0,803	66,69	-1,18	-3,29	33,5
16,00	3,39	0,813	67,37	-1,19	-3,41	30,6
18,00	2,95	0,816	66,35	-1,16	-3,17	32,5
20,50	2,63	0,816	67,35	-1,15	-3,36	32,4
22,58	2,54	0,816	67,29	-1,18	-3,46	34,8
23,50	2,50	0,821	67,10	-1,15	-3,43	35,7
23,75	2,45	0,829	66,86	-1,1933	-3,21	33,7

Tabela 2

Polímero 1 a 160°C, 0,0067 SCFM (0,19 litros/min)

Tempo gasto (h)	Acetaldeído residual (ppm)	It,V, (dllg)	L*	a*	b*	% de cristalinidade
0,00	57,02	0,831	65,29	-1,37	-3,37	28,42
1,50	47,40	0,831	66,08	-1,31	-3,70	26,55
2,50	28,95	0,823	66,85	-1,28	-3,78	28,52
3,50	20,55	0,821	66,38	-1,21	-3,60	27,57
4,83	12,51	0,813	66,48	-1,18	-3,48	27,44
6,75	7,16	0,822	67,07	-1,20	-3,73	28,99
8,58	5,22	0,822	65,99	-1,09	-3,41	30,21
23,75	3,00	0,810	66,50	-1,06	-3,40	30,06

Tabela 3

Polímero 1 a 185°C e 0,0067 SCFM (0,19 litros/min)

Tempo gasto (h)	Acetaldeído residual (ppm)	It,V, (dllg)	L*	a*	b*	% de cristalinidade
0,00	43,36	0,821	65,98	-1,35	-3,12	34,24
1,00	34,90	0,810	65,49	-1,30	-3,12	33,15
2,00	13,78	0,809	67,43	-1,20	-3,36	32,95
3,00	8,13	0,818	67,69	-1,13	-3,21	31,78
4,00	6,85	0,820	66,94	-1,07	-3,02	30,77
5,50	6,44	0,808	67,52	-0,99	-2,90	37,23
7,50	5,13	0,826	67,16	-0,96	-2,36	36,85
15,00	2,92	0,813	68,68	-0,73	-2,05	38,99
17,17	2,40	0,827	68,82	-0,71	-1,77	40,49
18,50	2,21	0,845	68,46	-0,66	-1,69	38,36
20,00	1,78	0,858	69,36	-0,63	-1,68	39,68
21,33	1,71	0,857	69,47	-0,67	-1,53	38,05
23,00	1,48	0,852	68,56	-0,55	-1,28	40,64
23,17	1,25	0,826	69,47	-0,6	-1,34	38,53

Tabela 4

Polímero 2 a 150°C e 0,0067 SCFM (0,19 litros/min)

Tempo gasto (h)	Acetaldeído residual (ppm)	It,V, (dllg)	L*	a*	b*	% de cristalinidade
0,00	7,52	0,800	55,43	-0,97	-0,06	36,18
2,00	6,08	0,809	55,84	-1,00	-0,23	40,91
3,00	5,11	0,807	56,03	-1,07	-0,21	34,31
4,42	4,19	0,810	56,42	-1,02	-0,31	41,44
6,00	3,47	0,806	56,02	-1,04	-0,31	45,63
7,58	2,94	0,812	56,47	-1,03	-0,56	40,89
9,42	2,53	0,797	56,91	-0,95	-0,45	41,97
14,00	1,71	0,793	56,59	-0,94	-0,18	36,38
16,00	1,61	0,804	55,16	-0,95	-0,48	52,75
18,00	1,38	0,801	56,5	-0,98	-0,47	42,43
20,08	1,24	0,803	56,32	-0,97	-0,41	37,04
22,00	1,22	0,797	56,43	-0,95	-0,48	41,59
23,92	1,14	0,800	57,17	-0,98	-0,58	42,00
24,50	1,04	0,804	56,50	-0,95	-0,45	37,18
39,25	0,86	0,797	56,35	-0,94	-0,47	47,70

Tabela 5

Polímero 2 a 185°C e 0,0067 SCFM (0,19 litros/min)

Tempo gasto (h)	Acetaldeído residual (ppm)	It,V, (dllg)	L*	a*	b*	% de cristalinidade
0,00	20,67	0,810	55,49	-0,80	-0,32	35,20
1,00	5,415	0,799	56,53	-0,85	-0,59	35,67
1,83	3,63	0,786	56,00	-0,78	-0,46	35,70
2,83	2,60	0,812	56,70	-0,81	-0,6	35,69
4,75	1,72	0,793	56,91	-0,78	-0,72	45,51
6,83	1,18	0,802	55,58	-0,77	-0,38	40,25
12,75	0,84	0,798	57,65	-0,78	-1,04	40,15
14,50	0,79	0,797	57,36	-0,78	-0,72	37,84
16,42	0,69	0,803	57,91	-0,81	-0,61	40,64
18,25	0,63	0,816	57,85	-0,75	-0,77	41,98
21,00	0,65	0,815	57,88	-0,77	-1,00	41,06

Tabela 6

Polímero 3 a 150°C e 0,0067 SCFM (0,19 litros/min)

Tempo gasto (h)	Acetaldeído residual (ppm)	It,V, (dllg)	L*	a*	b*	% de cristalinidade
0,00	19,83	0,800	68,21	-1,78	-2,17	33,74
1,00	16,94	0,794	68,39	-1,74	-2,20	37,90
2,08	12,38	0,806	69,12	-1,71	-2,20	33,55
3,00	9,61	0,807	68,98	-1,74	-2,17	33,93
4,00	7,37	0,744	69,21	-1,68	-2,13	33,15
5,08	6,41	0,854	69,23	-1,65	-2,20	34,67
6,08	4,72	0,848	69,26	-1,71	-1,99	34,29
8,00	3,26	0,791	69,02	-1,68	-2,09	31,14
13,67	1,44	0,796	69,65	-1,64	-2,20	39,72
16,00	1,17	0,809	69,83	-1,65	-2,27	44,10
18,00	1,02	0,840	69,45	-1,65	-2,21	37,24
20,00	0,91	0,835	69,59	-1,65	-2,15	38,29
21,67	0,84	0,792	69,83	-1,62	-2,13	31,35
22,00	0,81	0,840	69,69	-1,64	-2,10	46,21
24,00	0,79	0,791	69,76	I -1,64	-2,15	39,03

Tabela 7

Polímero 3 a 185°C e 0,0067 SCFM (0,19 litros/min)

Tempo gasto (h)	Acetaldeído residual (ppm)	It,V, (dllg)	L*	a*	b*	% de cristalinidade
0,00	18,01	0,840	67,86	-1,61	-2,45	27,28
1,00	13,81	0,831	68,95	-1,63	-2,37	29,90
2,00	4,76	0,825	70,29	-1,50	-2,21	29,10
3,00	2,09	0,813	71,15	-1,46	-2,14	31,60
5,00	1,51	0,830	71,45	-1,45	-1,96	27,64
7,00	1,27	0,836	71,60	-1,43	-1,80	34,25
10,00	1,05	0,844	71,12	-1,40	-1,81	34,23
14,00	0,81	0,849	71,87	-1,38	-1,64	35,58
18,00	0,57	0,859	71,98	-1,38	-1,49	36,54
23,00	0,38	0,880	71,95	-1,35	-1,37	37,30

Os resultados indicaram que para todas as temperaturas testadas, 150°C, 160°C, e 185°C, o nível de acetaldeído residual remanescente após 24h era menor do que 3 ppm para todas as amostras testadas. Quando o processo foi conduzido a 185°C, foi observado um aumento no peso molecular devido às reações de policondensação ocorrendo nessa temperatura elevada. A 185°C, também foi observado um aumento significativo no L*, e foi observado também um aumento no valor da cor a* e

- b*. No entanto, quando a temperatura do processo foi reduzida abaixo de 160°C, não foi observada nenhuma alteração significativa no peso molecular, L*, a* ou b*. Baseado nas observações experimentais, pode-se concluir que o acetaldeído residual formado durante a polimerização em fase de fusão de
- 5 PET poderá ser removido efetivamente expondo-se a resina a um fluxo de gás em uma temperatura que não afete significativamente a adequação das partículas para a sua utilização desejada, conforme indicado através de alterações não substanciais nos valores da cor de It.V, L*, ou b* das partículas. A descoberta de que o valor da cor b* pode permanecer inalterada
- 10 na presença de oxigênio atmosférico é uma consideração importante por que nas operações de polimerização em estado sólido, deve-se tomar um grande cuidado para minimizar a concentração de oxigênio para evitar alterações na cor de b* nas condições de temperatura elevada.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de remoção de acetaldeído residual a partir de partículas de polímero de poliéster, caracterizado pelo fato de compreender

5 alimentar partículas quentes poliméricas de poliéster contendo acetaldeído residual em um vaso de fracionamento em uma temperatura dentro de uma faixa de 130°C a 195°C para formar um leito de partículas dentro do vaso,

10 escoar um gás através de pelo menos uma porção do leito de partícula com uma vazão de gás que não excede a 0,15 SCFM (4,25 litros/min) por libra (0,45 kg) de partícula por hora, e

retirar as partículas acabadas do vaso tendo uma quantidade reduzida de acetaldeído residual,

15 em que o dito gás é introduzido dentro do dito vaso em uma temperatura de 70°C ou menos e 10°C ou mais, em que as partículas quentes introduzidas dentro do vaso em uma temperatura na faixa de 130°C a 195°C fornecem energia térmica transferida ao gás para fornecer uma temperatura do gás dentro do vaso suficiente para efetuar o fracionamento do acetaldeído.

20 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito gás é introduzido dentro do dito vaso em uma temperatura de 70°C ou menos e 15°C ou mais.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito gás é introduzido dentro do dito vaso em uma temperatura de 70°C ou menos e 20°C ou mais.

25 4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito gás é introduzido dentro do dito vaso em uma temperatura de 60°C ou menos e 10°C ou mais, ou 15°C ou mais ou 20°C ou mais.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito gás é introduzido dentro do dito vaso em uma

temperatura de 50°C ou menos e 10°C ou mais, ou 15°C ou mais ou 20°C ou mais.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito gás é introduzido dentro do dito vaso em uma
5 temperatura de 40°C ou menos e 10°C ou mais, ou 15°C ou mais ou 20°C ou mais.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o gás é introduzido em temperatura ambiente.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
10 pelo fato do gás ter um teor de nitrogênio de menos de 85% em volume.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do nível de acetaldeído residual presente nas partículas alimentadas no vaso ser maior do que 10 ppm como determinado de acordo com ASTM F2013-00.

15 10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do nível de acetaldeído residual presente nas partículas acabadas ser de 10 ppm ou menos.

11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o fluxo do gás através do leito de partículas está em
20 contracorrente ao fluxo através do leito.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a entrada de gás e a saída de partícula acabada estão localizadas abaixo da saída de gás e da entrada da partícula.

13. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
25 pelo fato de que o gás é introduzido no leito dentro do vaso a 1/2 ou 1/4 da altura do leito dentro do vaso.

14. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do vaso ter uma relação de aspecto L/D de pelo menos 2, ou pelo menos 4, ou pelo menos 6.

15. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as partículas poliméricas de poliéster alimentadas à zona de fracionamento de acetaldeído são parcialmente cristalinizadas a um grau de cristalinidade de pelo menos 25%, ou pelo menos 30%, ou pelo menos 35%, e até 60%.

16. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a pressão dentro do vaso medida na entrada de gás próxima da entrada de gás/junção do vaso, varia de 0 psig a cerca de 10 psig (0 a 69 kPa).

17. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tempo de residência das partículas em contato com o fluxo de gás dentro do vaso variam de 2h, ou de 10h, ou de 18h, até 48h, ou 36h, ou 30h.

18. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero de poliéster alimentado no vaso de fracionamento possui viscosidade intrínseca de pelo menos 0,70 dL/g calculado da viscosidade inerente medida a 25°C em fenol/tetracloroetano a 60/40.

19. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que as partículas acabadas poliméricas de poliéster possuem uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,70 dL/g e 5 ppm ou menos de acetaldeído sem a polimerização em estado sólido do polímero.

20. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as condições de processo são estabelecidas de tal forma que a viscosidade intrínseca diferencial medida como a viscosidade intrínseca do polímero de poliéster acabado e a viscosidade intrínseca do polímero de poliéster alimentado para a zona de fracionamento de acetaldeído é menos de 0,025 dL/g.

21. Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que dito diferencial é 0,020 dL/g ou menos.

22. Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que dito diferencial é 0,015 dL/g ou menos.

23. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as condições de processo são estabelecidas de tal forma que o
5 diferencial do valor da cor L^* medido como (L^* do polímero de poliéster acabado - L^* da alimentação de partícula) é 5 ou menos.

24. Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que dito diferencial é 3 ou menos.

25. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
10 pelo fato de que o polímero de poliéster compreende:

(a) um componente de ácido carboxílico compreendendo pelo menos 80% em mol dos resíduos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno- 2,6 -dicarboxílico, derivados do ácido naftaleno- 2,6 -dicarboxílico, ou misturas dos mesmos, e

15 (b) um componente hidroxila compreendendo pelo menos 60% em mol, ou pelo menos 80% em mol dos resíduos de etileno glicol ou propano diol,

com base em 100% em mol de resíduos do componente de ácido carboxílico e 100% em mol de resíduos do componente hidroxila no
20 polímero de poliéster.

26. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender a cristalização de partículas poliméricas de poliéster para produzir uma corrente quente de partículas poliméricas de poliéster cristalizadas tendo um grau médio de cristalinidade de pelo menos 25% e
25 tendo uma temperatura de partícula acima de 90°C, a alimentação contínua da corrente quente de partículas em uma temperatura de pelo menos 130°C para dentro de um vaso antes da temperatura da corrente quente cair abaixo de 50°C, a alimentação de um fluxo de gás para dentro do vaso e através da corrente de partículas poliméricas de poliéster acabadas tendo um nível

reduzido de acetaldeído residual em relação ao nível de acetaldeído residual antes da entrada no vaso.

27. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender a alimentação contínua de uma corrente de partículas poliméricas de poliéster tendo um nível residual de acetaldeído para dentro de um vaso, deixando que as partículas formem um leito e escoem por gravidade para o fundo do vaso, retirando continuamente as partículas acabadas do vaso tendo um nível residual de acetaldeído que é menor do que o nível residual de acetaldeído da corrente de partículas alimentada para o vaso e em nenhum caso maior do que 10 ppm, a introdução contínua de um fluxo de gás para dentro do vaso, e a passagem do fluxo de gás através das partículas dentro do vaso, em que as partículas introduzidas no vaso possuem uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,72 dL/g obtidas sem a polimerização no estado sólido.

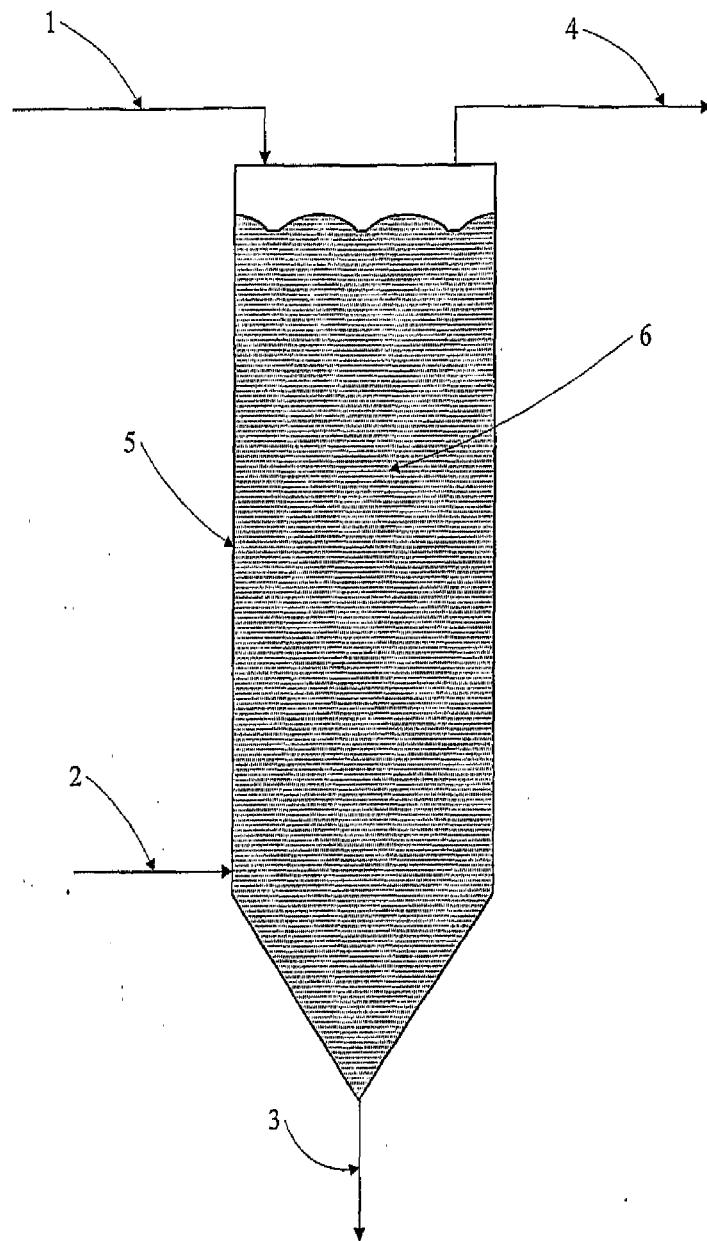


FIGURA 1

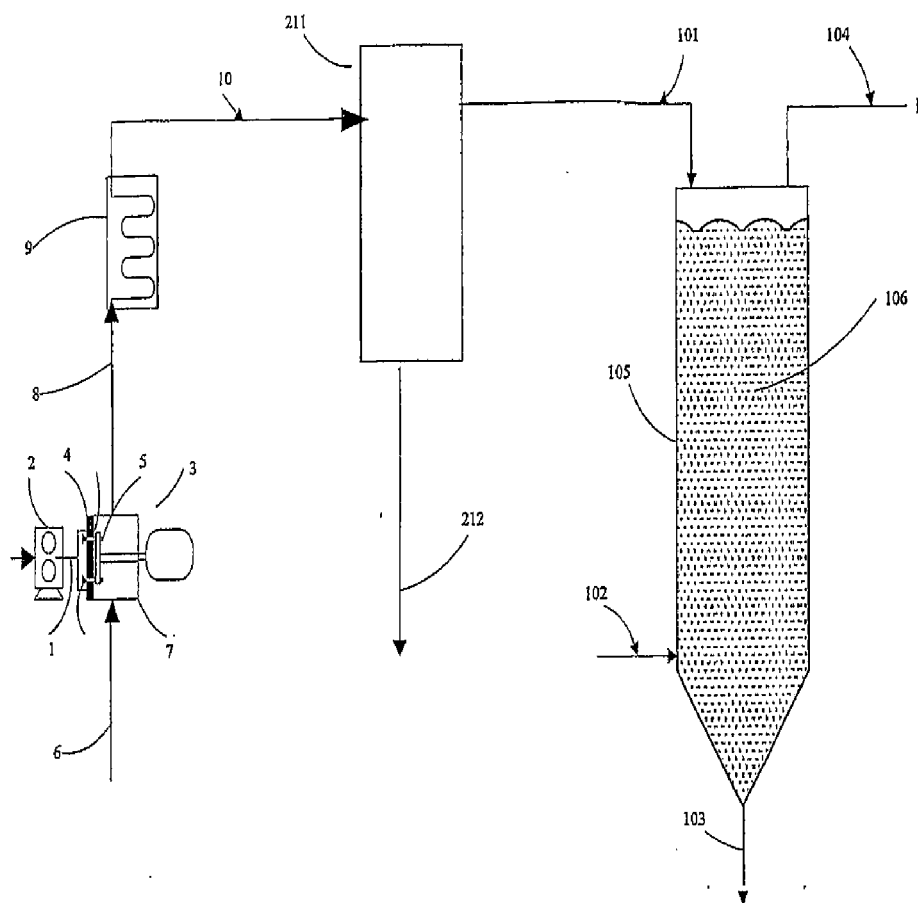
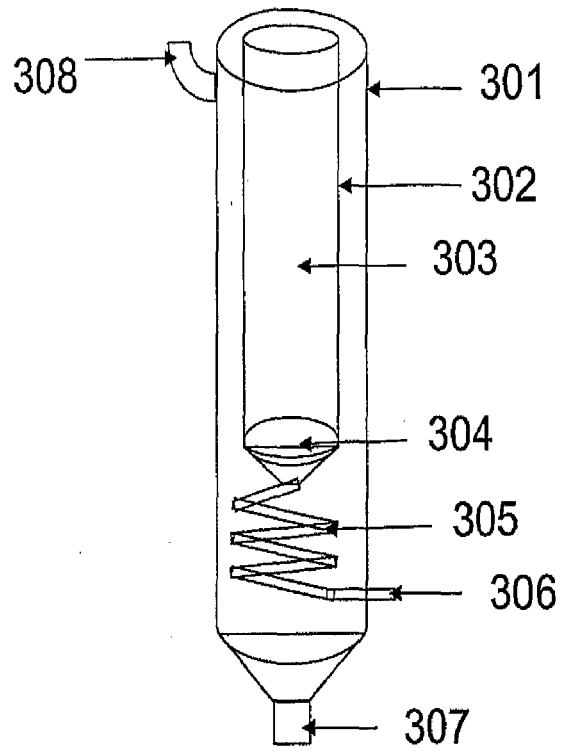


FIGURA 2

**FIGURA 3**