



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

(21) **PI 0615312-7 A2**

(22) Data de Depósito: 31/08/2006
(43) Data da Publicação: 04/12/2012
(RPI 2187)



(51) *Int.Cl.:*
C08G 63/80
C08G 63/183

(54) **Título:** APARELHO PARA UM TRATAMENTO TÉRMICO DE PARTÍCULAS DE POLIÉSTER, E, MÉTODOS DE POLICONDENSAÇÃO EM FASE SÓLIDA DE MULTI-ESTÁGIOS PARA PARTÍCULAS DE POLIÉSTER, E DE PRODUÇÃO DE UM POLIÉSTER, E DE UM TEREFTALATO DE POLIETILENO

(30) **Prioridade Unionista:** 01/09/2005 JP 2005-253286, 07/09/2005 JP 2005-259383, 21/09/2005 JP 2005-273293, 08/05/2006 JP 2006-129284, 08/05/2006 JP 2006-129284

(73) **Titular(es):** MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION

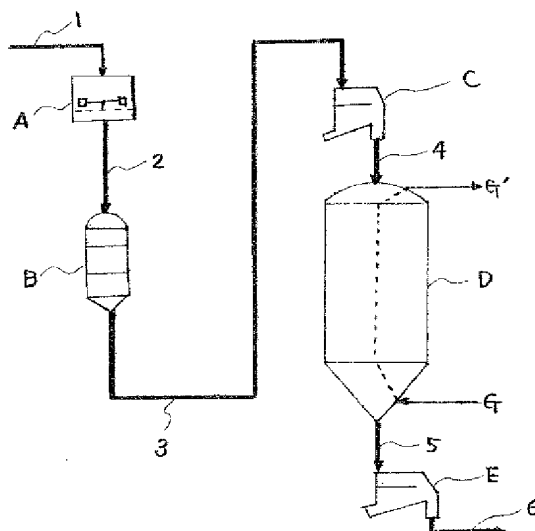
(72) **Inventor(es):** HISASHI KIMURA, MICHIKO YOSHIDA

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

(86) **Pedido Internacional:** PCT JP2006317260 de 31/08/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/026841de
08/03/2007

(57) **Resumo:** APARELHO PARA UM TRATAMENTO TÉRMICO DE PARTÍCULAS DE POLIÉSTER, E, MÉTODOS DE POLICONDENSAÇÃO EM FASE SÓLIDA DE MULTI-ESTÁGIOS PARA PARTÍCULAS DE POLIÉSTER, E DE PRODUÇÃO DE UM POLIÉSTER, E DE UM TEREFTALATO DE POLIETILENO. Um aparelho para o tratamento térmico de partículas de poliéster caracterizado por compreender 1) um primeiro leito fluidizado, 2) um primeiro leito móvel, 3) um segundo leito fluidizado e 4) um segundo leito móvel que são dispostos nesta ordem ao longo do fluxo das partículas, o segundo leito móvel tendo uma capacidade de pelo menos duas vezes a capacidade do primeiro leito móvel.



“APARELHO PARA UM TRATAMENTO TÉRMICO DE PARTÍCULAS DE POLIÉSTER, E, MÉTODOS DE POLICONDENSAÇÃO EM FASE SÓLIDA DE MULTI-ESTÁGIOS PARA PARTÍCULAS DE POLIÉSTER, E DE PRODUÇÃO DE UM POLIÉSTER, E DE UM TEREFTALATO DE POLIETILENO”

Campo Técnico

A presente invenção diz respeito a um aparelho para o tratamento térmico de partículas de poliéster e mais especificamente, a um aparelho de tratamento térmico adequado para a policondensação em fase sólida de partículas cada uma composta de uma resina de poliéster através de estágios múltiplos de um tratamento térmico.

Além disso, a presente invenção diz respeito a um método de produzir um poliéster que envolve tratar um pré-polímero de poliéster de peso molecular baixo em um estado sólido com calor para a realização da policondensação em fase sólida.

Além disso, a presente invenção diz respeito a um método de produzir um tereftalato de polietileno de peso molecular alto pelo tratamento de um tereftalato de polietileno de peso molecular baixo em um estado sólido com calor e mais especificamente, a (1) um método de produzir um tereftalato de polietileno de peso molecular alto em uma velocidade alta realizando-se a policondensação em fase sólida que envolve tratar um pré-polímero de tereftalato de polietileno de peso molecular baixo sob condições específicas com calor em estágios e (2) um método pelo qual um tereftalato de polietileno de peso molecular alto pode ser produzido dentro de um período de tempo mais curto do que aquele no caso de um método comum pelo tratamento de um pré-polímero de tereftalato de polietileno de peso molecular baixo sob condições específicas com calor em estágios para realizar a policondensação de reação de fase sólida.

Por causa dos poliésteres tipificados por um tereftalato de

polietileno (que pode, a seguir, ser abreviado como "PET") são, cada um, excelentes em, por exemplo, propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, os poliésteres são amplamente usados em fibras e artigos moldados em várias aplicações tais como uma película, uma chapa e uma garrafa e uma demanda
5 quanto a poliésteres tem sido crescente.

Além disso, no caso de um PET, um peso molecular requerido (viscosidade intrínseca) varia dependendo das aplicações do PET. Por exemplo, em casos comuns, a viscosidade intrínseca é de 0,70 a 0,95 dL/g para uma garrafa ou é de 0,95 a 1,20 dL/g para um cabo de pneu.

10 Conseqüentemente, o peso molecular (viscosidade intrínseca) deve ser aumentada a um nível predeterminado de modo que as características de moldabilidade e mecânicas necessárias para as aplicações acima possam ser derivadas do PET. Um método que envolve a realização da policondensação em fase sólida de um pré-polímero de PET obtido pela
15 policondensação de fusão de um material bruto de tereftalato de polietileno subsequente à policondensação de fusão para transformar o pré-polímero em um polímero foi amplamente utilizado como um método em uma escala industrial. A policondensação em fase sólida é tipicamente realizada pelo tratamento de um pré-polímero de PET obtido por policondensação de fusão
20 com calor sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida, mas requer um período relativamente longo para a polimerização do pré-polímero para atingir um peso molecular pré-determinado, de modo que um método de produção adicionalmente excelente em produtividade seja desejado. Um método que envolve realizar a policondensação de fusão fornece um pré-
25 polímero de PET tendo um grau relativamente baixo de polimerização e a seguir realizar a policondensação em fase sólida do pré-polímero em uma temperatura alta foi proposto como tal método.

Por exemplo, o Documento de Patente 1 divulga um método que envolve a cristalização de um pré-polímero de peso molecular baixo que

tem um grau médio de polimerização de cerca de 5 a 35 (uma viscosidade intrínseca de cerca de 0,10 a 0,36 dL/g) obtido por policondensação de fusão de modo que um tamanho de cristalita aparente seja de 9 nm ou mais e realizar a policondensação em fase sólida do cristal. Entretanto, de acordo com nossa investigação, uma taxa de reação de policondensação em fase sólida satisfatória não pode ser sempre obtida pelo método, provavelmente, por causa de um grau de polimerização no período de iniciação da policondensação em fase sólida ser excessivamente baixo ou o cristal desenvolve-se para suprimir o movimento da molécula do pré-polímero.

Além disso, Documento de Patente 2 divulga que a policondensação em fase sólida de partículas cada uma composta de um pré-polímero de PET que tem uma viscosidade intrínseca de 0,08 a 0,5 dL/g é realizada em uma mais alta do que a temperatura de transição vítrea do pré-polímero por 140°C ou mais alto. Neste caso, entretanto, uma taxa de policondensação suficiente de reação de fase sólida não pode ser sempre obtida quando o pré-polímero tem um diâmetro de partícula médio de cerca de 1 mm ou mais e a faixa de temperatura é tal que as partículas não fundem-se umas com as outras. Além disso, o Documento de Patente 3 divulga o método de policondensação em fase sólida em que a prioridade mais alta é colocada no progresso da polimerização em vez do que no processo de cristalização, isto é, um método que envolve: colocar as partículas de pré-polímero de peso molecular baixo de PET em contanto com um meio de transferência de calor para aumentar a temperatura das partículas à faixa de temperatura de cerca de 205°C a 240°C em menos de 10 minutos e realizar a policondensação em fase sólida das partículas em uma corrente de um gás inerte. Entretanto, o método divulgado envolve aplicar um impacto térmico para aumentar a temperatura à faixa de temperatura de cerca de 205°C a 240°C dentro de um período de tempo extremamente curto, de modo que as partículas estejam aptas para a fundir umas com as outras. Para evitar a fusão,

um instrumento especial deve ser feito em uma instalação de modo que as partículas de pré-polímero de PET podem não entrar em contato umas com as outras. Além disso, o método não pode fornecer um efeito de diminuir um período de tempo necessário para a policondensação de reação de fase sólida.

- 5 Portanto, o método não é sempre satisfatório devido à razões que incluem as razões acima.

Por outro lado, o Documento de Patente 4 divulga, em relação a um método que envolve a realização da policondensação em fase sólida de PET para aumentar o peso molecular de PET, uma etapa de tratamento

10 térmico que envolve o uso de dois ou mais leitos móveis contínuos em uma etapa de policondensação em fase sólida. Entretanto, a técnica divulgada envolve aumentar a temperatura gradualmente das partículas de um pré-polímero de PET que tem uma viscosidade intrínseca de cerca de 0,5 a 0,65 dL/g e um peso molecular moderado de modo que as partículas não possam se

15 fundir umas com as outras na policondensação em fase sólida das partículas e a técnica divulgada não melhora sempre uma taxa de reação de policondensação. Além disso, uma instalação para policondensação de fusão para a obtenção do pré-polímero tendo um peso molecular moderado é mais caro do que uma instalação para obter um pré-polímero de peso molecular

20 baixo, de modo que o método não é sempre satisfatório a partir de um ponto de vista compreensivo.

Além disso, o Documento de Patente 5 divulga um aparelho para a cristalização contínua de um poliéster material em que um leito de turbilhão de jato tendo uma propriedade de mistura e um leito fluidizado

25 tendo propriedade de fluxo de pistão são conectados um ao outro. O objeto principal do documento é transformar um poliéster tendo uma taxa de cristalização baixa, tal como um poliéster copolimerizado em grânulos tendo uma cristalinidade uniforme e que não causa aglomeração e o documento não descreve um aparelho de polimerização de fase sólida como uma etapa

subseqüente.

Além disso, o Documento de Patente 6 divulga um aparelho de tratamento térmico de estágio múltiplo contínuo tendo um trajeto de fluido em uma parede de separação entre as regiões fluidizadas múltiplas e caracterizado em que a primeira região ocupa uma parte grande da capacidade total do aparelho. Entretanto, como no caso do Documento de Patente 5, o Documento de Patente 6 não descreve um aparelho de polimerização de fase sólida como uma etapa subseqüente.

Documento de Patente 1: JP 3626758 B

10 Documento de Patente 2: JP 2004-67997 A

Documento de Patente 3: JP 2004-537622 A

Documento de Patente 4: US 5,408,035 B

Documento de Patente 5: JP 3073498 B

Documento de Patente 6: JP 2005-500298 A

15 Divulgação da Invenção

Problema a ser Resolvido pela Invenção

Um objetivo da presente invenção é fornecer um aparelho para o tratamento térmico de partículas de poliéster adequado para um desempenho de cristalização e policondensação em fase sólida aumentando-se a temperatura gradualmente das partículas, em particular, um aparelho para o tratamento térmico de partículas de poliéster adequado para obter um poliéster de peso molecular alto pelo tratamento de um pré-polímero de poliéster de peso molecular baixo com calor.

Um outro objetivo da presente invenção é fornecer um método de produzir um poliéster, incluindo: tratar o pré-polímero de poliéster de peso molecular baixas partículas com calor e realizar a policondensação em fase sólida das partículas em uma velocidade alta sem fazer com que as partículas fundam-se umas com as outras.

Um outro objetivo da presente invenção é fornecer um método

de produção industrialmente útil pelo qual um tereftalato de polietileno que tem um peso molecular adicionalmente alto pode ser eficazmente produzido por: tratamento de um partículas de pré-polímero de tereftalato de polietileno de peso molecular baixo com calor; e realizar a policondensação em fase
5 sólida das partículas em uma taxa de reação de policondensação alta sem causar a fusão das partículas.

Meios para resolver os problemas

Os inventores da presente invenção conduziram a investigação nos problemas mencionados acima. Como um resultado, os inventores
10 observaram que um leito fluidizado é útil como um aparelho para a cristalização de partículas de poliéster e um leito móvel é eficaz para a policondensação em fase sólida. Além disso, os inventores observaram que, antes da policondensação em fase sólida das partículas de poliéster cristalizadas em uma temperatura alta, a policondensação em fase sólida
15 preliminar das partículas é realizada por um curto período de tempo em uma temperatura menor do que a temperatura de policondensação em fase sólida, desse modo a taxa de policondensação de reação de fase sólida na temperatura alta aumenta, e um tempo de reação total pode ser encurtado. Como um resultado de outra investigação, os inventores observaram que um aumento na
20 temperatura das partículas com um leito fluidizado dentro de um período de tempo curto após a policondensação preliminar acima de fase sólida é eficaz. Desta maneira, os inventores atingiram a primeira invenção. Isto é, uma essência da primeira invenção é como descrito abaixo.

Um aparelho para um tratamento térmico de partículas de
25 poliéster para a realização da policondensação contínua de fase sólida das partículas de poliéster incluindo: (1) um primeiro leito fluidizado; (2) um primeiro leito móvel; (3) um segundo leito fluidizado e (4) um segundo leito móvel na ordem estabelecida ao longo de um fluxo das partículas, caracterizado em que o segundo leito móvel tem uma capacidade duas vezes

ou mais tão grande quanto uma capacidade do primeiro leito móvel.

Além disso, como uma forma de realização preferida da primeira invenção, são exemplificados os seguintes aparelhos.

5 O aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster, caracterizado em que o primeiro leito fluidizado inclui uma região de leito fluidizado tendo propriedade de mistura perfeita e colocado em um lado a montante e uma região de leito fluidizado tendo propriedade de fluxo de tampão e colocado em um lado a jusante;

10 O aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster, caracterizado em que o segundo leito fluidizado inclui um leito fluidizado tendo propriedade de fluxo de tampão;

O aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster, caracterizado em que o primeiro leito móvel e/ou o segundo leito móvel tem um mecanismo por intermédio do qual um gás inerte é circulado e
15 uma porção inferior e uma porção superior do leito móvel inclui uma entrada de gás e uma saída de gás, respectivamente;

O aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster, caracterizado em que o primeiro leito móvel e/ou o segundo leito móvel inclui regiões múltiplas divididas em direções ascendentes e
20 descendentes e uma porção inferior e uma porção superior de cada região inclui uma entrada de gás e uma saída de gás, respectivamente;

O aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster, caracterizado em que o primeiro leito móvel e/ou o segundo leito móvel têm regiões múltiplas divididas em direções ascendentes e
25 descendentes, e cada região inclui uma entrada de gás e uma saída de gás em sua direção transversa;

O aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster, caracterizado em que um trajeto de circulação do gás inerte tem um mecanismo por intermédio do qual matéria orgânica e/ou água no gás são

removidas;

O aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster, caracterizado em que um trajeto de circulação do gás inerte tem um mecanismo por intermédio do qual matéria orgânica e/ou água no gás é recuperada por ser condensada;

O aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster, caracterizado em que um trajeto de circulação do gás inerte tem um mecanismo por intermédio do qual matéria orgânica no gás é queimada e um mecanismo por intermédio do qual a água no gás é absorvida na ordem estabelecida;

O aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster, caracterizado em que um trajeto de circulação do gás inerte tem um mecanismo por intermédio do qual matéria orgânica e/ou água no gás é recuperada por ser condensada, um mecanismo por intermédio do qual matéria orgânica no gás é queimada e um mecanismo por intermédio do qual a água no gás é absorvida na ordem estabelecida;

O aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster, caracterizado em que o primeiro leito móvel e/ou o segundo leito móvel tem um mecanismo por intermédio do qual um gás inerte é circulado e regiões múltiplas divididas em direções ascendentes e descendentes, pelo menos um trajeto de circulação do gás inerte que circula em uma região superior tem um mecanismo por intermédio do qual matéria orgânica e/ou água no gás é recuperada por ser condensada e pelo menos um trajeto de circulação do gás inerte que circula em uma região inferior tem um mecanismo por intermédio do qual matéria orgânica no gás é queimada e um mecanismo por intermédio do qual a água no gás é absorvida na ordem estabelecida e

O aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster, caracterizado por ainda incluir um mecanismo por intermédio do

qual matéria orgânica condensada e recuperada a partir do gás inerte é usada como parte de materiais brutos para a produção das partículas de poliéster.

Além disso, um outro ponto principal da primeira invenção é como segue. Um método de policondensação em fase sólida de multi-estágios para partículas de poliéster inclui realizar a policondensação em fase sólida de partículas de poliéster que tem uma viscosidade intrínseca de 0,18 a 0,40 dL/g no primeiro leito móvel do aparelho de tratamento térmico até uma viscosidade intrínseca aumentar de 0,03 a 0,10 dL/g e realizar a policondensação em fase sólida das partículas de poliéster no segundo leito móvel adicional do aparelho até uma viscosidade intrínseca torna-se igual a ou maior do que 0,70 dL/g e

O método de policondensação em fase sólida de multi-estágios para partículas de poliéster, caracterizado por ainda incluir parte de condensação e recuperação ou totalidade de matéria orgânica como o sub-produto da policondensação em fase sólida e usando-se a matéria orgânica recuperada como parte de materiais brutos para a produção das partículas de poliéster.

Além disso, os inventores observaram que, antes da policondensação em fase sólida em uma temperatura alta, preliminarmente a policondensação em fase sólida é realizada em uma temperatura menor do que a temperatura de policondensação em fase sólida a 15°C ou mais, desse modo a taxa de policondensação de reação de fase sólida na temperatura alta aumenta. Desta maneira, os inventores atingiram uma segunda invenção.

Isto é, um ponto principal da segunda invenção é como descrito abaixo.

Um método de produzir um poliéster inclui realizar um tratamento térmico de um pré-polímero de poliéster que tem uma viscosidade intrínseca de 0,18 dL/g ou mais e 0,40 dL/g ou menos em um estado sólido para aumentar a viscosidade intrínseca do pré-polímero de poliéster por 0,50

dL/g ou mais para obter o poliéster, caracterizado em que o tratamento térmico é dividido em n estágios e as seguintes condições são satisfeitas:

(1) a temperatura (T_j) em um estágio j-ésimo do tratamento térmico é de 190°C ou mais alto e 230°C ou menor e um valor para um aumento na viscosidade intrínseca no estágio j-ésimo é de 0,03 dL/g ou mais;

(2) pelo menos uma combinação do estágio j-ésimo e um estágio k-ésimo do tratamento térmico em que a temperatura (T_j (°C)) no estágio j-ésimo e a temperatura (T_k (°C)) no estágio k-ésimo que satisfaz o seguinte (Eq. 1a) está presente:

$$(Eq. 1a) \quad T_j + 15 \leq T_k \leq 245;$$

(3) uma diferença entre uma viscosidade intrínseca na finalização do estágio j-ésimo e uma viscosidade intrínseca na iniciação do estágio k-ésimo na combinação do estágio j-ésimo e do estágio k-ésimo é de 0,10 dL/g ou menos e

(4) n representa um número inteiro de 2 ou mais e j e k representam números inteiros que satisfazem $1 \leq j < k \leq n$.

Além disso, um outro ponto principal da segunda invenção é como descrito abaixo.

Um método de produzir um poliéster incluindo realizar um tratamento térmico de um pré-polímero de poliéster que tem uma viscosidade intrínseca de 0,18 dL/g ou mais e 0,40 dL/g ou menos em um estado sólido para aumentar a viscosidade intrínseca do pré-polímero de poliéster por 0,50 dL/g ou mais para obter o poliéster, é caracterizado em que: o tratamento térmico inclui todos de um primeiro estágio de cristalização do pré-polímero de poliéster em uma temperatura T1a (°C), um segundo estágio de realizar a policondensação em fase sólida do pré-polímero de poliéster cristalizado em uma temperatura T2a (°C), um terceiro estágio de aumentar a temperatura do produto obtido no segundo estágio a uma temperatura T3a (°C) e um quarto estágio de realizar a policondensação em fase sólida do produto obtido no

terceiro estágio em uma temperatura T_{4a} ($^{\circ}\text{C}$) na ordem estabelecida; um valor para um aumento na viscosidade intrínseca no segundo estágio é de 0,03 dL/g ou mais; uma diferença entre uma viscosidade intrínseca na finalização do segundo estágio e uma viscosidade intrínseca na iniciação do quarto estágio é de 0,10 dL/g ou menos e as temperaturas T_{1a} , T_{2a} , T_{3a} e T_{4a} ($^{\circ}\text{C}$) que satisfaz o seguinte (Eq. 4a) a (Eq. 7a):

$$\text{(Eq. 4a)} \quad 100 \leq T_{1a} \leq 200;$$

$$\text{(Eq. 5a)} \quad 190 \leq T_{2a} \leq 230;$$

$$\text{(Eq. 6a)} \quad T_{4a} \leq T_{3a} \leq 250 \text{ e}$$

$$\text{(Eq. 7a)} \quad 100 \leq T_{1a} \leq 200;$$

$$\text{(Eq. 5a)} \quad 190 \leq T_{2a} \leq 230;$$

$$\text{(Eq. 6a)} \quad T_{4a} \leq T_{3a} \leq 250 \text{ e}$$

$$\text{(Eq. 7a)} \quad T_{2a} + 15 \leq T_{4a} \leq 245.$$

Além disso, como um resultado da investigação detalhada em uma relação entre a temperatura e a taxa de reação de policondensação em uma etapa de policondensação em fase sólida, os inventores observaram que a policondensação da etapa de fase sólida é realizado em estágios e uma etapa formadora na etapa, isto é, uma policondensação de primeiro estágio da etapa de fase sólida é realizada em uma temperatura menor do que a temperatura da última etapa, isto é, uma etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio por 15°C ou mais, desse modo a taxa de policondensação de reação de fase sólida por toda a totalidade da etapa de policondensação em fase sólida de primeiro e segundo estágio aumenta. Desta maneira, os inventores atingiram uma terceira invenção.

Isto é, um ponto principal da terceira invenção reside em um método de produzir um tereftalato de polietileno incluindo realizar um tratamento térmico de um pré-polímero de tereftalato de polietileno que tem uma viscosidade intrínseca de 0,18 dL/g ou mais e 0,40 dL/g ou menos em um estado sólido fornece um tereftalato de polietileno que tem uma

viscosidade intrínseca de 0,70 dL/g ou mais, caracterizado em que o tratamento térmico inclui (1) uma policondensação de primeiro estágio da etapa de fase sólida e (2) uma etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio abaixo da ordem estabelecida:

5 (1) etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio;

uma etapa de tratamento do pré-polímero de tereftalato de polietileno com calor em uma temperatura (T1b) de 200°C ou mais alto e 225°C ou menor sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida por um
10 tempo de residência médio de 0,5 hora ou mais e 10 horas ou menos de modo que um valor para um aumento na viscosidade intrínseca do pré-polímero é de 0,03 dL/g ou mais e

(2) etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio;

15 uma etapa de tratamento da pré-polímero após a etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio com calor em uma temperatura (T2b) de 215°C ou mais alto e 240°C ou menor sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida por um tempo de residência médio de 2 horas ou mais,

20 contanto que as temperaturas T1b (°C) e T2b (°C) que satisfaz o seguinte (Eq. 1b):

$$T1b+15 \leq T2b \quad (\text{Eq. 1b}).$$

Além disso, os inventores conduziram investigação detalhada das condições em policondensação em fase sólida. Como um resultado, os inventores observaram que, quando um método de produzir um tereftalato de polietileno de peso molecular alto inclui um "etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio", uma "etapa de aumento de temperatura" e
25 uma "etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio" na ordem estabelecida e condições de aumento de temperatura na etapa de aumento de

temperatura estão dentro de faixas específicas, uma taxa de reação na etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio aumenta e o tereftalato de polietileno de peso molecular alto pode ser produzido dentro de um período de tempo mais curto do que aquele no caso de um método comum. Desta
5 maneira, os inventores atingiram uma quarta invenção. Isto é, o ponto principal da quarta invenção é como descrito abaixo.

Um método de produzir um tereftalato de polietileno incluindo realizar um tratamento térmico de um pré-polímero de tereftalato de polietileno que tem uma viscosidade intrínseca de 0,18 dL/g ou mais e 0,40
10 dL/g ou menos em um estado sólido para fornecer uma viscosidade intrínseca de 0,70 dL/g ou mais é caracterizado em que o tratamento térmico no estado sólido inclui um etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio, uma etapa de aumento de temperatura e uma etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio na ordem estabelecida e as etapas respectivas
15 que satisfazem as seguintes condições (1) a (3):

(1) a etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio inclui uma etapa de tratamento do pré-polímero de tereftalato de polietileno com calor sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida, e a temperatura (T1c) do tratamento térmico é de 190°C ou mais alto e 225°C
20 ou menor;

(2) a etapa de aumento de temperatura inclui uma etapa de aumentar a temperatura do pré-polímero de tereftalato de polietileno após a etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida de uma temperatura igual a ou
25 menor do que a temperatura (T1c) do tratamento térmico da etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio a uma temperatura (T2c), a temperatura do pré-polímero de tereftalato de polietileno é aumentada a partir de uma temperatura T1c (°C) a (T1c + 15)°C dentro de 30 minutos e as temperaturas T1c (°C) e T2c (°C) que satisfaz o seguinte (Eq. 1c) e (Eq. 2c):

$$T1c+15\leq T2c \quad (\text{Eq. 1c}) \text{ e}$$

$$205^{\circ}\text{C}\leq T2c\leq 240^{\circ}\text{C} \quad (\text{Eq. 2c}) \text{ e}$$

(3) a etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio inclui uma etapa de tratamento do pré-polímero de tereftalato de polietileno após a etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio e a etapa de aumento de temperatura com calor sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida e a temperatura (T3c) do tratamento térmico é de 190°C ou mais alto e 240°C ou menor.

Efeitos da invenção

O aparelho da primeira invenção permite a policondensação em fase sólida de pré-polímero de poliéster de peso molecular baixas partículas em uma velocidade alta sem a fusão das partículas porque o aparelho permite que a temperatura das partículas seja aumentada gradualmente. Como um resultado, a etapa de policondensação por fusão pode ser relativamente simplificada e simplificação leva a uma redução no custo para a totalidade de um aparelho de produção de poliéster. O poliéster de peso molecular alto resultante é aplicado em uma ampla variedade de campos incluindo fibras, têxteis, resinas de moldagem e garrafas de bebida.

De acordo com o método de produção de um poliéster da segunda invenção, pode ser fornecido um método de produzir um poliéster, o método incluindo realizar a policondensação em fase sólida de pré-polímero de poliéster de peso molecular baixas partículas em uma velocidade alta sem a fusão das partículas. O poliéster obtido pelo método pode ser usado em uma ampla variedade de aplicações incluindo garrafas de bebida e fibras industriais.

De acordo com o método de produção de um tereftalato de polietileno da terceira invenção, pode ser fornecido um método de produzir um PET, o método incluindo realizar a policondensação em fase sólida de pré-polímero de peso molecular baixo de partículas de PET em uma taxa de

reação de policondensação alta sem a fusão das partículas. O PET obtido pelo método tem um peso molecular alto e pode ser usado em uma ampla variedade de aplicações incluindo garrafas de bebida e fibras industriais. Além disso, o método é economicamente vantajoso em grande escala porque

5 um pré-polímero de peso molecular baixo de PET pode ser utilizado, de modo que uma carga em uma instalação na etapa de policondensação por fusão pode ser reduzida.

De acordo com o método de produção de um tereftalato de polietileno da quarta invenção, um PET de peso molecular alto pode ser

10 eficientemente produzido realizando-se a policondensação em fase sólida de pré-polímero de peso molecular baixo de partículas de PET obtido por policondensação de fusão em uma taxa de reação de policondensação alta sem a fusão das partículas.

Isto é, o método de produzir um PET da quarta invenção é um

15 método de produzir eficazmente um PET de peso molecular alto desejado adequado para várias aplicações pelo tratamento das partículas de pré-polímero de PET obtidas por policondensação de fusão com calor sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida, isto é, evoluindo a policondensação das partículas, cada uma em um estado sólido

20 (policondensação em fase sólida). Os requerimentos naquele período são como segue: um pré-polímero de peso molecular baixo de PET é usado e a policondensação em fase sólida é realizada sob condições predeterminadas. O desempenho da policondensação em fase sólida sob condições controladas às condições predeterminadas fornece uma taxa de reação de policondensação

25 maior em uma região de peso molecular alto do que condições em um método convencional, isto é, que no caso onde a policondensação em fase sólida é realizada em um estágio de 190°C a 240°C. Como um resultado, uma melhora na produtividade tal como o encurtamento da policondensação do período de fase sólida ou uma redução na quantidade de calor necessária para a

policondensação e a economia de energia pode ser atingida.

Breve descrição dos desenhos

A Fig. 1 mostra um exemplo de um aparelho de tratamento térmico de uma primeira invenção.

5 A Fig. 2 mostra um outro exemplo do aparelho de tratamento térmico da primeira invenção.

As Figs. 3(1) e 3(2) são, cada uma, um exemplo que mostra a estrutura interna de um segundo leito móvel D da primeira invenção.

10 A Fig. 4 é um exemplo de um diagrama de bloco que mostra trajetos de fluxo de circulação de um gás inerte no aparelho para o tratamento térmico de um poliéster da primeira invenção.

A Fig. 5 é um outro exemplo do diagrama de bloco que mostra trajetos de fluxo de circulação do gás inerte no aparelho para o tratamento térmico de um poliéster da primeira invenção.

15 A Fig. 6 é um exemplo de um reator em que um leito fluidizado tendo propriedade de mistura perfeita e um leito fluidizado tendo propriedade de fluxo de tampão são ligados um ao outro.

20 A Fig. 7 é um outro exemplo de uma vista que mostra um aparelho para o tratamento de um gás inerte submetido à exaustão a partir de um primeiro leito móvel e/ou um segundo leito móvel.

A Fig. 8 é um exemplo de uma vista que mostra um aparelho para o tratamento de um gás inerte submetido à exaustão a partir de um segundo leito móvel pela divisão do gás em direções ascendentes e descendentes.

25 A Fig. 9 é uma vista esquêmica que mostra um aparelho de tratamento térmico usado em cada um dos exemplos e exemplos comparativos.

A Fig. 10 é uma vista esquêmica que mostra um aparelho de teste de fusão usado em cada um dos exemplos e os exemplos comparativos.

Descrição de símbolos

A: primeiro leito fluidizado

A1: região de leito fluidizado tendo propriedade de mistura

perfeita

5

tampão

B: primeiro leito móvel

C: segundo leito fluidizado

D: segundo leito móvel

10

D1: primeira região de segundo leito móvel

D2: segunda região de segundo leito móvel

D3: terceira região de segundo leito móvel

E: máquina de esfriamento

F: dispositivo de condensação

15

G-G', G1-G1', G2-G2', G3-G3': trajeto de fluxo de gás inerte

H: trocador de calor

linha 1: trajeto de fluxo de partícula de pré-polímero de poliéster

linha 2: trajeto de fluxo de partícula de pré-polímero de

20

poliéster cristalizado

linha 3: trajeto de fluxo de partícula de poliéster após a policondensação em fase sólida de primeiro estágio

linha 4: trajeto de fluxo de partícula de poliéster após a policondensação em fase sólida de primeiro estágio com aumento de

25

temperatura rápido

linha 5: trajeto de fluxo de partícula de poliéster após a policondensação em fase sólida de segundo estágio

linha 6: trajeto de fluxo de produto

linha 7: trajeto de fluxo de gás inerte

- linha 8: trajeto de fluxo de gás submetido à exaustão
- linha 9: trajeto de circulação de fluxo de gás inerte
- linha 10: trajeto de ejeção de fluxo de componente condensado
- a1: placa porosa horizontal
- 5 a2: placa porosa inclinada
- b: aparelho de agitação
- c, d: placa de divisão
- J: esfregador de etileno glicol
- K: camada de catalisador
- 10 L: camada dessecante
- linha 11: trajeto de extração de fluxo de esfregador de etileno glicol
- linha 12: novo trajeto de fornecimento de fluxo de etileno glicol
- 15 linha 13: trajeto de circulação de fluxo de etileno glicol
- linha 14: trajeto de purificação de fluxo de etileno glicol
- linha 15: trajeto de recuperação de fluxo de esfregador de gás inerte de etileno glicol
- linha 16: trajeto de fornecimento de fluxo de ar
- 20 linha 17: trajeto de fluxo de gás inerte após o tratamento por combustão
- linha 18: trajeto de fluxo de gás inerte purificado
- 1: tratamento por tubo de calor
- 2: medidor de fluxo de gás
- 25 3: tubo de introdução de nitrogênio
- 4: tubo de pré-aquecimento de nitrogênio
- 5: banho de óleo
- 6: placa de dispersão
- 7: camada da amostra

- 8: filtro
- 9: abertura de purgação de gás
- 10: ramificação
- 11: termoligação
- 5 12: escala de temperatura
- 21: tratamento por tubo de calor
- 22: medidor de fluxo de gás
- 23: tubo de introdução de nitrogênio
- 24: tubo de pré-aquecimento de nitrogênio
- 10 25: banho de óleo
- 26: placa de dispersão
- 27: camada da amostra
- 28: filtro
- 29: abertura de purgação de gás
- 15 30: gaze metálica
- 31: coluna de suporte
- 32: pino
- 33: base
- Melhor maneira de realizar a invenção
- 20 A seguir, a primeira invenção será descrita em detalhes. A primeira invenção diz respeito a um aparelho para o tratamento térmico de partículas de poliéster para a realização da policondensação contínua de fase sólida das partículas de poliéster, incluindo: (1) um primeiro leito fluidizado;
- 25 (2) um primeiro leito móvel; (3) um segundo leito fluidizado e (4) um segundo leito móvel na ordem estabelecida ao longo do fluxo das partículas, o aparelho sendo caracterizado em que o segundo leito móvel tem uma capacidade duas vezes ou mais tão grande quanto a capacidade do primeiro leito móvel.

A Fig. 1 mostra um exemplo do aparelho de tratamento

térmico da primeira invenção. Na figura, o símbolo de referência A representa o primeiro leito fluidizado, símbolo de referência B representa o primeiro leito móvel, símbolo de referência C representa o segundo leito fluidizado, símbolo de referência D representa o segundo leito móvel, símbolo de referência E representa a máquina de esfriamento, a linha G-G' representa um trajeto de fluxo de gás inerte e linhas espessas 1, 2, 3, 4, 5 e 6 cada um representa o fluxo das partículas de poliéster.

Na Fig. 1, as partículas de poliéster obtidas por policondensação de fusão são continuamente introduzidas em uma quantidade constante a partir de uma etapa a montante ao primeiro leito fluidizado A tendo propriedade de mistura perfeita através da linha 1. A temperatura do primeiro leito fluidizado A é mantida de 100 a 200°C ou preferivelmente de 150 a 190°C e, no leito, as partículas de poliéster são tratadas com calor e cristalizados por 2 a 30 minutos. O primeiro leito fluidizado A tem uma placa porosa e, como requerido, um aparelho de agitação e, no leito, a fluidização sob calor é realizada com um gás inerte do lado de fora do leito (não mostrado). Nitrogênio é tipicamente usado como o gás inerte e a velocidade linear do gás para a fluidização é ajustado tipicamente a cerca de 0,3 a 2 m/segundo ou preferivelmente cerca de 0,5 a 1,5 m/segundo, embora a velocidade linear varie dependendo do tamanho de cada uma das partículas de poliéster. O primeiro leito fluidizado A tem um mecanismo por intermédio do qual as partículas podem ser continuamente descarregadas em uma quantidade constante tal como uma abertura de transbordamento ou uma válvula rotativa.

O Símbolo de referência A da Fig. 1 representa um leito fluidizado (um reator) tendo propriedade de mistura perfeita. Um outro exemplo de símbolo de referência A é um reator que é aparentemente um reator mas tem duas regiões de leito fluidizado. A Fig. 6 é um exemplo de um reator tendo uma região de leito fluidizado tendo propriedade de mistura

perfeita e colocado em um lado a montante e uma região de leito fluidizado tendo propriedade de fluxo de tampão e colocado em um lado a jusante.

A frase "tendo propriedade de mistura perfeita" como usado na descrição compreende não apenas o denominado estado "de mistura idealmente perfeita" mas também um estado onde as partículas colocadas em um reator são rapidamente dispersadas na totalidade da parte interna do reator de uma maneira substancialmente uniforme; a frase refere-se a um estado onde a soma vetorial das velocidades de viagem de todas partículas no reator é substancialmente zero (cada uma das partículas viaja em uma direção substancialmente aleatória). Um leito fluidizado tendo propriedade de mistura perfeita pode ser tipicamente formado pelo ajusta da velocidade linear de um gás de fluidização em um leito fluidizado exceto um leito fluidizado "tendo propriedade de fluxo de tampão" a ser escrito depois a um valor substancialmente grande. A estrutura de e as condições para, o leito fluidizado podem ser apropriadamente selecionadas de acordo com, por exemplo, o tamanho de um reator a ser usado e as propriedades físicas das partículas de poliéster a um tal ponto que um efeito da primeira invenção é obtido.

Além disso, a frase "tendo propriedade de fluxo de tampão" como usado na descrição compreende não apenas o denominado estado de "fluxo de extrusão ideal (também referido como "fluxo de pistão")" mas também um estado onde o tempo de residência de uma partícula em um reator é substancialmente constante e um estado onde substancialmente nenhuma partícula tendo um tempo de residência de substancialmente zero segundos está presente; a frase refere-se a um estado onde a soma vetorial das velocidades de viagem de todas partículas no reator é substancialmente paralela a um vetor que viaja de uma entrada de partícula para uma saída de partícula. A leito fluidizado tendo propriedade de fluxo de tampão pode ser tipicamente formado, por exemplo, formando-se a placa de divisão em uma direção de fluxo, inclinando a direção do fluxo na direção descendente e/ou

ajustando a direção do escape ou a direção do fluxo de um gás de fluidização a uma direção que viaja da entrada de partícula para a saída de partícula em um leito fluidizado. A estrutura de e as condições para, o leito fluidizado podem ser apropriadamente selecionadas de acordo com, por exemplo, o tamanho de um reator a ser usado e as propriedades físicas das partículas de poliéster até um tal ponto que o efeito da primeira invenção é obtido.

Na Fig. 6, símbolo de referência a1 representa a placa porosa horizontal, símbolo de referência a2 representa uma placa porosa inclinada, símbolo de referência b representa um aparelho de agitação e símbolos de referências c e d cada um representa a placa de divisão. Um estágio formador (câmara de reação esquerda dividida com a placa de divisão c) forma a região de leito fluidizado tendo propriedade de mistura perfeita e um último estágio (câmara de reação direita) forma a região de leito fluidizado tendo propriedade de fluxo de tampão. Tal leito de reator fluidizado é eficaz evitando-se a fusão das partículas de poliéster.

As partículas de poliéster descarregadas a partir do primeiro leito fluidizado A são continuamente introduzidas em uma quantidade constante ao primeiro leito móvel B através da linha 2. A temperatura do primeiro leito móvel B é mantida de 190 a 230°C ou preferivelmente 200 a 215°C e, no leito, as partículas de poliéster são tratadas com calor por 1,5 a 5 horas, desse modo a policondensação em fase sólida de primeiro estágio é realizada. As partículas de poliéster fornecidas ao primeiro leito móvel B têm uma viscosidade intrínseca de preferivelmente 0,18 a 0,40 dL/g e são tratadas de modo que a viscosidade intrínseca das partículas de poliéster aumentam de pelo menos 0,03 dL/g ou preferivelmente cerca de 0,05 a 0,10 dL/g como um resultado da policondensação em fase sólida. O primeiro leito móvel B tem, em sua porção mais inferior, um mecanismo por intermédio do qual as partículas são continuamente descarregadas em uma quantidade constante, tal como uma válvula rotativa e as partículas de poliéster viajam da parte

superior do leito para a parte inferior do leito. Entretanto, o gás inerte viaja da parte inferior do leito para a parte superior do leito (contador de fluxo), da parte superior do leito para a parte inferior do leito (fluxo paralelo), ou através do leito (direção horizontal); o leito tem, preferivelmente uma entrada de gás em sua porção inferior e uma saída de gás em sua porção inferior. Matéria orgânica incluindo principalmente glicóis e água como sub-produtos da policondensação em fase sólida são descarregados no exterior (G') do primeiro leito móvel B em associação com o gás inerte introduzido a um exterior G (Na Fig. 1, nem G nem G' são mostrados no primeiro leito móvel B).

As partículas de poliéster descarregadas a partir do primeiro leito móvel B são continuamente introduzidas em uma quantidade constante ao segundo leito fluidizado C através da linha 3. O segundo leito fluidizado C é preferivelmente um leito fluidizado tendo: uma função de aumentar rapidamente a temperatura das partículas de poliéster obtidas para a policondensação em fase sólida de primeiro estágio e propriedade de fluxo de tampão. O segundo leito fluidizado C tem uma placa porosa e, como requerido, um aparelho de agitação e, no leito, as partículas de poliéster são, cada uma, mantido em um estado fluido por um gás inerte introduzido do lado de fora do leito (não mostrado). Durante a manutenção, a temperatura das partículas de poliéster é aumentada de 230 a 245°C. A temperatura é mais alta do que a temperatura da policondensação em fase sólida de primeiro estágio por 15°C ou mais e é controlada a fim de ser igual a ou mais alto do que uma temperatura de policondensação em fase sólida de segundo estágio a ser escrito depois por 1 a 8°C ou preferivelmente 3 a 6°C. Isto ocorre porque a frequência em que as partículas de poliéster fundem-se uma à outra no segundo leito móvel pode ser reduzida. O tempo de residência do segundo leito fluidizado C é controlado a tipicamente 30 minutos ou menos, preferivelmente 25 minutos ou menos ou mais preferivelmente 20 minutos ou

menos. Um aumento rápido na temperatura das partículas de poliéster dentro de tal tempo de residência reforça o efeito da policondensação em fase sólida de multi-estágios da primeira invenção. Como no caso do o primeiro leito fluidizado A, o segundo leito fluidizado C tem um mecanismo por intermédio do qual as partículas podem ser continuamente descarregadas em uma quantidade constante, tal como uma abertura de transbordamento ou uma válvula rotativa.

As partículas de poliéster descarregadas a partir do segundo leito fluidizado C são continuamente introduzidas em uma quantidade constante ao segundo leito móvel D através da linha 4 onde a policondensação em fase sólida de segundo estágio é realizada. A policondensação em fase sólida de segundo estágio é preferivelmente realizada em uma temperatura que: é mais alta do que a temperatura da policondensação em fase sólida de primeiro estágio por 15°C ou mais e é igual a ou menor do que 250°C. A capacidade do segundo leito móvel D é ajustada ser de duas vezes ou mais ou preferivelmente três a oito vezes, tão grande quanto aquela do primeiro leito móvel B a fim de que um espaço de reação necessário para fornecer as partículas de poliéster com um tempo de residência suficiente pode ser seguro. O tempo de residência das partículas de poliéster no segundo leito móvel D é selecionado da faixa de tipicamente 5 a 50 horas ou preferivelmente 8 a 20 horas, embora o tempo varie dependendo na temperatura do leito. O segundo leito móvel D tem o mesmo aparelho como aquele do primeiro leito móvel B e as partículas de poliéster viajam da parte superior do leito para a parte inferior do leito. As partículas de poliéster são tratadas com calor para um tempo de residência predeterminado para sofrer a policondensação em fase sólida e, como um resultado, as partículas têm uma viscosidade intrínseca de 0,70 dL/g ou mais ou preferivelmente 0,80 dL/g ou mais. Além disso, matéria orgânica incluindo principalmente glicóis e água como sub-produtos da policondensação em fase sólida são descarregadas a

partir do G' ao exterior do segundo leito móvel D em associação com o gás inerte introduzido a partir de G (contador de contato de fluxo). Em alguns casos, os polímeros de partícula podem ser descarregados a partir do G introduzindo o gás inerte a partir de G' e colocar o gás em contato de fluxo paralelo com as partículas; o leito tem, preferivelmente uma entrada de gás em sua porção inferior e uma saída de gás em sua porção superior. O seguinte procedimento é preferivelmente adaptado: os gases inertes submetidos à exaustão a partir do primeiro leito móvel B e o segundo leito móvel D são, cada uma, independentemente ou fundido um com o outro a fim de ser introduzido a uma etapa de tratamento de gás de modo que matéria orgânica e/ou água nos gases é recuperada por ser condensada. Os gases inertes de cada uma dos quais a matéria orgânica e/ou água foi recuperada sendo condensada podem ser reutilizados por serem circulados em um sistema. Como no caso do primeiro leito móvel B, o segundo leito móvel D tem, em sua porção mais inferior, um mecanismo por intermédio do qual as partículas são continuamente descarregadas em uma quantidade constante, tal como uma válvula rotativa e as partículas de poliéster viajam da parte superior do leito para a parte inferior do leito.

As partículas de poliéster descarregadas a partir do segundo leito móvel D são introduzidos à máquina de esfriamento E através da linha 5. O esfriamento é necessário, por exemplo, para estabilizar a qualidade de cada uma das partículas de poliéster (produtos) submetidos à policondensação em fase sólida. A estrutura da máquina de esfriamento E não é limitada, por exemplo, como um leito fluidizado tendo propriedade de fluxo de tampão é usada e as partículas são, cada uma, preferivelmente esfriadas em torno da temperatura ambiente dentro de um tempo de residência de cerca de 10 to 30 minutos. As partículas de poliéster esfriadas são transportadas a uma etapa de comercialização (não mostrado) através da linha 6.

A Fig. 2 mostra um outro exemplo do aparelho de tratamento

térmico da primeira invenção. Na figura, símbolo de referência A1 representa a região de leito fluidizado tendo propriedade de mistura perfeita; A2, a região de leito fluidizado tendo propriedade de fluxo de tampão; B, o primeiro leito móvel; C, o segundo leito fluidizado; D, o segundo leito móvel e E, a máquina de esfriamento.

Na Fig. 2, símbolo de referência A1 representa um leito fluidizado colocado em um lado a montante ao longo do fluxo das partículas de poliéster e símbolo de referência A2 representa um leito fluidizado colocado em um lado a jusante. Conectando A1 e A2 como descrito acima resulta na formação do primeiro leito móvel A. A1 tem uma estrutura que é composta de, por exemplo, uma placa porosa, um aparelho de agitação e a placa de divisão e em que a fluidização sob calor é realizada com um gás inerte a partir do exterior da estrutura (não mostrado). A2 é preferivelmente de uma estrutura tendo propriedade de fluxo de tampão. Um gás inerte é tipicamente introduzido a A2. Selecionando-se apropriadamente a direção de fluxo de cada gás pode auxiliar o movimento de cada uma das partículas de poliéster. Além disso, inclinando a direção do fluxo na direção descendente também pode auxiliar o movimento de cada uma das partículas de polímero.

A cristalização de partículas de poliéster obtido por policondensação de fusão em tais etapas de dois estágios (A1 + A2) tem, por exemplo, a seguinte vantagem: as partículas insuficientemente cristalizadas devido a um tempo de residência curto em A1 pode ser suficientemente cristalizado em A2. A colocação de um leito móvel ou um leito fluidizado tendo propriedade de fluxo de tampão em um estágio inicial na cristalização das partículas de poliéster é desvantajoso porque as partículas amorfas são desigualmente distribuídos no dispositivo, como resultado que as partículas de poliéster estão aptas para fundirem-se uma à outra. Um leito fluidizado do tipo de mistura perfeita é preferivelmente fornecida no estágio inicial.

As Figs. 3(1) e 3(2) são, cada uma, um exemplo que mostra a

estrutura interna do segundo leito móvel D da primeira invenção. Na figuras, os símbolo de referência D1 representa a primeira região do segundo leito móvel; D2, a segunda região do segundo leito móvel; D3, a terceira região do segundo leito móvel e G1-G1', G2-G2' e G3-G3', os trajetos de fluxo de
5 circulação de um gás inerte às regiões D1, D2 e D3, respectivamente. A Fig. 3(1) mostra um modo de acordo com o qual as partículas de poliéster e o gás inerte são colocados no contador de contato de fluxo um com o outro e A Fig. 3(2) mostra um modo de acordo com o qual as partículas de poliéster e o gás inerte contata-se um com o outro a fim de ser perpendicular um com o outro.

10 Em cada uma das Figs. 3(1) e 3(2), o segundo leito móvel D tem uma tal estrutura que o leito é verticalmente dividido nas três regiões e as divisões respectivas são, cada uma, independentemente fornecidas com um trajeto de circulação de fluxo para a introdução e a exaustão do gás inerte. Os polímeros de partícula residem no segundo leito móvel D por um longo
15 período de tempo, desse modo grandes quantidades de glicóis e água são produzidas como sub-produtos. As quantidades dos sub-produtos não são uniformes na direção vertical do segundo leito móvel D e a quantidade de um glicol como um sub-produto tipicamente aumenta com o aumento da altura da parte inferior do leito. Portanto, fornecendo o segundo leito móvel D com
20 uma estrutura mostrada em cada um das Figs. 3(1) e 3(2) tem a seguinte vantagem: a quantidade do gás inerte a ser introduzida pode ser independentemente controlada em cada região e, ao mesmo tempo, gases inertes diferentes um do outro na concentração de um glicol como um sub-produto pode ser cada um independentemente recuperado. Em alguns casos, a
25 temperatura de cada divisão como uma região pode ser independentemente controlada.

Em cada uma das Figs. 3(1) e 3(2), o leito móvel é verticalmente dividido nas três regiões; o número de divisões não é limitada e o leito pode ser dividido em duas a seis regiões como requerido. As regiões

respectivas podem ser idênticas a ou diferentes um do outro em tamanho. O trajeto de fluxo de gás inertes das regiões respectivas podem ser independentes um do outro ou alguns dos trajetos de fluxo podem ser fundidos um com o outro. Deve ser observado que o primeiro leito móvel B
5 também pode ser dividido em regiões múltiplas como no caso do o segundo leito móvel D.

A Fig. 4 é um exemplo de um diagrama de bloco que mostra trajeto de fluxos quando um gás inerte circula no aparelho para o tratamento térmico de um poliéster da primeira invenção. Na figura, símbolo de
10 referências A, B, C, D e E e as linhas 1, 2, 3, 4, 5 e 6 cada um tendo o mesmo significado como aquele da Fig. 1. Os gases inertes submetidos à exaustão a partir do primeiro leito fluidizado A, o primeiro leito móvel B, o segundo leito fluidizado C e o segundo leito móvel D são fundidos um com o outro a ser introduzida através da linha 8 a um mecanismo por intermédio do qual
15 matéria orgânica e/ou água é recuperada ou preferivelmente um dispositivo de condensação F como um mecanismo por intermédio do qual a recuperação é realizada sendo condensada. Os seguintes trajetos de fluxo de circulação são formados: os componentes a serem condensados principalmente compostos de um glicol e água são introduzidas a uma etapa de recuperação de glicol
20 através da linha 10 e um gás inerte não condensado é fornecido a cada dispositivo novamente através da linha 9. Um gás inerte é novamente fornecido a partir da linha 7 e parte de um gás circulante é submetido à exaustão ao exterior do aparelho (não mostrado). Deve ser observado que a Fig. 4 mostra a totalidade dos trajetos de fluxo de circulação de um gás inerte
25 e válvulas para a abertura e fechamento dos trajetos de fluxo não são mostrados na figura. Portanto, a figura não significa necessariamente que o gás inerte circula em todos os trajetos de fluxo.

A Fig. 5 é um outro exemplo do diagrama de bloco que mostra os trajeto de fluxo em cada um dos quais um gás inerte circula no aparelho

para o tratamento térmico de um poliéster da primeira invenção. Na figura, o símbolo de referência H representa um trocador de calor. O exemplo é um exemplo e um projeto para a otimização de um equilíbrio de calor, o projeto levando a temperatura e a capacidade de calor de um gás inerte a ser submetido à exaustão a partir de cada etapa em consideração.

A Fig. 6 é um exemplo de um reator tendo uma região de leito fluidizado tendo propriedade de mistura perfeita e colocado em um lado a montante e uma região de leito fluidizado tendo propriedade de fluxo de tampão e colocado em um lado a jusante.

10 A Fig. 7 é um outro exemplo de uma vista que mostra um aparelho para o tratamento de um gás inerte submetido à exaustão a partir do primeiro leito móvel e/ou o segundo leito móvel. Na figura, símbolo de referência J representa um esfregador de etileno glicol; K, a camada de catalisador e L, a camada dessecante. Um gás inerte submetido à exaustão a partir de um trajeto de fluxo de exaustão de gás G' é colocada em contator de contato de fluxo com etileno glicol frio gotejado na porção superior do esfregador J e matéria orgânica e/ou água no gás é condensada. O etileno glicol contendo um condensado é extraído a partir do esfregão J através da linha 11. Parte do etileno glicol extraído é introduzido a uma etapa de purificação através da linha 14 e o resíduo é circulado. O etileno glicol é novamente fornecido a partir da linha 12, esfriado pelo trocador de calor H junto com o etileno glicol circulante e fornecido à porção superior do esfregador J através da linha 13. O gás inerte cujos componentes a serem condensados foram removidos foram introduzidos à camada de catalisador K através da linha 15 e foram submetidos ao tratamento de combustão com ar fornecido a partir da linha 16. O gás inerte após o tratamento de combustão passa através da camada dessecante L onde a água é removida do gás e o remanescente passa através da linha 18, desse modo um gás inerte purificado é obtido. O gás inerte purificado é reciclado em um trajeto de fluxo de

introdução de gás inerte G. De acordo com o aparelho mostrado na Fig. 7, um componente a ser condensado (a matéria orgânica e/ou água) é removido mais eficazmente do que aquele no caso de um aparelho mostrado em cada uma das Figs. 4 e 5, desse modo o gás inerte submetido à exaustão pode ser
5 reciclado como um gás inerte que tem uma pureza adicionalmente alta.

A Fig. 8 é um exemplo de uma vista que mostra um aparelho para o tratamento de um gás inerte submetido à exaustão a partir de o segundo leito móvel pela divisão do gás em direções ascendentes e descendentes. Como mostrado na Fig. 8, o segundo leito móvel D é dividido em duas
10 regiões: uma região superior e uma região inferior. Um gás inerte submetido à exaustão a partir de uma região superior D1 é tratado pelo esfregador de etileno glicol J. Por causa da quantidade de etileno glicol a ser produzida como um sub-produto ser grande, ênfase deve ser dada na recuperação do sub-produto e o tratamento está em consonância com o objetivo. Por outro
15 lado, um gás inerte submetido à exaustão a partir de uma região inferior D2 do segundo leito móvel D é tratado pelo camada de catalisador K e a camada dessecante L. A disposição do dispositivo é adequada para a reciclagem de um gás inerte tendo uma pureza alta. Deve ser observado que o primeiro leito móvel B também pode ser dividido em duas regiões, isto é, uma região
20 superior B1 e uma região inferior B2, embora as regiões não sejam mostradas não mostrado. Neste caso, a quantidade de etileno glicol a ser produzida como um sub-produto é grande em cada região, de modo que um tratamento com o esfregador de etileno glicol J é preferível.

Além disso, a matéria orgânica condensada e recuperada a
25 partir do gás inerte como descrito acima pode ser preferivelmente usada como parte de materiais brutos para a produção das partículas de poliéster porque a matéria orgânica é principalmente composta do diol usado na produção das partículas de poliéster. Portanto, o aparelho de tratamento térmico da presente invenção preferivelmente tem um mecanismo por intermédio do qual matéria

orgânica condensada e recuperada a partir do gás inerte é usada como parte de materiais brutos para a produção das partículas de poliéster. Um método de usar a matéria orgânica recuperada como parte de materiais brutos não é particularmente limitado; por exemplo, a matéria orgânica é desejavelmente usada como parte de materiais brutos para a preparação de uma pasta de material bruto em um método de produzir um pré-polímero de poliéster a ser descrito depois. O uso da matéria orgânica recuperada como parte de materiais brutos para a produção de partículas de poliéster é mais preferível porque a produtividade específica na produção de um poliéster a ser obtido pelo método de policondensação em fase sólida da presente invenção melhora.

(1) O primeiro leito fluidizado, (2) o primeiro leito móvel, (3) o segundo leito fluidizado, e (4) o segundo leito móvel e instalações auxiliares, tais como um mecanismo por intermédio do qual um leito fluidizado é dividido, a máquina de esfriamento, o dispositivo de condensação, os trajetos de fluxo de circulação de um gás inerte e o projeto para a otimização de um equilíbrio de calor no aparelho para o tratamento térmico de partículas de poliéster da primeira invenção foram descritos acima. a seguir, as partículas de poliéster a serem aplicadas ao aparelho, o tratamento térmico das partículas de poliéster incluindo policondensação em fase sólida e outros serão descritos. A seguir, em particular, as partículas de poliéster obtidas pela policondensação de fusão são referidas como "partículas de pré-polímero de poliéster".

A primeira invenção é caracterizado pela produção eficiente de um poliéster adequado para a moldagem por: tratamento das partículas de pré-polímero de poliéster obtidas por policondensação de fusão com calor sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida e evoluindo a policondensação das partículas cada uma em um estado sólido (policondensação em fase sólida) e é caracterizado em que, no período da

produção, um pré-polímero de peso molecular baixo é usado, a policondensação em fase sólida é realizada uma vez em uma temperatura relativamente baixa e então a temperatura é elevada em 15°C ou mais alto e a policondensação em fase sólida é realizada em uma temperatura relativamente alta até um poliéster tendo um peso molecular pré-determinado ser obtido. Tal método fornece uma taxa de reação de policondensação maior em uma região de peso molecular alto do que no caso onde a policondensação em fase sólida é iniciada em uma temperatura relativamente alta. A razão para o precedente não está clara, a razão é assumida ser como descrita abaixo.

10 Isto é, quando as partículas são cristalizadas em peso molecular baixo, uma estrutura cristalina é formada, desse modo, a mobilidade de uma cadeia molecular de poliéster reduz e parte dos grupos terminais é inativada. Em particular, quando as partículas são cristalizadas em um peso molecular baixo, o valor absoluto para o número de grupos terminais a ser inativado aumenta, de modo que a taxa de reação de policondensação reduz na última metade da policondensação em fase sólida. Em contraste, quando as partículas são tratadas com calor durante a cristalização de modo que a temperatura das partículas é aumentado em 15°C ou mais alto, cada uma das partículas mantém um estado sólido, mas a fusão e a recristalização do cristal ocorre em uma região amorfa onde um grande número de grupos terminais estão presentes é formada novamente, desse modo parte dos grupos terminais inativados recuperam sua atividade e a taxa de reação de policondensação aumenta.

25 O tratamento térmico na primeira invenção significa uma etapa incluindo uma etapa de secagem, uma etapa de aumento de temperatura, uma etapa de cristalização e a policondensação da etapa de fase sólida e pretendido para o tratamento de um pré-polímero de poliéster em um estado sólido sob uma condição de temperatura que excede a temperatura normal. Além disso, na primeira invenção, uma viscosidade intrínseca é usada como um indicador

para o peso molecular de um poliéster.

<Pré-polímero de poliéster>

Um método de produzir o pré-polímero de poliéster a ser usado na primeira invenção não é particularmente limitado e o pré-polímero
5 será produzido apenas por um método de produção convencional para um poliéster em casos comuns. Para ser específico, o pré-polímero de poliéster é tipicamente produzido por: submeter um ácido dicarboxílico e/ou um derivado formável de éster do ácido dicarboxílico e um diol a uma reação de esterificação e/ou uma reação de troca de éster e submeter o resultante à
10 policondensação de fusão usando-se um catalisador de policondensação. Os detalhes sobre os precedentes são como descritos abaixo. Por exemplo, o pré-polímero de poliéster é obtido por: carregamento de um ácido dicarboxílico e um diol em um tanque de preparação de pasta; a agitação e mistura dos componentes para a preparação de pasta de material bruto; submetendo a
15 pasta a uma reação de esterificação em um tanque de reação de esterificação sob pressão normal até a pressão aumentada enquanto remove-se, por exemplo, a água produzida pela reação pela destilação sob calor; transferindo-se o corpo de peso molecular baixo de poliéster resultante (oligômero) como um produto de reação de esterificação a um tanque de policondensação e
20 submetendo o oligômero à policondensação de fusão usando-se um catalisador de policondensação sob pressão reduzida e calor.

O catalisador de reação de policondensação para o pré-polímero de poliéster não é particularmente limitado e um catalisador conhecido pode ser usado. Os Exemplos do catalisador incluem: compostos
25 de germânio, tais como dióxido de germânio, tetróxido germânio, hidróxido de germânio, oxalato de germânio, tetraetóxido de germânio e tetra-n-butóxido de germânio; compostos de antimônio, tais como trióxido de antimônio, pentóxido de antimônio, acetato de antimônio e metoxiantimônio e compostos de titânio, tais como titanato de tetra-n-propila, titanato de tetra-i-

propila, titanato de tetra-n-butila, oxalato de titânio e oxalato de potássio titânio. Um tipo destes é usado sozinho ou dois ou mais tipos destes são usados em combinação. Daqueles, um composto de titânio é preferivelmente usado por causa de sua atividade de reação de policondensação alta. O catalisador é tipicamente usado em uma quantidade de 1 a 400 ppm em massa com respeito a um pré-polímero de poliéster a ser obtido.

Além disso, um composto de fósforo, tal como ácido ortofosfórico, um ortofosfato de alquila, fosfato de ácido etílico, fosfato de ácido de trietileno glicol, ácido fosforoso ou um fosfito de alquila pode ser usado como um estabilizante. O estabilizador é usado em uma quantidade de preferivelmente 1 to 1,000 ppm em massa ou particularmente preferível de 2 a 200 ppm em massa com respeito ao pré-polímero de poliéster a ser obtido.

Além disso, um composto de um metal alcalino ou de um metal alcalino terroso tal como acetato de lítio, acetato de sódio, acetato de potássio, acetato de magnésio, hidróxido de magnésio, um alcóxido de magnésio, carbonato de magnésio, hidróxido de potássio, hidróxido de cálcio, acetato de cálcio ou carbonato de cálcio também podem ser usados juntos com um catalisador de policondensação.

Deve ser observado que, quando o componente de ácido dicarboxílico é um derivado formável de éster de um ácido dicarboxílico que tem um ponto de fusão apropriado, tal como tereftalato de dimetila, o componente pode ser fundido em vez de ser transformado em pasta com o diol antes do componente ser submetido a uma reação de troca de éster pelo diol.

Deve ser observado que aquelas operações são realizadas por um ou mais de um método contínuo, um método de batelada e um método de semi-batelada e cada um dos tanques de esterificação (ou um tanque de reação de troca de éster) e ou um tanque de reação de troca de éster pode ser composto de um estágio ou estágios múltiplos.

Uma etapa de produção de um pré-polímero de poliéster à qual a primeira invenção é aplicável de maneira particularmente preferida é, por exemplo, uma etapa de produção de um tereftalato de polietileno e/ou um tereftalato de polibutileno, isto é, uma etapa de produção em que um ácido dicarboxílico é composto principalmente de ácido tereftálico e/ou tereftalato de dimetila e o diol é composto principalmente de etileno glicol e/ou 1,4-butanodiol. A frase "composto principalmente" como usado neste refere-se a um estado onde o ácido tereftálico responde por 85 % em mol ou mais, preferivelmente 90 % em mol ou mais ou mais preferivelmente 95 % em mol ou mais de todos os componentes de ácidos carboxílicos e etileno glicol e/ou 1,4-butanodiol responde por 85 % em mol ou mais, preferivelmente 90 % em mol ou mais, ou mais preferivelmente 95 % em mol ou mais de todos os componentes de diol.

Os exemplos de outros componentes de ácido dicarboxílico que não ácido tereftálico incluem: ácidos dicarboxílicos aromáticos tais como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido dibromoisoftálico, ácido sulfoisofáltico, ácido fenilenodióxi dicarboxílico, ácido 4,4'-difetil dicarboxílico, ácido 4,4'-difetiléter dicarboxílico, ácido 4,4'-difetilcetona dicarboxílico, ácido 4,4'-difenoxtano dicarboxílico, ácido 4,4'-difetilsulfono dicarboxílico e ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico; ácidos dicarboxílicos alicíclicos, tais como ácido hexaidrotereftálico e ácido hexaidroftálico e ácidos dicarboxílicos alifáticos, tais como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido undecadicarboxílico e ácido dodecadicarboxílico e seus derivados formáveis de éster.

Outros exemplos de outro componente de diol que não etilenoglicol e 1,4-butanodiol incluem além do dietilenoglicol: dióis alifáticos, tais como trimetilenoglicol, pentametilenoglicol, hexametilenoglicol, octametilenoglicol, decametilenoglicol, neopentilglicol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, polietilenoglicol e politetrametileno éterglicol; dióis alicíclicos,

tais como 1,2-cicloexanodiol, 1,4-cicloexanodiol, 1,1-cicloexanodimetilol, 1,4-cicloexanodimetilol e 2,5-norbornanedimetilol; dióis aromáticos, tais como xilenoglicol, 4,4'-diidroxibifenila, 2,2-bis(4'-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4'- β -hidroxietoxifenil)propano, bis(4-hidroxifenil)sulfona e bis(4- β -hidroxietoxifenil)sulfona e um aduto de óxido de etileno de aduto de óxido de propileno de 2,2-bis(4'-hidroxifenil)propano.

O pré-polímero de poliéster obtido pela policondensação de reação de fusão é fornecido a uma cabeça de matriz conectado com ou um tanque de reação de troca de éster através do tubo e/ou uma bomba de engrenagem e/ou um filtro é ejetado a partir de furos de matriz múltiplos fornecidos para a ponta da matriz em uma forma de filamento ou uma forma de gota. O pré-polímero de poliéster ejetado é granulado com, por exemplo, um cortador de filamento.

As partículas de pré-polímero de poliéster a ser usado na primeira invenção tem um diâmetro de partícula médio de preferivelmente 0,5 a 3,0 mm, mais preferivelmente 0,6 mm ou mais ou particularmente preferível 0,65 mm ou mais em casos comuns. Entretanto, o diâmetro de partícula médio é mais preferivelmente de 2,0 mm ou menos, ainda mais preferivelmente 1,8 mm ou menos ou particularmente preferível 1,6 mm ou menos. Quando o diâmetro de partícula médio é menor do que 0,5 mm, a quantidade de um pó fino aumenta na granulação do pré-polímero, de modo que um problema esteja apto a ocorrer em qualquer etapa subsequente durante a transferência das partículas. Quando o diâmetro de partícula médio excede 3 mm, uma policondensação do período de fase sólida necessária tende a ser extremamente longo sem restrição da presença ou ausência do efeito da primeira invenção.

Aqui, o diâmetro de partícula médio das partículas é determinado como segue: uma curva de distribuição cumulativa é criada por um método de teste de peneiramento a seco descrito em JIS K0069 e o valor

em que a porcentagem cumulativa atinge 50 % é definida como o diâmetro de partícula médio.

O pré-polímero de poliéster a ser usado na primeira invenção tem uma viscosidade intrínseca de 0,18 a 0,40 dL/g. Um limite inferior para uma viscosidade intrínseca é preferivelmente 0,20 dL/g. Um limite superior para uma viscosidade intrínseca é preferivelmente 0,38 dL/g ou particularmente preferível 0,35 dL/g. Uma viscosidade intrínseca menor do que o limite inferior não é preferível porque um pó fino está apto a ser produzido na granulação do pré-polímero e uma policondensação do período de fase sólida necessária torna-se extremamente longo mesmo no caso onde um efeito da primeira invenção é levado em consideração. Quando a viscosidade intrínseca excede o limite superior, uma instalação cara é necessária para agitar um líquido altamente viscoso e para submeter o líquido a uma reação de vácuo alto na etapa de policondensação por fusão, com o resultado que o efeito da primeira invenção é reduzido.

O pré-polímero de poliéster da primeira invenção tem uma concentração de grupo carboxila terminal de preferivelmente 100 equivalentes/0,907 t ou menos, mais preferivelmente 70 equivalentes/0,907 t ou menos, ainda mais preferivelmente 40 equivalentes/0,907 t ou menos ou particularmente preferível 20 equivalentes/0,907 t ou menos. Quando o concentração de grupo carboxila terminal excede 100 equivalentes/ton, a taxa de reação de policondensação tende a ser pequena em uma etapa de policondensação em fase sólida como uma etapa subsequente.

<Tratamento térmico>

As partículas de pré-polímero de poliéster obtidas como descrito acima são tratadas em um estado sólido com calor e são submetidas à policondensação em fase sólida a fim de ter uma viscosidade intrínseca predeterminada pelo método da primeira invenção. O tratamento térmico na primeira invenção é dividido em etapas múltiplas, tal como cristalização,

policondensação em fase sólida de primeiro estágio, aumento de temperatura e policondensação em fase sólida de segundo estágio. A primeira invenção é um aparelho adequado para realizar continuamente o tratamento térmico acima. O poliéster a ser obtido para a primeira invenção tem uma viscosidade intrínseca de preferivelmente 0,70 dL/g ou mais ou particularmente preferível 0,80 dL/g ou mais. Quando a viscosidade intrínseca é menor do que 0,70 dL/g, um efeito da primeira invenção um aumento na taxa de policondensação de reação de fase sólida não leva a uma melhora na produtividade.

As etapas de policondensação em fase sólida do tratamento térmico da primeira invenção são realizadas em pelo menos dois leitos móveis. A temperatura de policondensação em fase sólida do primeiro estágio é 190 a 230°C. Um limite inferior para a temperatura é preferivelmente 195°C, ou mais preferivelmente 205°C. Um limite superior para a temperatura é preferivelmente 220°C, ou mais preferivelmente 215°C. No caso onde a temperatura é menor do que 190°C, a taxa de policondensação de reação de fase sólida no primeiro estágio torna-se pequeno e a carga em uma policondensação em fase sólida de segundo estágio como uma etapa subsequente torna-se grande. O caso onde a temperatura excede 230°C é inconveniente porque a temperatura excede a temperatura do segundo estágio, isto é, 250°C e, por exemplo, a fusão das partículas de poliéster está apta a ocorrer. Além disso, como descrito acima, a temperatura de policondensação em fase sólida do segundo estágio é ajustada para ser mais alta do que uma temperatura de policondensação em fase sólida do primeiro estágio em 15°C ou mais e para ser igual a ou menor do que 250°C. Quando a diferença é menor do que 15°C, um efeito de melhorar a taxa de policondensação de reação de fase sólida da primeira invenção não pode ser obtido.

Um aumento na viscosidade intrínseca no primeiro estágio é de 0,03 dL/g ou mais ou preferivelmente 0,05 dL/g ou mais. Quando o aumento é menor do que 0,03 dL/g, um efeito de melhorar a taxa de

policondensação de reação de fase sólida no segundo estágio não pode ser suficientemente obtido. Um limite superior para o aumento na viscosidade intrínseca no primeiro estágio deve ser ajustada apenas a fim de que um período de tempo para a totalidade do tratamento térmico pode ser mais curto e/ou a quantidade de calor a ser colocada pode ser mínima e é tipicamente cerca de 0,30 dL/g ou preferivelmente 0,10 dL/g.

Além disso, a diferença na viscosidade intrínseca entre o poliéster na saída da policondensação em fase sólida de primeiro estágio (o primeiro leito móvel B) e o poliéster na entrada da policondensação em fase sólida de segundo estágio (o segundo leito móvel D) é preferivelmente 0,10 dL/g ou menos, ou mais preferivelmente 0,05 dL/g ou menos em casos comuns. A diferença na viscosidade intrínseca na faixa é mais preferível por causa do efeito da primeira invenção obtido para aumentar a temperatura de policondensação em fase sólida do primeiro estágio a uma temperatura de policondensação em fase sólida do segundo estágio dentro de um período de tempo curto pode ser suficientemente exercido.

Uma etapa de aumento de temperatura composto do segundo leito fluidizado C é fornecido entre a policondensação em fase sólida de primeiro estágio e a policondensação em fase sólida de segundo estágio a fim de que a transferência do primeiro estágio para o segundo estágio pode ser uniformemente realizada. A temperatura da etapa de aumento de temperatura é preferivelmente 250°C ou menor por causa da fusão dos polímeros de partícula ocorre duramente na policondensação em fase sólida de segundo estágio.

No método da primeira invenção, uma etapa de cristalização do pré-polímero de poliéster substancialmente em um estado amorfo é realizada no primeiro leito fluidizado antes da etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio. A cristalização pode aliviar a fusão das partículas de poliéster em uma etapa de policondensação em fase sólida

subseqüentemente. A temperatura do primeiro leito fluidizado é de 100 a 200°C ou preferivelmente de 150 a 190°C. Quando a temperatura é menor do que 100°C, este requer um longo tempo para cristalizar as partículas de pré-polímero até um ponto que as partículas não fundem-se umas com as outras, de modo que o efeito da primeira invenção é reduzido. Quando a temperatura excede 200°C, a fusão das partículas de pré-polímero tende a ocorrer.

O poliéster a ser obtido para o método da primeira invenção pode ser adequadamente usada como um material bruto a ser moldado, por exemplo em uma fibra, uma película ou uma garrafa. Em particular, o poliéster pode ser transformado em uma garrafa a ser usado para, por exemplo, embalagem de uma bebida por: moldagem do poliéster em uma pré-forma pela injeção por moldagem ou moldagem por extrusão e submetendo a pré-forma para a extensão por moldagem por sopro. Além disso, o poliéster pode ser transformado em uma garrafa pela moldagem por sopro direto.

Além disso, o poliéster pode ser transformado em uma película ou uma chapa por moldagem por extrusão ou moldagem por extensão a ser usado em várias aplicações incluindo materiais de embalagem. Além disso, o poliéster pode ser transformado em uma fibra pela moldagem por extrusão/extensão.

O aparelho de tratamento térmico da primeira invenção pode ser usado como um aparelho para a realização do método da segunda, terceira ou quarta invenção.

O método de produção de um poliéster da segunda invenção (que pode a seguir ser referido como "método de produção da segunda invenção") diz respeito a um método de produzir eficazmente um poliéster adequado para a moldagem por: tratamento de um pré-polímero de poliéster obtido por policondensação de fusão em um estado sólido com calor sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida e evoluindo a policondensação (policondensação em fase sólida) do pré-polímero e é caracterizado em que,

no período da produção, um pré-polímero de peso molecular baixo é usado, policondensação em fase sólida é realizada uma vez em uma temperatura relativamente baixa e então a temperatura é elevada em 15°C ou mais alto e policondensação em fase sólida é realizada em uma temperatura relativamente alta até um poliéster tendo um peso molecular pré-determinado é obtido. Tal método fornece uma taxa de reação de policondensação maior em uma região de peso molecular alto do que no caso onde a policondensação em fase sólida é iniciada em uma temperatura relativamente alta. A razão para o precedente não está clara, a razão é assumida ser como descrita abaixo. Isto é, quando o pré-polímero é cristalizado em um peso molecular baixo, uma estrutura cristalina é formada, desse modo a mobilidade de uma cadeia molecular de poliéster reduz e parte dos grupos terminais é inativada. Em particular, quando o pré-polímero é cristalizado em um peso molecular baixo, o valor absoluto para o número de grupos terminais a ser inativado aumenta, de modo que a taxa de reação de policondensação reduz na última metade da policondensação em fase sólida. Em contraste, quando o pré-polímero é tratado com calor durante a cristalização de modo que sua temperatura é aumentada em 15°C ou mais alto, o pré-polímero mantém um estado sólido, mas a fusão e a recristalização do cristal ocorre em uma região amorfa onde um grande número de grupos terminais estão presentes é formada novamente, desse modo parte dos grupos terminais inativados recuperam sua atividade e a taxa de reação de policondensação aumenta.

O método de produção da segunda invenção é um método de produzir um poliéster e incluindo realizar o tratamento térmico de um pré-polímero de poliéster que tem uma viscosidade intrínseca de 0,18 dL/g ou mais e 0,40 dL/g ou menos em um estado sólido para aumentar a viscosidade intrínseca do pré-polímero de poliéster por 0,50 dL/g ou mais para obter o poliéster e o método sendo caracterizado em que o tratamento térmico é dividido em n estágios e as condições específicas são satisfeitas.

O tratamento térmico no método de produção da segunda invenção significa uma etapa incluindo uma etapa de secagem, uma etapa de aumento de temperatura, uma etapa de cristalização e a policondensação da etapa de fase sólida e pretendido para o tratamento de um pré-polímero de poliéster em um estado sólido sob uma condição de temperatura que excede a temperatura normal.

Além disso, no método de produção da segunda invenção, uma viscosidade intrínseca é usada como um indicador para o peso molecular de um poliéster.

10 A seguir, detalhes sobre a segunda invenção serão descritos.

O pré-polímero de poliéster a ser usado no método de produção da segunda invenção pode ser produzido utilizando-se, por exemplo, um método convencional para a produção de um pré-polímero de poliéster. Para ser específico, o pré-polímero pode ser tipicamente produzido por: submeter um ácido dicarboxílico e/ou um derivado formável de éster deste e um diol a uma reação de esterificação e/ou uma reação de troca de éster e submeter o resultante à policondensação de fusão usando-se um catalisador de policondensação. Os detalhes sobre os precedentes são como descritos abaixo. Por exemplo, o poliéster é obtido por: carregamento de um

15 ácido dicarboxílico e um diol em um tanque de preparação de pasta; agitar e misturar os componentes para a preparação de pasta de material bruto; submetendo a pasta a uma reação de esterificação em um tanque de reação de esterificação sob pressão normal até a pressão aumentada e calor enquanto remove-se, por exemplo, a água produzida pela reação por destilação;

20 transferindo-se o corpo de peso molecular baixo de poliéster resultante (oligômero) como um produto de reação de esterificação a um tanque de policondensação e submetendo o oligômero à policondensação de fusão usando-se um catalisador de policondensação sob pressão reduzida e calor.

Um catalisador a ser usado na esterificação acima ou reação de

troca de éster e um catalisador a ser usado na reação de policondensação não são particularmente limitados e um catalisador apropriadamente selecionado de catalisadores conhecidos pode ser usado em qualquer tal reação.

Os exemplos específicos do catalisador usado para a
5 esterificação ou reação de troca de éster inclui um composto de tungstênio e um composto de titânio. Como o um composto de tungstênio, ácido paratúngstico, ácido metatúngstico, ácido túngstico, ácido sílico túngstico, ácido túngstico fosforoso e sais destes são exemplificados. Daqueles, metatungstato de amônio, paratungstato de amônio, tungstato de sódio e ácido
10 túngstico são preferidos e metatungstato de amônio e paratungstato de amônio são particularmente preferidos.

Os exemplos específicos do catalisador a ser usado na reação de policondensação inclui aqueles exemplificados no método de produção acima da primeira invenção. O catalisador acima é tipicamente usado em uma
15 quantidade de 1 a 400 ppm em massa com respeito a um pré-polímero de poliéster a ser obtido. Deve ser observado que um composto de titânio atua como um catalisador de esterificação e/ou um catalisador de troca de éster. O catalisador de titânio é preferivelmente usado em qualquer tal reação em uma quantidade na faixa.

20 Além disso, qualquer um daqueles exemplificados no método de produção acima da primeira invenção podem ser usados como um estabilizante. O estabilizador é usado em uma quantidade de preferivelmente 1 a 1,000 ppm em massa ou particularmente preferível 2 a 200 ppm em massa com respeito ao pré-polímero de poliéster a ser obtido.

25 Além disso, um composto de um metal alcalino ou de um metal alcalino terroso, tal como acetato de lítio, acetato de sódio, acetato de potássio, acetato de magnésio, hidróxido de magnésio, um alcóxido de magnésio, carbonato de magnésio, hidróxido de potássio, hidróxido de cálcio, acetato de cálcio ou carbonato de cálcio também podem ser usados juntos

com um catalisador de policondensação. O composto é tipicamente usado em uma quantidade de 1 a 100 ppm em massa com respeito ao pré-polímero de poliéster a ser obtido.

5 Deve ser observado que, quando o componente de ácido dicarboxílico é um derivado formável de éster de um ácido dicarboxílico que tem um ponto de fusão apropriado, tal como tereftalato de dimetila, o componente pode ser fundido em vez de ser transformado em pasta com o diol antes do componente ser submetido a uma reação de troca de éster pelo diol.

10 Deve ser observado que aquelas operações são realizadas por um ou mais de um método contínuo, um método de batelada e um método de semi-batelada e cada um dos tanques de esterificação (ou um tanque de reação de troca de éster) e ou um tanque de reação de troca de éster pode ser composto de um estágio ou estágios múltiplos.

15 Um pré-polímero de poliéster particularmente preferível aplicável ao método de produção da segunda invenção é, por exemplo, um pré-polímero de tereftalato de polietileno e/ou um tereftalato de polibutileno pré-polímero. Aqueles pré-polímeros são, cada uma, um pré-polímero de poliéster tipicamente produzido por: composição do ácido
20 ácido dicarboxílico principalmente do ácido tereftálico e/ou tereftalato de dimetila e compondo o diol principalmente de etileno glicol e/ou 1,4-butanodiol.

A frase acima "composição ~ principalmente de" como usado neste refere-se a um estado onde o ácido tereftálico e/ou tereftalato de
25 dimetila responde por 85 % em mol ou mais, preferivelmente 90 % em mol ou mais, ou mais preferivelmente 95 % em mol ou mais de todos os componentes de ácidos carboxílicos e etileno glicol e/ou 1,4-butanodiol responde por 85 % em mol ou mais, preferivelmente 90 % em mol ou mais, ou mais preferivelmente 95 % em mol ou mais de todos os componentes de

diol.

Um componente de ácido dicarboxílico exceto o ácido tereftálico descrito acima é similar àquele usado no método de produção acima da primeira invenção.

5 Um componente de diol exceto etileno glicol e 1,4-butanodiol descrito acima é similar àquele usado no método de produção acima da primeira invenção.

Além disso, um ou dois ou mais tipos de compostos, cada um tendo três ou mais grupos funcionais, tais como: ácidos policarboxílicos, tais
10 como ácido trimelítico e ácido piromelítico e anidridos dos ácidos; polióis, tais como trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, glicerol e hexanotriol e ácidos hidroxicarboxílicos, tais como ácido málico e ácido cítrico podem ser usados como componentes copolimerizáveis.

O poliéster obtido para a policondensação de reação de fusão
15 acima é fornecido a uma cabeça de matriz conectado com ou um tanque de reação de troca de éster através do tubo e/ou uma bomba de engrenagem e/ou um filtro é ejetado a partir de furos de matriz múltiplos fornecidos para a ponta da matriz em uma forma de filamento ou uma forma de gota. O poliéster ejetado é granulado com, por exemplo, um cortador de filamento,
20 desse modo o pré-polímero de poliéster a ser usado no método de produção da segunda invenção pode ser obtido.

O pré-polímero de poliéster acima a ser usado no método de produção da segunda invenção tem um diâmetro de partícula médio de preferivelmente 0,5 mm ou mais a 3,0 mm ou menos em casos comuns. O
25 diâmetro de partícula médio é mais preferivelmente 0,6 mm ou mais ou particularmente preferível 0,65 mm ou mais. Entretanto, o diâmetro de partícula médio é mais preferivelmente de 2,0 mm ou menos, ainda mais preferivelmente 1,8 mm ou menos ou particularmente preferível 1,6 mm ou menos. Quando o diâmetro de partícula médio é menor do que 0,5 mm, a

quantidade de um pó fino aumenta na granulação do pré-polímero, de modo que um problema esteja apto a ocorrer em qualquer etapa subsequente durante a transferência das partículas. Quando o diâmetro de partícula médio excede 3,0 mm, uma policondensação de reação necessária do período de fase sólida
5 torna-se extremamente longa sem restrição da presença ou ausência de um efeito da segunda invenção.

No caso onde a granulação é conduzida usando-se, por exemplo, um cortador de filamento, o pré-polímero de poliéster que tem um diâmetro de partícula médio na faixa acima pode ser obtido por ajustando um
10 diâmetro da roda de matriz, a quantidade de ejeção do pré-polímero e a velocidade de retirada de filamento.

O diâmetro de partícula médio das partículas é determinado como segue: uma curva de distribuição cumulativa é criada por um método de teste de peneiramento a seco de acordo com JIS K0069 e o valor em que a
15 porcentagem cumulativa atinge 50 % é definida como o diâmetro de partícula médio.

O pré-polímero de poliéster a ser usado no método de produção da segunda invenção tem uma viscosidade intrínseca de 0,18 ou mais a 0,40 dL/g ou menos. Um limite inferior para uma viscosidade intrínseca é preferivelmente 0,20 dL/g ou mais. Por outro lado, um limite superior para uma viscosidade intrínseca é preferivelmente 0,38 dL/g ou menos ou particularmente preferível 0,35 dL/g ou menos. Uma viscosidade intrínseca menor do que 0,18 dL/g não é preferível porque um pó fino está apto a ser produzido na granulação do pré-polímero e uma policondensação
20 do período de fase sólida necessária torna-se extremamente longo mesmo no caso onde um efeito da segunda invenção é levado em consideração. Quando a viscosidade intrínseca excede 0,40 dL/g, uma instalação cara é necessária para agitar um líquido altamente viscoso e para submeter o líquido a uma reação de vácuo alto na etapa de policondensação por fusão, com o resultado

que o efeito da segunda invenção é reduzido.

O pré-polímero de poliéster que tem uma viscosidade intrínseca na faixa acima pode ser obtido para controlar a temperatura da reação de policondensação, um tempo de reação de policondensação e um grau de descompressão.

O pré-polímero de poliéster a ser usado no método de produção da segunda invenção tem uma concentração de grupo carboxila terminal de preferivelmente 100 equivalentes/0,907 t ou menos, mais preferivelmente 70 equivalentes/0,907 t ou menos, ainda mais preferivelmente 40 equivalentes/0,907 t ou menos ou particularmente preferível 20 equivalentes/0,907 t ou menos. Quando a concentração de grupo carboxila terminal excede 100 equivalentes/ton, a taxa de reação de policondensação tende a ser pequena em uma etapa de policondensação em fase sólida como uma etapa subsequente.

Além disso, a concentração de grupo carboxila terminal acima (AV) pode ser medida por: dissolver uma amostra em um solvente e titular a solução com hidróxido de sódio.

Além disso, a concentração de grupo carboxila terminal acima (AV) pode ser controlada na base de uma temperatura, uma pressão, um estado misto dos componentes ou um método de adicionar um catalisador ou etileno glicol em uma etapa de reação de esterificação e/ou a etapa de reação de policondensação.

O pré-polímero de poliéster obtido como descrito acima é tratado em um estado sólido com calor e é submetido à policondensação a fim de ter uma viscosidade intrínseca predeterminada pelo método de produção da segunda invenção. O tratamento térmico no método de produção da segunda invenção é dividida em (n) etapas múltiplas tal como aumento de temperatura, cristalização, policondensação em fase sólida e um outro aumento de temperatura. O tratamento térmico no método de produção da segunda

invenção, que pode ser realizado por um método de batelada, é preferivelmente realizada de uma maneira contínua e termos de eficiência de produção.

Além disso, o método de produção da segunda invenção é um método de produzir um poliéster e incluindo realizar o tratamento térmico do pré-polímero de poliéster acima em um estado sólido para aumentar a viscosidade intrínseca do pré-polímero de poliéster por 0,50 dL/g ou mais para obter o poliéster. O aumento acima na viscosidade intrínseca pelo tratamento térmico é preferivelmente 0,53 dL/g ou mais, mais preferivelmente 0,55 dL/g ou mais ou particularmente preferível 0,58 dL/g ou mais. Entretanto, o aumento acima na viscosidade intrínseca é tipicamente 2,00 dL/g ou menos.

Quando o aumento acima na viscosidade intrínseca é menor do que 0,50 dL/g, um efeito da segunda invenção no aumento da taxa de policondensação em fase sólida não leva a uma melhora na produtividade.

A policondensação da etapa de fase sólida do tratamento térmico acima tem pelo menos dois estágios, isto é, um estágio j-ésimo e um estágio k-ésimo a jusante do estágio j-ésimo e pelo menos uma combinação do estágio j-ésimo e do estágio k-ésimo em que uma temperatura (T_j (°C)) no estágio j-ésimo e a temperatura (T_k (°C)) no estágio k-ésimo satisfaz (Eq. 1a) $T_j + 15 \leq T_k \leq 245$ está presente. Além disso, o j e o k descritos acima representam números inteiros que satisfazem $1 \leq j < k \leq n$ e n representa um número inteiro de 2 ou mais.

A temperatura T_j no estágio j-ésimo acima é 190°C ou mais alto e 230°C ou menor. Um limite inferior para T_j é preferivelmente 200°C. Entretanto, um limite superior para T_j é preferivelmente 220°C, ou mais preferivelmente 215°C. No caso onde um limite inferior acima é menor do que 190°C, a taxa de policondensação em fase sólida no estágio j-ésimo torna-se pequena e uma carga no estágio k-ésimo como uma etapa

subseqüente torna-se grande. O caso onde o limite superior excede 230°C é inconveniente porque a temperatura T_k no estágio k -ésimo excede 245°C e, por exemplo, a fusão das partículas de poliéster está apta a ocorrer. Além disso, como descrito acima, a faixa de T_k é representada como (Eq. 1a) $T_j + 15^\circ\text{C} \leq T_k \leq 245^\circ\text{C}$. Quando o T_k é menor do que $T_j + 15^\circ\text{C}$, um efeito de melhorar a taxa de policondensação em fase sólida da segunda invenção não pode ser obtido.

Um aumento na viscosidade intrínseca no estágio j -ésimo acima é de 0,03 dL/g ou mais ou preferivelmente 0,05 dL/g ou mais. Quando o aumento é menor do que 0,03 dL/g, o efeito e aumento em uma taxa de policondensação em fase sólida no estágio k -ésimo não pode ser suficientemente obtido. Um limite superior para o aumento na viscosidade intrínseca no estágio j -ésimo deve ser ajustada apenas a fim de que um período de tempo para a totalidade do tratamento térmico pode ser mais curto e/ou a quantidade de calor a ser colocada pode ser mínima e é tipicamente cerca de 0,30 dL/g ou menos, preferivelmente cerca de 0,25 dL/g ou menos, ou mais preferivelmente cerca de 0,20 dL/g ou menos.

Além disso, a diferença na viscosidade intrínseca entre o poliéster na finalização do estágio j -ésimo acima e o poliéster na iniciação do estágio k -ésimo é de 0,10 dL/g ou menos ou preferivelmente 0,05 dL/g ou menos. A diferença em excesso de 0,10 dL/g não é preferível porque um tempo de tratamento térmico a partir da finalização do estágio j -ésimo para a iniciação do estágio k -ésimo estende-se, com o resultado que o efeito da segunda invenção obtido para aumentar a temperatura no estágio j -ésimo a uma temperatura no estágio k -ésimo dentro de um período de tempo curto não é exercida.

Além disso, o estágio j -ésimo acima e/ou o estágio k -ésimo acima é preferivelmente realizado em um leito móvel, em particular, um leito móvel contínuo.

Um estágio h-ésimo (etapa de aumento de temperatura) é preferivelmente fornecido entre o estágio j-ésimo acima e o estágio k-ésimo acima de modo que a transferência do estágio j-ésimo ao estágio k-ésimo pode ser uniformemente realizada. A temperatura T_{ha} ($^{\circ}\text{C}$) no estágio h-ésimo preferivelmente satisfaz (Eq. 3a) $T_k \leq T_{ha} \leq 250^{\circ}\text{C}$. Ajustando-se T_{ha} para ser igual a ou mais alta do que T_k pode reduzir a frequência em que as partículas de poliéster fundem-se uma à outra no estágio k-ésimo. Além disso, é claro, cada um de T_j , T_{ha} e T_k é igual a ou menor do que um ponto de fusão do poliéster da segunda invenção. Um tempo de residência no estágio h-ésimo deve ser ajustado apenas a fim de que uma diferença na viscosidade intrínseca entre o poliéster na finalização do estágio j-ésimo e o poliéster na iniciação do estágio k-ésimo é de 0,10 dL/g ou menos e é tipicamente de 90 minutos ou menos, preferivelmente de 60 minutos ou menos, ou mais preferivelmente 40 minutos ou menos. Quando o tempo de residência acima da etapa de aumento de temperatura está dentro da faixa acima, o método de produção da segunda invenção exerce um efeito significativo de encurtar o tempo de policondensação de reação de fase sólida. Uma instalação a ser usada no estágio h-ésimo não é particularmente limitada contanto que a instalação possa aquecer e aumentar a temperatura das partículas de poliéster; o estágio é preferivelmente realizado em um leito fluidizado usando-se um gás inerte porque, por exemplo, a fusão das partículas ocorre em frequência baixa.

Um estágio c-ésimo (etapa de cristalização) que envolve a cristalização de pelo menos parte do pré-polímero de poliéster substancialmente em um estado amorfo é preferivelmente presente antes da policondensação de estágio j-ésimo da etapa de fase sólida no tratamento térmico acima. A cristalização de pelo menos parte do pré-polímero de poliéster em um estado amorfo pode aliviar a fusão das partículas de poliéster em uma etapa subsequente tal como o estágio j- ou k-ésimo. A temperatura T_{ca} ($^{\circ}\text{C}$) no estágio c-ésimo acima preferivelmente satisfaz a seguinte

fórmula: $100 \leq T_{ca} \leq 200^{\circ}\text{C}$. Quando o T_{ca} é menor do que 100°C , este requer um tempo longo para a cristalização das partículas de pré-polímero de poliéster até um tal ponto que as partículas não fundem-se umas com as outras, de modo que o efeito da segunda invenção é reduzido. Quando o T_{ca} excede 200°C , a fusão das partículas de pré-polímero de poliéster tende a ocorrer no estágio c-ésimo. Uma instalação a ser usada no estágio c-ésimo não é particularmente limitado contanto que a instalação possa aquecer as partículas de pré-polímero de poliéster; o estágio é preferivelmente realizado em um leito fluidizado usando-se um gás inerte porque, por exemplo, a fusão das partículas ocorre em frequência baixa.

Além disso, uma etapa de aumentar a temperatura do pré-polímero de poliéster ao T_{ca} pode ser fornecida antes do estágio c-ésimo ou um aumento na temperatura e a cristalização do pré-polímero de poliéster pode ser realizada no estágio c-ésimo. Além disso, as partículas de pré-polímero de poliéster podem ser secada no estágio c-ésimo. As partículas de pré-polímero de poliéster podem ser secadas em um estágio inicial da policondensação em fase sólida.

Os exemplos de um método adicionalmente preferível de dividir o tratamento térmico no método de produção da segunda invenção e condições de temperatura para as etapas obtidas como um resultado da divisão serão descritos. Isto é, é preferível que: o tratamento térmico acima inclui todos de um primeiro estágio de cristalização pelo menos parte do pré-polímero de poliéster substancialmente em um estado amorfo em uma temperatura $T1a$ ($^{\circ}\text{C}$), um segundo estágio de realizar a policondensação em fase sólida do pré-polímero de poliéster cristalizado em uma temperatura $T2a$ ($^{\circ}\text{C}$), um terceiro estágio de aumentar a temperatura do produto obtido no segundo estágio a uma temperatura $T3a$ ($^{\circ}\text{C}$) e um quarto estágio de realizar a policondensação em fase sólida do produto obtido no terceiro estágio em uma temperatura $T4a$ ($^{\circ}\text{C}$) na ordem estabelecida; um valor para um aumento na

viscosidade intrínseca no segundo estágio é 0,03 dL/g ou mais; uma diferença entre uma viscosidade intrínseca na finalização do segundo estágio e uma viscosidade intrínseca na iniciação do quarto estágio é 0,10 dL/g ou menos e T1a, T2a, T3a e T4a (°C) que satisfaz o seguinte (Eq. 4a) a (Eq. 7a):

$$(Eq. 4a) \quad 100 \leq T1a \leq 200;$$

$$(Eq. 5a) \quad 190 \leq T2a \leq 230;$$

$$(Eq. 6a) \quad T4a \leq T3a \leq 250 \text{ e}$$

$$(Eq. 7a) \quad T2a + 15 \leq T4a \leq 245.$$

5 O poliéster a ser obtido pelo método de produção da segunda invenção pode ser adequadamente usado como um material bruto a ser moldado, por exemplo em uma fibra, uma película ou uma garrafa. Em particular, o poliéster pode ser transformado em uma garrafa a ser usado para, por exemplo, embalagem de uma bebida por: moldagem do poliéster em uma
10 pré-forma pela injeção por moldagem ou moldagem por extrusão e submetendo a pré-forma à extensão por moldagem por sopro. Além disso, o poliéster pode ser transformado em uma garrafa pela moldagem por sopro direto.

Além disso, o poliéster pode ser transformado em uma película
15 ou uma chapa por moldagem por extrusão ou moldagem por extensão a ser usado em várias aplicações incluindo materiais de embalagem. Além disso, o poliéster pode ser transformado em uma fibra pela moldagem por extrusão/extensão.

O método de produzir um PET da terceira invenção (que pode
20 a seguir ser referido como "método de produção da terceira invenção") diz respeito a um método de produzir eficazmente um PET tendo um peso molecular alto desejado e adequado para a moldagem pelo tratamento do pré-polímero de partículas de PET obtido por policondensação de fusão com calor sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida, isto é, evoluindo a
25 policondensação das partículas cada uma em um estado sólido

(policondensação em fase sólida). Os requerimentos naquele período são como segue: um pré-polímero de peso molecular baixo de PET é usado e a policondensação em fase sólida é realizada sob as condições predeterminadas mencionadas acima em estágios. O método a ser realizado sob condições controladas às condições predeterminadas fornece uma taxa de reação de policondensação maior em uma região de peso molecular alto do que no caso onde a policondensação em fase sólida é iniciada em uma temperatura alta em um método convencional, em outras palavras, a temperatura na etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio do método de produção da terceira invenção. Como um resultado, uma melhora na produtividade, tal como o encurtamento da policondensação do período de fase sólida ou uma redução na quantidade de calor necessária para a policondensação pode ser atingida.

O tratamento térmico no método de produção da terceira invenção significa uma etapa incluindo uma etapa de secagem, uma etapa de aumento de temperatura, uma etapa de cristalização e a policondensação da etapa de fase sólida e pretendido para o tratamento de um pré-polímero de PET em um estado sólido sob uma condição de temperatura que excede a temperatura normal. Além disso, na terceira invenção, uma viscosidade intrínseca é usada como um indicador para o peso molecular de um PET.

A seguir, detalhes sobre a terceira invenção serão descritos.

Um método de obter um pré-polímero de PET a ser usado no método de produção da terceira invenção não é particularmente limitado e o pré-polímero pode ser produzido por um método de produção convencional de um PET. Para ser específico, o pré-polímero é tipicamente produzido por: submeter o componente de composto de ácidos carboxílicos principalmente de ácido tereftálico e/ou um derivado formável de éster do ácido tereftálico e composto dos componentes de diol principalmente de etileno glicol a uma reação de esterificação e/ou uma reação de troca de éster na presença de uma

esterificação ou catalisador de troca de éster como requerido e submeter o resultante à policondensação de fusão usando-se um catalisador de policondensação. Os detalhes sobre os precedentes são como descritos abaixo. Por exemplo, um PET é obtido por: carregamento de um componente de ácido dicarboxílico e um componente de diol como materiais brutos em um tanque de preparação de pasta; agitar e misturar os componentes para a preparação de pasta de material bruto; submeter a pasta a uma reação de esterificação em um tanque de reação de esterificação sob pressão normal até a pressão aumentada e calor enquanto remove-se, por exemplo, a água produzida pela reação por destilação; transferindo-se o corpo de peso molecular baixo de PET resultante (oligômero) como um produto de reação de esterificação a um tanque de policondensação e submetendo o oligômero à policondensação de fusão usando-se um catalisador de policondensação sob pressão reduzida e calor.

No método de produção da terceira invenção, a frase "composto principalmente de ácido tereftálico" refere-se a um estado onde o ácido tereftálico e/ou um derivado formável de éster do ácido responde por 90 % em mol ou mais ou preferivelmente 95 % em mol ou mais de todos os componentes de ácidos carboxílicos a ser usado na produção do PET e a frase "composto principalmente de etileno glicol" refere-se a um estado onde o etileno glicol responde por 90 % em mol ou mais ou preferivelmente 95 % em mol ou mais de todos os componentes de diol a ser usado na produção do PET.

Aqui, um componente de ácido dicarboxílico exceto o ácido tereftálico descrito acima é similar àquele usado no método de produção acima da primeira invenção.

Além disso, um componente de diol exceto etileno glicol descrito acima é similar àquele usado no método de produção acima da primeira invenção.

Um catalisador a ser usado na esterificação acima ou reação de troca de éster e um catalisador a ser usado na reação de policondensação não são particularmente limitados e um catalisador apropriadamente selecionado de catalisadores conhecidos pode ser usado em qualquer tal reação.

5 Os exemplos específicos do catalisador a ser usado na reação de policondensação inclui aqueles exemplificados no método de produção acima da primeira e da segunda invenção. O catalisador acima é tipicamente usado em uma quantidade de 1 a 400 ppm em massa com respeito a um pré-polímero de PET a ser obtido. Deve ser observado que um composto de
10 titânio atua como um catalisador de esterificação e/ou um catalisador de troca de éster. O catalisador de titânio é preferivelmente usado em qualquer tal reação em uma quantidade na faixa.

Além disso, qualquer um daqueles exemplificados no método de produção acima da primeira invenção pode ser usado como um
15 estabilizante. O estabilizador é usado em uma quantidade de preferivelmente 1 a 1,000 ppm em massa ou particularmente preferível 2 a 200 ppm em massa com respeito ao pré-polímero de PET a ser obtido.

Além disso, um composto de um metal alcalino ou de um metal alcalino terroso, tal como acetato de lítio, acetato de sódio, acetato de
20 potássio, acetato de magnésio, hidróxido de magnésio, um alcóxido de magnésio, carbonato de magnésio, hidróxido de potássio, hidróxido de cálcio, acetato de cálcio ou carbonato de cálcio também podem ser usados juntos com um catalisador de policondensação. O composto é tipicamente usado em uma quantidade de 1 a 100 ppm em massa com respeito ao pré-polímero de
25 PET a ser obtido.

As condições específicas para a produção do pré-polímero de PET a ser usado no método de produção da terceira invenção são como descritos abaixo. Por exemplo, o pré-polímero pode ser produzido por um método que envolve: preparar um composto de ácido dicarboxílico

principalmente de ácido tereftálico e/ou um derivado formável de éster do ácido tereftálico e um composto de diol principalmente de etileno glicol em uma razão molar "componente de ácido dicarboxílico : componente de glicol" de tipicamente 1 : 1 a 1 : 2; submetendo os componentes a uma reação de esterificação em um tanque de reação de esterificação na presença de um catalisador de esterificação como requerido em uma temperatura de tipicamente cerca de 240 a 280°C sob uma pressão de tipicamente a pressão normal a cerca de 0,4 MPa por cerca de 1 a 10 horas ou a uma reação de troca de éster na presença de um catalisador de troca de éster; transferindo-se o produto resultante (corpo de peso molecular baixo de PET) a um tanque de reação de policondensação e submetendo o produto à policondensação de fusão. A policondensação de fusão é realizada usando-se um catalisador de policondensação em uma temperatura de tipicamente cerca de 250 a 290°C sob uma pressão gradualmente reduzida da pressão normal para ser de finalmente cerca de 10 a 0,1 kPa no caso comum e sob agitação por um tal período de tempo que o produto tem uma viscosidade intrínseca de 0,18 dL/g a 0,4 dL/g.

Deve ser observado que, quando o componente de ácido dicarboxílico é um derivado formável de éster de um ácido dicarboxílico que tem um ponto de fusão apropriado, tal como tereftalato de dimetila, o componente pode ser fundido em vez de ser transformado em pasta com o diol antes do componente ser submetido a uma reação de troca de éster pelo diol.

Além disso, a reação acima pode ser realizada por um ou mais de um método contínuo, um método de batelada e um método de semi-batelada. Além disso, cada um dos tanques de esterificação (ou um tanque de reação de troca de éster) e ou um tanque de reação de troca de éster pode ser composto de um estágio ou estágios múltiplos.

O pré-polímero de PET obtido pela policondensação de reação

de fusão é fornecido a uma cabeça de matriz conectada com ou um tanque de reação de troca de éster através do tubo e/ou uma bomba de engrenagem e/ou um filtro é ejetado a partir de furos de matriz múltiplos fornecidos para a ponta da matriz em uma forma de filamento ou uma forma de gota. O PET
5 ejetado em uma forma de filamento é cortado com, por exemplo, um cortador de filamento a ser granulado em uma forma de grânulos.

O pré-polímero de partículas de PET obtido pela policondensação de reação de fusão a ser usado no método de produção da terceira invenção tem um diâmetro de partícula médio de tipicamente 0,5 a
10 3,0 mm. Um limite inferior para o diâmetro de partícula médio é mais preferivelmente 0,6 mm ou particularmente preferível 0,65 mm. Entretanto, um limite superior para o diâmetro de partícula médio é mais preferivelmente de 2,0 mm, ainda mais preferivelmente 1,8 mm ou particularmente preferível 1,6 mm. Quando o diâmetro de partícula médio é menor do que 0,5 mm, a
15 quantidade de um pó fino aumenta na granulação do pré-polímero, de modo que um problema esteja apto a ocorrer em qualquer etapa subsequente durante a transferência das partículas. Quando o diâmetro de partícula médio excede 3,0 mm, a policondensação de reação do período de fase sólida necessário para o pré-polímero para atingir um peso molecular desejado tende a ser
20 longo sem restrição da presença ou ausência de um efeito da terceira invenção.

Aqui, o diâmetro de partícula médio das partículas é determinado como segue: uma curva de distribuição cumulativa é criada por um método de teste de peneiramento a seco descrito em JIS K0069 e o valor
25 em que a porcentagem cumulativa atinge 50 % é definida como o diâmetro de partícula médio.

O pré-polímero de PET a ser usado no método de produção da terceira invenção tem uma viscosidade intrínseca de 0,18 a 0,40 dL/g. Um limite inferior para uma viscosidade intrínseca é preferivelmente 0,20 dL/g.

Um limite superior para uma viscosidade intrínseca é preferivelmente 0,38 dL/g ou particularmente preferível 0,35 dL/g. Uma viscosidade intrínseca do pré-polímero menor do que o limite inferior não é preferível porque um pó fino está apto a ser produzido na granulação do pré-polímero e a policondensação de reação do período de fase sólida necessário para o pré-polímero para atingir um peso molecular alto desejado torna-se extremamente longo mesmo no caso onde um efeito da terceira invenção é levado em consideração. Por outro lado, quando a viscosidade intrínseca excede o limite superior, mesmo um pré-polímero tendo uma viscosidade intrínseca relativamente alta não pode exercer um efeito de encurtar um tempo de reação necessário para a aquisição de um PET de peso molecular alto e uma instalação cara é necessária para agitar um líquido altamente viscoso e para submeter o líquido a uma reação de vácuo alto na etapa de policondensação por fusão, com o resultado que o efeito da terceira invenção no processo de produção inteiro é reduzido.

O pré-polímero de PET a ser usado no método de produção da terceira invenção tem uma concentração de grupo carboxila terminal de preferivelmente 100 equivalentes/0,907 t ou menos, mais preferivelmente 70 equivalentes/0,907 t ou menos, ainda mais preferivelmente 40 equivalentes/0,907 t ou menos ou particularmente preferível 20 equivalentes/0,907 t ou menos. Quando a concentração de grupo carboxila terminal excede 100 equivalentes/ton, a taxa de reação de policondensação tende a ser pequena em uma etapa de policondensação em fase sólida como uma etapa subsequente.

O pré-polímero de partículas de PET obtido como descrito acima são tratadas em um estado sólido com calor e são submetidas à policondensação em fase sólida a fim de ter uma viscosidade intrínseca predeterminada pelo método de produção da terceira invenção. O tratamento térmico da terceira invenção inclui, principalmente etapas de policondensação

em fase sólida de estágio múltiplo e uma etapa de aumento de temperatura. Aquelas etapas, que pode ser realizadas por um método de batelada, são preferivelmente realizadas de uma maneira contínua e termos de eficiência de produção. O PET a ser obtido pelo método de produção da terceira invenção tem uma viscosidade intrínseca de 0,70 dL/g ou mais. A produção de um PET que tem uma viscosidade intrínseca menor do que 0,70 dL/g não é preferível porque o efeito da terceira invenção, isto é, a taxa de policondensação de reação de fase sólida maior do que aquele no caso de um método convencional não pode ser suficientemente exercida.

10 O tratamento térmico da terceira invenção inclui pelo menos dois estágios, isto é, uma policondensação de primeiro estágio da etapa de fase sólida e uma etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio abaixo da ordem estabelecida:

(1) etapa de policondensação em fase sólida de primeiro
15 estágio;

uma etapa de tratamento da pré-polímero de PET com calor em uma temperatura (T1b) de 200°C ou mais alto e 225°C ou menor sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida por um tempo de residência médio de 0,5 hora ou mais e 10 horas ou menos de modo que um valor para
20 um aumento na viscosidade intrínseca do pré-polímero é de 0,03 dL/g ou mais e

(2) etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio;

uma etapa de tratamento da pré-polímero após a etapa de
25 policondensação em fase sólida de primeiro estágio com calor em uma temperatura (T2b) de 215°C ou mais alto e 240°C ou menor sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida por um tempo de residência médio de 2 horas ou mais,

contanto que as temperaturas acima T1b (°C) e T2b (°C) que

satisfaz o seguinte (Eq. 1b):

$$T1b+15\leq T2b \quad (\text{Eq. 1b}).$$

Aquela etapa de policondensação em fase sólida de primeiro e segundo estágios são, cada uma, realizadas sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida. O termo "gás inerte" como usado neste refere-se a um gás que: tem uma concentração de oxigênio de 0,1 % em vol ou menos ou preferivelmente 0,05 % em vol ou menos e é substancialmente não reativo com um poliéster (PET). Os exemplos específicos do gás que é substancialmente não reativo com um poliéster inclui nitrogênio, hélio, neônio, argônio, xenônio e dióxido de carbono; nitrogênio é preferivelmente usado principalmente em termos de eficiência de custo. Além disso, o termo "pressão reduzida" refere-se a um estado onde uma pressão absoluta é 2 kPa ou menos.

A temperatura (T1b) da etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio é 200°C ou mais alto e 225°C ou menor. Um limite inferior para T1b é preferivelmente 205°C. Um limite superior para T1b é preferivelmente 222°C, ou mais preferivelmente 220°C. No caso onde T1b é menor do que 200°C, a taxa de reação de policondensação na etapa de primeiro estágio torna-se pequena e uma carga na etapa de segundo estágio subsequente torna-se grande. O caso onde T1b excede 225°C é inconveniente porque a temperatura (T2b) da etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio excede seu limite superior, isto é, 240°C e, por exemplo, a fusão das partículas de PET está apta a ocorrer.

Além disso, T1b e T2b devem satisfazer $T1b + 15^{\circ}\text{C} \leq T2b$ (Eq. 1b). Quando o T2b é menor do que $T1b + 15^{\circ}\text{C}$, um efeito de melhorar a taxa de policondensação de reação de fase sólida da terceira invenção não pode ser obtido em alguns casos.

O tempo de residência médio da etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio é tipicamente de 0,5 hora ou mais e 10 horas

ou menos, embora estes valores variem dependendo da temperatura da etapa. Um limite inferior para o tempo de residência médio é preferivelmente de 1,0 hora. Um limite superior para o tempo de residência médio é de preferivelmente 9 horas ou, mais preferivelmente 8 horas. No caso onde um tempo de residência médio é menor do que 0,5 hora, um valor para um aumento na viscosidade intrínseca na etapa de primeiro estágio torna-se pequena e uma carga na etapa do segundo estágio torna-se grande. O caso onde um tempo de residência médio excede 5 horas não é eficiente porque a taxa de policondensação de reação de fase sólida reduz na última metade da etapa do primeiro estágio.

Um aumento na viscosidade intrínseca na etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio é de 0,03 dL/g ou mais ou preferivelmente 0,05 dL/g ou mais. Quando o aumento é menor do que 0,03 dL/g, um efeito e aumento em uma taxa de policondensação de reação de fase sólida na etapa do segundo estágio não pode ser suficientemente obtido. Um limite superior para o aumento na viscosidade intrínseca na etapa de primeiro estágio deve ser ajustada apenas a fim de que um período de tempo para a totalidade do tratamento térmico pode ser mais curto e/ou a quantidade de calor a ser colocada pode ser mínima e é tipicamente cerca de 0,30 dL/g.

A temperatura (T2b) da etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio é de 215°C ou mais alto e 240°C ou menor. Um limite inferior para T2b é preferivelmente 220°C. Um limite superior para T2b é preferivelmente 237°C ou mais preferivelmente 235°C. O caso onde T2b é menor do que 215°C não é preferível porque leva um período longo para o pré-polímero atingir um grau alvo de polimerização. O caso onde T2b excede 240°C é inconveniente porque, por exemplo, a fusão das partículas de PET está apta a ocorrer.

O tempo de residência médio da etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio é de 2 horas ou mais ou preferivelmente 4

horas ou mais e é tipicamente de 36 horas ou menos. Quando o tempo de residência médio é menor do que 2 horas, um valor para um aumento na viscosidade intrínseca na etapa do segundo estágio torna-se pequena e uma carga na etapa de primeiro estágio para a aquisição de um PET tendo um grau desejado de polimerização torna-se grande.

A etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio e etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio acima do método de produção da terceira invenção são preferivelmente realizadas de uma maneira contínua e um leito móvel contínuo é usada, de maneira particularmente preferível.

No método de produção da terceira invenção, uma etapa de aumento de temperatura é preferivelmente fornecida entre a etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio e a etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio de modo que as partículas de PET podem ser evitadas de fundir uma com a outra na transferência da etapa do primeiro estágio para a etapa do segundo estágio. A condição de temperatura (T_{hb}) na etapa de aumento de temperatura é preferivelmente T_{1b} ou mais alto e 250°C ou menor, ou mais preferivelmente T_{2b} ou mais alto e 250°C ou menor. Ajustando-se T_{hb} na faixa pode reduzir a frequência em que os polímeros de partícula fundem-se uma à outra na etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio. A temperatura é mudada gradualmente entre as etapas de primeiro e segundo estágio; quando as partículas de PET após o tratamento térmico no primeiro estágio são tratadas durante a mudança, particularmente em uma tal temperatura que o T_{hb} é T_{2b} ou mais alto dentro de um período de tempo curto, um aumento leve na viscosidade intrínseca ou uma certa mudança na estrutura cristalina, do PET ocorre de maneira mais significativa do que no caso onde as partículas são tratadas enquanto uma temperatura é gradualmente aumentada. A ocorrência pode ter um efeito bom em um aumento adicional na taxa de policondensação de

reação de fase sólida na etapa do segundo estágio e pode ser eficaz na prevenção da fusão na etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio.

Um tempo de residência na etapa de aumento de temperatura é tipicamente 30 minutos ou menos, preferivelmente 25 minutos ou menos, ou mais preferivelmente 20 minutos ou menos. A tempo de residência da etapa de aumento de temperatura na faixa é preferível porque o tamanho de uma instalação a ser usada na etapa de aumento de temperatura pode ser reduzida. A instalação a ser usada na etapa de aumento de temperatura não é particularmente limitada contanto que a instalação possa aquecer e aumentar a temperatura das partículas de PET; um leito fluidizado usando-se um gás inerte é preferível porque, por exemplo, a fusão das partículas ocorre em frequência baixa.

Uma etapa de cristalização de pelo menos parte do pré-polímero de PET substancialmente em um estado amorfo é preferivelmente fornecida antes da etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio do tratamento térmico da terceira invenção. A cristalização de pelo menos parte do pré-polímero de PET pode aliviar a fusão das partículas de PET em uma etapa subsequente tal como uma etapa de policondensação em fase sólida de primeiro ou segundo estágio. A cristalização é realizada pelo tratamento do pré-polímero de PET com calor; a temperatura (T_c) da etapa de cristalização é preferivelmente 140°C ou mais alto e 200°C ou menor. Quando o temperatura é menor do que 140°C , esta requer um período longo para a cristalização das partículas de pré-polímero até um tal ponto que as partículas não fundem-se umas com as outras, de modo que o efeito da terceira invenção é reduzido. Quando o temperatura excede 200°C , a fusão das partículas de pré-polímero tende a ocorrer. Um tempo de residência é tipicamente 90 minutos ou menos ou preferivelmente 60 minutos ou menos.

Na etapa de cristalização, a cristalização do pré-polímero de

PET avança e a cristalinidade a ser atingida é tipicamente cerca de 30 a 60 % em massa. Uma instalação a ser usada na etapa de cristalização não é particularmente limitada contanto que a instalação possa aquecer as partículas de PET; a etapa é preferivelmente realizada em um leito fluidizado usando-se
5 um gás inerte porque, por exemplo, a fusão das partículas ocorre em frequência baixa. Uma etapa de aumentar a temperatura do pré-polímero de PET à T_{cb} pode ser fornecida antes da etapa de cristalização ou um aumento na temperatura e a cristalização, do pré-polímero de PET pode ser realizada na etapa de cristalização. Além disso, o pré-polímero pode ser secado na etapa
10 de cristalização. Alternativamente, o pré-polímero pode ser secado em um estágio inicial da etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio.

O PET a ser obtido pelo método de produção da terceira invenção pode ser adequadamente usada como um material bruto a ser
15 moldado, por exemplo em uma fibra, uma película ou uma garrafa. Em particular, o PET pode ser transformado em uma garrafa a ser usado para, por exemplo, embalagem de uma bebida por: moldagem do PET em uma pré-forma pela injeção por moldagem ou moldagem por extrusão e submetendo a pré-forma à extensão por moldagem por sopro. Além disso, o PET pode ser
20 transformado em uma garrafa pela moldagem por sopro direto.

Além disso, o PET pode ser transformado em uma película ou uma chapa por moldagem por extrusão ou moldagem por extensão a ser usado em várias aplicações incluindo materiais de embalagem. Além disso, o PET pode ser transformado em uma fibra pela moldagem por extrusão/extensão.

25 Uma forma de realização do método de produzir um PET da quarta invenção (que pode a seguir ser referido como "método de produção da quarta invenção") será descrita em detalhes.

O tratamento térmico da quarta invenção significa uma etapa incluindo uma etapa de secagem, uma etapa de aumento de temperatura, uma

etapa de cristalização e a policondensação da etapa de fase sólida e pretendido para o tratamento de um pré-polímero de PET em um estado sólido sob uma condição de temperatura que excede a temperatura normal.

Além disso, na quarta invenção, uma viscosidade intrínseca é usada como um indicador para o peso molecular de um PET.

Um método de obter um pré-polímero de PET a ser usado no método de produção da quarta invenção não é particularmente limitado e, por exemplo, o pré-polímero pode ser produzido por um método de produção convencional de um PET. Para ser específico, o pré-polímero é tipicamente produzido por: submeter o componente de composto de ácidos carboxílicos principalmente de ácido tereftálico e/ou um derivado formável de éster do ácido tereftálico e composto dos componentes de diol principalmente de etileno glicol a uma reação de esterificação e/ou uma reação de troca de éster na presença de uma esterificação ou catalisador de troca de éster como requerido e submeter o resultante à policondensação de fusão usando-se um catalisador de policondensação. Os detalhes sobre os precedentes são como descritos abaixo. Por exemplo, um pré-polímero de PET é obtido por: carregamento de um componente de ácido dicarboxílico e um componente de diol como materiais brutos em um tanque de preparação de pasta; agitar e misturar os componentes para a preparação de pasta de material bruto; submetendo a pasta a uma reação de esterificação em um tanque de reação de esterificação sob pressão normal até a pressão aumentada e calor enquanto remove-se, por exemplo, a água produzida pela reação por destilação; transferindo-se o corpo de peso molecular baixo de PET resultante (oligômero) como um produto de reação de esterificação a um tanque de policondensação e submetendo o oligômero à policondensação de fusão usando-se um catalisador de policondensação sob pressão reduzida e calor.

No método de produção da quarta invenção, a frase "composto principalmente de ácido tereftálico" refere-se a um estado onde o ácido

tereftálico e/ou um derivado formável de éster do ácido responde por 90 % em mol ou mais ou preferivelmente 95 % em mol ou mais de todos os componentes de ácidos carboxílicos a ser usado na produção do PET e a frase "composto principalmente de etileno glicol" refere-se a um estado onde o etileno glicol responde por 90 % em mol ou mais ou preferivelmente 95 % em mol ou mais de todos os componentes de diol a ser usado na produção do PET.

Aqui, um componente de ácido dicarboxílico exceto o ácido tereftálico descrito acima é similar àquele usado no método de produção acima da primeira invenção.

Além disso, um componente de diol exceto etileno glicol descrito acima é similar àquele usado no método de produção acima da primeira invenção.

Um catalisador a ser usado na esterificação acima ou reação de troca de éster e um catalisador a ser usado na reação de policondensação não são particularmente limitados e um catalisador apropriadamente selecionado de catalisadores conhecidos pode ser usado em qualquer tal reação.

Exemplos específicos do catalisador a ser usado na reação de policondensação inclui aqueles exemplificados no método de produção acima da primeira e da segunda invenção. O catalisador acima é tipicamente usado em uma quantidade de 1 a 400 ppm em massa com respeito a um pré-polímero de PET a ser obtido. Deve ser observado que um composto de titânio atua como um catalisador de esterificação e/ou um catalisador de troca de éster. O catalisador de titânio é preferivelmente usado em qualquer tal reação em uma quantidade na faixa.

Além disso, qualquer um daqueles exemplificados no método de produção acima da primeira invenção pode ser usado como um estabilizante. O estabilizador é usado em uma quantidade de preferivelmente 1 a 1,000 ppm em massa ou particularmente preferível 2 a 200 ppm em massa

com respeito ao pré-polímero de PET a ser obtido.

Além disso, um composto de um metal alcalino ou de um metal alcalino terroso tal como acetato de lítio, acetato de sódio, acetato de potássio, acetato de magnésio, hidróxido de magnésio, um alcóxido de magnésio, carbonato de magnésio, hidróxido de potássio, hidróxido de cálcio, acetato de cálcio ou carbonato de cálcio também podem ser usados juntos com um catalisador de policondensação. O composto é tipicamente usado em uma quantidade de 1 a 100 ppm em massa com respeito ao pré-polímero de PET a ser obtido.

As condições específicas para a produção do pré-polímero de PET a ser usado no método de produção da quarta invenção são como descritos abaixo.

O pré-polímero pode ser produzido por um método que envolve: preparar um composto de ácido dicarboxílico principalmente de ácido tereftálico e/ou um derivado formável de éster do ácido tereftálico e um composto de diol principalmente de etileno glicol em uma razão molar "componente de ácido dicarboxílico : componente de glicol" de tipicamente 1 : 1 a 1 : 2; submetendo os componentes a uma reação de esterificação em um tanque de reação de esterificação na presença de um catalisador de esterificação como requerido em uma temperatura de tipicamente cerca de 240 a 280°C sob uma pressão de tipicamente a pressão normal a 0,4 MPa em uma pressão relativa contra pressão atmosférica por cerca de 1 a 10 horas ou a uma reação de troca de éster na presença de um catalisador de troca de éster; transferindo-se o produto resultante (corpo de peso molecular baixo de PET) a um tanque de reação de policondensação e submetendo o produto à policondensação de fusão. A policondensação de fusão é realizada usando-se um catalisador de policondensação em uma temperatura de tipicamente cerca de 250 a 290°C sob uma pressão gradualmente reduzida da pressão normal para ser de finalmente cerca de 10 a 0,1 kPa em uma pressão absoluta no caso

comum e sob agitação por um tal período de tempo que o produto tem uma viscosidade intrínseca de 0,18 dL/g a 0,4 dL/g como descrito abaixo.

Deve ser observado que, quando o componente de ácido dicarboxílico é um derivado formável de éster de um ácido dicarboxílico que tem um ponto de fusão apropriado, tal como tereftalato de dimetila, o componente pode ser fundido em vez de ser transformado em pasta com o diol antes do componente ser submetido a uma reação de troca de éster pelo diol. Além disso, a reação acima pode ser realizada por um ou mais de um método contínuo, um método de batelada e um método de semi-batelada. Além disso, e cada um dos tanques de esterificação (ou um tanque de reação de troca de éster) e ou um tanque de reação de troca de éster pode ser composto de um estágio ou estágios múltiplos.

O pré-polímero de PET obtido pela policondensação de reação de fusão é fornecido a uma cabeça de matriz conectado com ou um tanque de reação de troca de éster através do tubo e/ou uma bomba de engrenagem e/ou um filtro é ejetado a partir de furos de matriz múltiplos fornecidos para a ponta da matriz em uma forma de filamento ou uma forma de gota. O pré-polímero de PET ejetado em uma forma de filamento é cortado com, por exemplo, um cortador de filamento a ser granulado em uma forma de grânulos.

O pré-polímero de partículas de PET obtido pela policondensação de reação de fusão a ser usado no método de produção da quarta invenção tem uma massa média de preferivelmente 0,1 a 30 mg/partícula. Um limite inferior para a massa média é mais preferivelmente 0,5 mg/partícula ou particularmente preferível 0,8 mg/partícula. Entretanto, um limite superior para a massa média é mais preferivelmente 10 mg/partícula, ainda mais preferivelmente 5 mg/partícula ou particularmente preferível 3 mg/partícula. Uma massa média das partículas de pré-polímero de PET a ser usada no método de produção da quarta invenção igual ou maior do

que o limite inferior acima é mais preferível porque um problema ocorre duramente em qualquer etapa subsequente ou na transferência das partículas. Além disso, uma massa média das partículas igual a ou menor do que o limite superior acima é mais preferível porque a policondensação de reação do período de fase sólida necessário para o pré-polímero atingir um peso molecular desejado pode ser encurtado. Deve ser observado que o termo "massa média de um pré-polímero de PET" como usado na descrição refere-se a um valor calculado por: medição da massa total de 30 pré-polímero de partículas de PET com um equilíbrio de precisão aos primeiros lugares decimais (0,1 mg) e dividindo o valor medido por 30.

O pré-polímero de PET a ser usado no método de produção da quarta invenção tem uma viscosidade intrínseca de 0,18 a 0,40 dL/g. Um limite inferior para uma viscosidade intrínseca é preferivelmente 0,20 dL/g. Um limite superior para uma viscosidade intrínseca é preferivelmente 0,38 dL/g ou particularmente preferível 0,35 dL/g. Uma viscosidade intrínseca do pré-polímero menor do que o limite inferior não é preferível porque um pó fino está apto a ser produzido na granulação do pré-polímero e a policondensação de reação do período de fase sólida necessário para o pré-polímero para atingir um peso molecular alto desejado torna-se extremamente longa. Por outro lado, quando a viscosidade intrínseca excede o limite superior, mesmo um pré-polímero tendo uma viscosidade intrínseca relativamente alta não pode exercer um efeito de encurtar um tempo de reação necessário para a aquisição de um PET de peso molecular alto, que é uma característica do método de produção da quarta invenção e uma instalação é necessária para agitar um líquido altamente viscoso e para submeter o líquido a uma reação de vácuo alto na etapa de policondensação por fusão, com o resultado que o efeito da quarta invenção no processo de produção inteiro é reduzido.

O pré-polímero de PET da quarta invenção tem uma

concentração de grupo carboxila terminal de preferivelmente 100 equivalentes/0,907 t ou menos, a concentração de grupo carboxila é mais preferivelmente 70 equivalentes/0,907 t ou menos, ainda mais preferivelmente 40 equivalentes/0,907 t ou menos ou particularmente preferível 20 equivalentes/0,907 t ou menos. Quando a concentração de grupo carboxila terminal no pré-polímero de PET excede 100 equivalentes/ton, a taxa de reação de policondensação tende a ser pequena em uma etapa de policondensação em fase sólida como uma etapa subsequente.

O pré-polímero de partículas de PET obtido como descrito acima são tratadas em um estado sólido com calor e são submetidas à policondensação em fase sólida a fim de ter uma viscosidade intrínseca predeterminada pelo método de produção da quarta invenção. O tratamento térmico da quarta invenção inclui, principalmente etapas de policondensação em fase sólida de estágio múltiplo e uma etapa de aumento de temperatura. Aquelas etapas, que podem ser realizadas por um método de batelada, são preferivelmente realizadas de uma maneira contínua e termos de eficiência de produção. O PET a ser obtido pelo método de produção da quarta invenção tem uma viscosidade intrínseca de 0,70 dL/g ou mais. A produção de um PET que tem uma viscosidade intrínseca menor do que 0,70 dL/g não é preferível porque o efeito da quarta invenção, isto é, a taxa de policondensação de reação de fase sólida maior do que aquele no caso de um método convencional não pode ser suficientemente exercida.

O tratamento térmico do método de produção da quarta invenção inclui pelo menos uma etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio, uma etapa de aumento de temperatura e uma etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio descrita abaixo da ordem estabelecida:

(1) a etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio;

a etapa é uma etapa de tratamento da pré-polímero de PET com calor sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida, e a temperatura (T1c) do tratamento térmico é de 190°C ou mais alto e 225°C ou menor;

5 (2) a etapa de aumento de temperatura;

a etapa é uma etapa de aumentar a temperatura do pré-polímero de PET após a etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida de uma temperatura igual a ou menor do que a temperatura (T1c) do tratamento térmico da etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio a uma temperatura (T2c), a temperatura do pré-polímero de PET é aumentada a partir de uma temperatura T1c (°C) a (T1c + 15)°C dentro de 30 minutos e as temperaturas T1c (°C) e T2c (°C) que satisfaz o seguinte (Eq. 1c) e (Eq. 2c):

$$T1c+15 \leq T2c \quad (\text{Eq. 1c}) \text{ e}$$

$$205^{\circ}\text{C} \leq T2c \leq 240^{\circ}\text{C} \quad (\text{Eq. 2c}) \text{ e}$$

(3) a etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio;

a etapa é uma etapa de tratamento da pré-polímero de PET após a etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio e a etapa de aumento de temperatura com calor sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida, e a temperatura (T3c) do tratamento térmico é de 190°C ou mais alto e 240°C ou menor.

Aquela etapa de aumento de temperatura e etapa de policondensação em fase sólida de primeiro e segundo estágios são, cada uma, realizadas sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida. O termo "gás inerte" como usado neste refere-se a um gás que: tem uma concentração de oxigênio de 0,1 % em vol ou menos ou preferivelmente 0,05 % em vol ou menos e é substancialmente não reativo com um poliéster (PET). Os exemplos específicos do gás que é substancialmente não reativo com um

poliéster inclui nitrogênio, hélio, neônio, argônio, xenônio e dióxido de carbono; nitrogênio é preferivelmente usado principalmente em termos de eficiência de custo. Além disso, o termo "pressão reduzida" refere-se a um estado onde uma pressão absoluta é 2 kPa ou menos.

5 A temperatura (T1c) da etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio é 190°C ou mais alto e 225°C ou menor. Um limite inferior para T1c é preferivelmente 200°C e mais preferivelmente 205°C. Um limite superior para T1c é preferivelmente 220°C. O caso onde T1c é menor do que 190°C não é preferível porque a taxa de reação de policondensação na
10 etapa de primeiro estágio torna-se pequena e uma carga na etapa de segundo estágio subsequente torna-se grande. O caso onde T1c excede 225°C é inconveniente porque a temperatura (T2c) da etapa de aumento de temperatura excede seu limite superior, isto é, 240°C como descrito abaixo e, por exemplo, a fusão das partículas de PET está apta a ocorrer.

15 Além disso, na etapa de aumento de temperatura após a policondensação em fase sólida de primeiro estágio do método de produção da quarta invenção, T1c e T2c devem satisfazer $T1c + 15^{\circ}\text{C} \leq T2c$ (Eq. 1c) e a temperatura do pré-polímero de PET pode ser aumentada a partir do T1c por pelo menos 15°C dentro de, quando muito, 30 minutos. Isto é, T1c é de 190°C
20 ou mais alto e 225°C ou menor e T1c e T2c satisfaz (Eq. 1c), desse modo T2c satisfaz os seguintes (Eq. 2c):

$$205^{\circ}\text{C} \leq T2c \leq 240^{\circ}\text{C} \quad (\text{Eq. 2c}).$$

Com tal constituição, um efeito da quarta invenção, isto é, uma taxa de policondensação em fase sólida grande após a etapa de aumento de temperatura pode ser obtido.

25 A razão pela qual o efeito da quarta invenção pode ser obtido por tal etapa de aumento de temperatura não está claro, a razão é assumida ser como descrita abaixo.

Isto é, quando o pré-polímero é cristalizado em um peso

molecular baixo, uma estrutura cristalina é formada, desse modo a mobilidade de uma cadeia molecular de poliéster reduz e parte dos grupos terminais é inativada. Em particular, quando o pré-polímero é cristalizado em um peso molecular baixo, o valor absoluto para o número de grupos terminais a ser inativado aumenta, de modo que a taxa de reação de policondensação reduz na última metade da policondensação em fase sólida. Em contraste, quando o pré-polímero é tratado com calor durante a cristalização de modo que sua temperatura é aumentada em 15°C ou mais alto dentro de um período de tempo curto, o pré-polímero mantém um estado sólido, mas a fusão e a recristalização do cristal ocorre em uma região amorfa onde um grande número de grupos terminais estão presentes é formada novamente, desse modo parte dos grupos terminais inativados recuperam sua atividade e a taxa de reação de policondensação aumenta.

Quando a temperatura do pré-polímero é aumentado em menor do que 15°C ou o período de tempo necessário para um aumento de temperatura excede 30 minutos, um efeito de melhorar a taxa de policondensação de reação de fase sólida do método de produção da quarta invenção, em particular, um efeito na etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio não pode ser obtido em alguns casos.

A temperatura (T3c) da etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio é 190°C ou mais alto e 240°C ou menor. Um limite inferior para T3c é preferivelmente 210°C, ou mais preferivelmente 220°C. Um limite superior para T3c é preferivelmente 237°C, ou mais preferivelmente 235°C. No caso onde T3c é menor do que 190°C, leva um período longo para o pré-polímero atingir um grau alvo de polimerização. Além disso, o caso onde T3c excede 240°C é inconveniente porque, por exemplo, a fusão das partículas de PET está apta a ocorrer. Deve ser observado que o efeito da quarta invenção, isto é, uma taxa de policondensação em fase sólida grande é exercido mesmo quando T3c é

menor do que a temperatura (T_{2c}) da etapa de aumento de temperatura.

O tempo de residência médio da etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio é tipicamente 0,5 hora ou mais e 10 horas ou menos, embora estes valores variem dependendo de uma temperatura de T_{1c} .

- 5 Um limite inferior para o tempo de residência médio é preferivelmente 1,0 hora. Um limite superior para o tempo de residência médio é preferivelmente 9 horas, ou mais preferivelmente 8 horas.

- No caso onde um tempo de residência médio da etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio é 0,5 hora ou mais, um
10 valor para um aumento na viscosidade intrínseca na etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio aumenta e uma carga na etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio é aliviada. Além disso, no caso onde um tempo de residência médio da etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio é 10 horas ou menos, uma redução na taxa de
15 policondensação de reação de fase sólida na última metade da etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio é pequena. Cada um dos casos é eficiente e mais preferível.

- Um aumento na viscosidade intrínseca na etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio, isto é, a diferença na
20 viscosidade intrínseca entre o PET antes da etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio e o PET após a etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio é tipicamente 0,03 dL/g ou mais ou preferivelmente 0,05 dL/g ou mais. Um valor para a diferença de 0,03 dL/g ou mais é mais preferível porque um efeito um aumento na taxa de policondensação de
25 reação de fase sólida na etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio pode ser facilmente obtido. Além disso, um limite superior para o aumento na viscosidade intrínseca na etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio deve ser ajustada apenas a fim de que um período de tempo para a totalidade do tratamento térmico pode ser mais curto e/ou a

quantidade de calor a ser colocada pode ser mínima e é tipicamente cerca de 0,30 dL/g.

Um tempo de residência na etapa de aumento de temperatura é tipicamente 60 minutos ou menos, preferivelmente 40 minutos ou menos, ou mais preferivelmente 30 minutos ou menos. A tempo de residência da etapa de aumento de temperatura na faixa é mais preferível por causa de um efeito de reduzir o tamanho de uma instalação a ser usado na etapa de aumento de temperatura bem como o efeito da etapa de aumento de temperatura acima, isto é, uma taxa de policondensação em fase sólida grande é grande. A instalação a ser usada na etapa de aumento de temperatura não é particularmente limitado contanto que a instalação possa aquecer e aumentar a temperatura das partículas de PET; um leito fluidizado usando-se uma gás inerte é preferivelmente usado em casos comuns por causa da fusão das partículas, o esmagamento de cada uma das partículas ou coisa parecida ocorre em frequência baixa.

O pré-polímero a ser submetido à etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio após a etapa de aumento de temperatura tem uma viscosidade intrínseca de preferivelmente 0,35 dL/g ou mais, mais preferivelmente 0,40 dL/g ou mais, ainda mais preferivelmente 0,43 dL/g ou mais ou particularmente preferível 0,45 dL/g ou mais. Uma viscosidade intrínseca do pré-polímero após a etapa de aumento de temperatura na faixa é mais preferível por causa da taxa de policondensação de reação de fase sólida na etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio do método de produção da quarta invenção aumenta e, em particular, existe uma tendência que a fusão térmica de um PET tendo um componente copolimerizável sob uma carga pode ser suprimido. A diferença na viscosidade intrínseca entre o pré-polímero a ser submetido à etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio após a etapa de aumento de temperatura e um poliéster a ser obtido após a etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio é

tipicamente 0,10 dL/g ou mais ou preferivelmente 0,20 dL/g ou mais.

O tempo de residência médio da etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio é tipicamente 2 horas ou mais e 50 horas ou menos, embora estes valores variem dependendo da temperatura da etapa. Um limite inferior para o tempo de residência médio é preferivelmente 4 horas ou mais. Um tempo de residência médio na faixa é mais preferível porque um valor para um aumento na viscosidade intrínseca na etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio aumenta e um PET tendo um grau desejado de polimerização pode ser eficientemente obtido.

A etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio e etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio acima da quarta invenção são preferivelmente realizadas de uma maneira contínua e um leito móvel contínuo é usado, de maneira particularmente preferível em termos de, por exemplo, eficiência de produção, controlabilidade e operabilidade de reação.

Uma etapa de cristalização de pelo menos parte do pré-polímero de PET substancialmente em um estado amorfo é preferivelmente fornecida antes da etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio do tratamento térmico da quarta invenção. A cristalização de pelo menos parte do pré-polímero de PET pode aliviar a fusão das partículas de PET em uma etapa subsequente tal como uma etapa de policondensação em fase sólida de primeiro ou segundo estágio. A cristalização é realizada pelo tratamento do pré-polímero de PET com calor; a temperatura (Tx) da etapa de cristalização é normalmente de 110°C ou mais alto e 200°C ou menor, preferivelmente 140°C ou mais alto para um limite inferior e mais preferivelmente 160°C ou mais alto para um limite inferior. A temperatura (Tx) da etapa de cristalização na faixa é mais preferível porque as partículas de pré-polímero dificilmente fundem-se uma à outra e o pré-polímero atinge uma cristalinidade suficiente dentro de um período de tempo relativamente

curto. Além disso, tal temperatura é mais preferível porque existe uma tendência que as partículas dificilmente fundem-se uma à outra em qualquer etapa subsequente.

Na etapa de cristalização, um pré-polímero de PET tendo uma cristalinidade de cerca de 30 a 60 % em massa é preferivelmente obtido pela progressão da cristalização do pré-polímero de PET. Uma instalação a ser usada na etapa de cristalização não é particularmente limitada contanto que a instalação possa aquecer as partículas de PET; a etapa é preferivelmente realizada em um leito fluidizado usando-se um gás inerte porque, por exemplo, a fusão das partículas ocorre em frequência baixa.

Além disso, uma etapa de aumentar a temperatura do pré-polímero de PET à Tx pode ser fornecida antes da etapa de cristalização ou um aumento na temperatura e a cristalização, do pré-polímero de PET pode ser realizada na etapa de cristalização. Além disso, o pré-polímero pode ser secado na etapa de cristalização. Alternativamente, o pré-polímero pode ser secado em um estágio inicial da etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio.

Uma etapa de aumento de temperatura de segundo estágio e policondensação da etapa de terceiro estágio de fase sólida ainda pode ser fornecido após a etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio do tratamento térmico da quarta invenção. Neste caso, a temperatura (T3c) da etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio é preferivelmente 190°C ou mais alto e 225°C ou menor, a temperatura (T4c) da etapa de aumento de temperatura de segundo estágio é preferivelmente maior do que T3c (°C) em 15°C ou mais alto e é preferivelmente 240°C ou menor, e a temperatura (T5c) da policondensação da etapa de fase sólida de terceiro estágio é preferivelmente 205°C ou mais alto e 240°C ou menor. Aqui, etapa de aumento de temperatura de segundo estágio é uma etapa de aumentar a temperatura do pré-polímero de PET de uma temperatura igual a ou menor do

que T3c (°C) a uma temperatura (T4c) e a temperatura do pré-polímero de PET é preferivelmente aumentada a partir da temperatura T2c (°C) a (T2c + 15)°C dentro de 30 minutos. Similarmente, a policondensação da etapa de fase sólida e uma etapa de aumento de temperatura pode ser alternativamente repetida três vezes ou mais.

Como descrito acima, um método que envolve repetindo alternativamente a policondensação da etapa de fase sólida em uma temperatura relativamente baixa e uma etapa de aumento de temperatura de aumentar a temperatura de um pré-polímero de PET a uma temperatura relativamente alta dentro de um período de tempo curto é mais preferível por causa das seguintes razões: em particular, na policondensação em fase sólida de um pré-polímero de PET as partículas que são aptas a fundem-se uma à outra devido a uma quantidade de copolimerização grande, existem tendências que a fusão quando a policondensação da etapa de fase sólida é realizada em um leito móvel pode ser suprimido e que a inativação de parte dos grupos terminais que ocorrem em associação com o desempenho da policondensação em fase sólida por um longo período de tempo pode ser suprimido, desse modo um tempo de tratamento total por calor tende a ser curto.

A seguir, a presente invenção será descrita em maiores detalhes por meio de exemplos. Entretanto, a presente invenção não é limitada aos seguintes exemplos sem divergir do ponto principal da presente invenção.

Métodos de medir várias propriedades físicas nos exemplos e exemplos comparativos são como descritos abaixo.

<Viscosidade intrínseca (IV)>

Cerca de 0,25 g de uma amostra foi dissolvida em cerca de 25 ml de um solvente misto contendo fenol e 1,1,2,2-tetracloroetano em uma razão em massa de 1 : 1 de modo que a solução resultante deve ter uma concentração de $1,00 \times 10^{-2}$ kg/L; um poliéster amorfo ou PET foi dissolvido

em 110°C dentro de 30 minutos e um poliéster ou PET após a policondensação em fase sólida ser dissolvido a 140°C dentro de 30 minutos. após o que a solução foi esfriada a 30°C. A segunda diminuição da solução da amostra tendo uma concentração de $1,00 \times 10^{-2}$ kg/L e apenas o solvente foram medidos com um viscosímetro de solução totalmente automático ("2CH tipo DJ504" fabricado por SENTEC Corp., ltd.) e a viscosidade intrínseca foi calculada a partir da seguinte equação. Deve ser observado que o viscosímetro de solução totalmente automático acima realiza a medição na base do seguinte princípio: um tempo de queda requerido para a solução tendo um volume único cair em um capilar e um tempo de queda no caso de um solvente sozinhos são comparados um com o outro.

$$IV = [(1 + 4K_H \cdot \eta_{sp})^{0.5} - 1] / (200K_H \cdot C)$$

onde $\eta_{sp} = \eta/\eta_0 - 1$, η representa a segunda diminuição da solução da amostra, η_0 representa os segundos de queda do solvente, C representa a concentração de uma solução polimérica (kg/L) e K_H representa a constante de Hugginst; um valor adotado para K_H foi 0,33.

<Massa média de poliéster e pré-polímeros de partícula de PET>

Uma massa média por uma partícula de 30 pré-polímeros de partículas de PET foi calculada por: medir a massa total das partículas com um equilíbrio de precisão aos primeiros lugares decimais (0,1 mg) e dividindo o valor medido por 30.

<Diâmetro de partícula médio de poliéster e pré-polímeros de partícula de PET>

Uma curva de distribuição cumulativa é criada por um método de teste de peneiramento a seco descrito em JIS K0069 e o valor em que a porcentagem cumulativa atinge 50 % é definida como um diâmetro de partícula médio.

<Concentração de grupo carboxila terminal (AV)>

Após ser pulverizada, uma amostra foi secada com um secador de ar a 140°C por 15 minutos e foi esfriado em um dessecador em temperatura ambiente. 0,1 g da amostra foi precisamente pesada e coletada em um tubo de teste. 3 ml de álcool benzílico foram adicionados para dissolver a amostra a 195°C dentro de 3 minutos enquanto um gás de hidrogênio seco foi soprado. A seguir, 5 ml de clorofórmio foram gradualmente adicionados à solução e a mistura foi esfriada em temperatura ambiente. Uma ou duas gotas de um indicador de vermelho fenol foram adicionados à solução e a solução foi titulada com uma solução 0,1 N de hidróxido de sódio em álcool benzílico sob agitação enquanto um gás de hidrogênio seco foi soprado. A quantidade em que uma cor do indicador mudou de amarelo a vermelho foi definido como o ponto final da titulação. Além disso, uma operação similar foi realizada como um branco sem o uso de uma resina de amostra de poliéster. A concentração de grupo carboxila terminal foi calculada a partir da seguinte equação usando-se aqueles resultados:

$$AV \text{ (equivalentes/ton)} = (A-B) \times 0,1 \times f / W$$

quando A representa a quantidade (μL) da solução 0,1 N de hidróxido de sódio em álcool benzílico necessário para a titulação quando a amostra foi usada, B representa a quantidade (μL) da solução 0,1 N de hidróxido de sódio em álcool benzílico necessário para a titulação no branco, W representa a quantidade (g) da resina de amostra de poliéster e f representa o fator da solução 0,1 N de hidróxido de sódio em álcool benzílico.

Deve ser observado que o fator (f) da solução 0,1 N de hidróxido de sódio em álcool benzílico foi calculada a partir da seguinte equação por: coletar 5 ml de metanol em tubo de teste; adicionar uma ou duas gotas de uma solução de vermelho fenol em etanol como um indicador; titulação do metanol com 0,4 ml da solução 0,1 N de hidróxido de sódio em álcool benzílico até um ponto de mudança de cor; coletar e adicionar 0,2 ml

de ácido clorídrico 0,1 N com um fator conhecido com uma solução padrão e titulando-se o resultante com a solução 0,1 N de hidróxido de sódio em álcool benzílico até um ponto de mudança de cor novamente (as operações acima foram realizadas enquanto um gás de hidrogênio seco foi soprado).

- 5 Fator (f)=fator de ácido clorídrico 0,1 N x quantidade coletiva (μL) de ácido clorídrico 0,1 N/titulador (μL) de 0,1N de solução de hidróxido de sódio em álcool benzílico

<Cristalinidade (X_c)>

- 10 Uma cristalinidade (X_c) foi calculada a partir de uma densidade d (kg/m^3) de uma amostra usando-se as seguintes equações enquanto agita-se uma densidade amorfa perfeita d_a a $1,335 \text{ kg/m}^3$ e uma densidade cristalina perfeita d_c a $1,455 \text{ kg/m}^3$:

$$X_c = (d - d_a) d_c / (d_c - d_a) d \times 100 (\%).$$

- Além disso, a densidade d das amostras foi medida com um dispositivo de medição de densidade automática seco (Accupyc 1330
15 fabricado por Shimadzu Corporation) em uma temperatura de medição de 23°C pesando precisamente de 6 a 8 g da amostra em uma célula de medição.

<% em mol de copolimerização de dietileno glicol (DEG)>

- 50 ml de uma solução 4 N de hidróxido de potássio em metanol são adicionados a 5,00 g de partículas de PET como uma amostra.
20 Um condensador de refluxo é ajustado em um recipiente contendo a mistura e a mistura é submetida ao refluxo sob calor por 2 horas enquanto agita-se em uma placa quente com um agitador magnético (tendo uma temperatura de superfície de 200°C) de modo que as partículas são hidrolizadas. Após o resultante ser deixado esfriar em repouso, cerca de 20 g de ácido tereftálico de
25 pureza alta são adicionados ao resultante e a mistura é suficientemente agitada a fim de ser neutralizada para ter um pH de 9 ou menos. A pasta resultante é filtrada através de um filtro de vidro (11G-4) e é então lavado com 2 ml de metanol duas vezes. O filtrado e o líquido lavado são misturados e a mistura é

usada como uma amostra líquida a ser submetida à cromatografia a gás. 1 µl do líquido de amostra é injetada com uma microseringa na cromatografia a gás (tipo GC-14APF) fabricado por Shimadzu Corporation e a % em mol de um componente de dietileno glicol com respeito a todos os componentes de glicol é calculada a partir das áreas dos picos de etileno glicol (EG) e o

5 componente de dietileno glicol de acordo com as seguintes equações.

$$\text{Copolimerização \% em mol de DEG} = (A_{\text{DEG}} \times C_{\text{fDEG}}) / (\sum (A \times C_{\text{f}})) \times 100$$

- 10 A_{DEG} : a área do componente de dietileno glicol (µV·sec)
 C_{fDEG} : o coeficiente de correção do componente de glicol
 A : a área de cada componente de glicol (µV·sec)
 C_{f} : o coeficiente de correção de cada componente de glicol

(Exemplo de Produção de Pré-polímero de Poliéster)

<Produção de pré-polímero de poliéster A>

15 Um aparelho de produção contínua de poliéster que foi usado induzindo: um tanque de preparação de pasta tendo uma máquina de agitação, um tubo de carregamento de etileno glicol e um cano de carregamento de ácido tereftálico; um tubo para a transferência de pasta a um tanque de reação de esterificação do primeiro tipo de mistura perfeita; o primeiro tanque de

20 reação de esterificação e um tanque de reação de esterificação do segundo tipo de mistura perfeita cada uma tendo uma máquina de agitação, uma coluna de separação, uma abertura que recebe material bruto, um tubo de carregamento de catalisador e um tubo de transferência de produto de reação; um tubo para a transferência de um produto de reação de esterificação

25 (oligômero) a ou um tanque de reação de troca de éster; um tanque de policondensação de reação de fusão do primeiro tipo de mistura perfeita tendo uma máquina de agitação, uma coluna de separação, uma abertura de recepção de oligômero e um tubo de carregamento de catalisador; tanques de policondensação de reação de fusão do segundo e terceiro tipo de fluxo de

tampão cada um tendo uma máquina de agitação, uma coluna de separação, uma abertura de recepção de polímero e uma abertura de extração de polímero e um dispositivo de granulação para retirar um polímero em uma forma de filamento a partir da abertura de extração de uma placa de matriz de uma bomba de engrenagem e cortando um polímero em uma forma de filamento sob esfriamento com água (usando-se um Pelletizer (P-USG 100) fabricado por Rieter Automatic GmbH como um cortador de filamento).

Primeiro, no tanque de preparação de pasta, pasta contendo ácido tereftálico e etileno glicol em uma razão molar de 1 : 1,5 foi preparado pela adição de uma solução de ácido ortofosfórico em etileno glicol (concentração: 0,50 % em massa em termos de um átomo de fósforo) ao ácido tereftálico a fim de que uma concentração de fósforo em um pré-polímero de poliéster a ser obtido em termos de um átomo de fósforo deve ser de 22 ppm em massa. Além disso, 400 partes em massa de bis-(β -hidroxietil)tereftalato foram carregados no primeiro tanque de reação de esterificação e foram submetidos sob uma atmosfera de nitrogênio. A pasta preparada no tanque de preparação de pasta foi continuamente carregado em uma taxa de 135 partes em massa/h no tanque de reação com sua temperatura e pressão mantida em 262°C a 96 kPaG (a seguir, o símbolo "G" representa uma pressão relativa à pressão atmosférica), respectivamente de modo que um tempo de residência médio em termos do pré-polímero de poliéster deve ser de 4,5 horas. Uma reação de esterificação foi realizada enquanto a água produzida foi removida por destilação a partir da coluna de separação. O líquido de reação foi continuamente transferido ao segundo tanque de reação de esterificação.

No segundo tanque de reação de esterificação, uma reação de transesterificação foi realizada sob a temperatura de 260°C e uma pressão de 5 kPaG por um tempo de residência de 1,5 horas enquanto a solução de trióxido de diantimônio em etileno glicol (concentração: 1,8 % em massa em termos de um átomo de antimônio) foi continuamente adicionado a fim de que

uma concentração de antimônio no pré-polímero de poliéster a ser obtido em termos de um átomo de antimônio pode ser de 183 ppm em massa. O resultante foi continuamente transferido ao tanque de policondensação de reação de fusão do primeiro tipo de mistura perfeita através do tubo de transferência. No primeiro tanque de policondensação de reação de fusão, uma reação foi realizada em uma pressão no tanque de reação de policondensação de 2,0 kPaA (a seguir, o símbolo "A" representa uma pressão absoluta) e a temperatura no tanque de reação de policondensação de 278°C por um tempo de residência de 1,0 hora. O pré-polímero de poliéster resultante foi passado através do segundo tanque de policondensação de reação de fusão e o terceiro tanque de policondensação de reação de fusão. O pré-polímero foi continuamente retirado em uma forma de filamento a partir da abertura de extração de polímero da placa de matriz através da bomba de engrenagem corte em uma forma de filamento sob fluxo de água, desse modo 4.000 partes em massa de partículas de pré-polímero de poliéster A (diâmetro de partícula médio 1,2 mm) foram obtidos.

O pré-polímero de poliéster A desta maneira obtida teve uma viscosidade intrínseca de 0,247 dL/g e a concentração de grupo carboxila terminal de 55 equivalentes/ton.

(Exemplo de Produção de Pré-polímero de Poliéster)

<Produção de pré-polímero de poliéster B>

O pré-polímero de poliéster B foi produzido usando-se o mesmo aparelho de produção contínua de poliéster como aquele usado na produção de pré-polímero de poliéster A.

Primeiro, no tanque de preparação de pasta, pasta contendo ácido tereftálico e etileno glicol em uma razão molar de 1 : 1,5 foi preparado pela adição da solução de titanato de tetrabutila em etileno glicol (concentração: 0,075 % em massa em termos de um átomo de titânio) ao ácido tereftálico a fim de que uma concentração de titânio em um pré-

polímero de poliéster a ser obtido em termos de um átomo de titânio deve ser de 8 ppm em massa. Além disso, 400 partes em massa de bis-(β -hidroxietil)tereftalato foram carregados no primeiro tanque de reação de esterificação e foram submetidos sob uma atmosfera de nitrogênio. A pasta preparada no tanque de preparação de pasta foi continuamente carregada em uma taxa de 135 partes em massa/h no tanque de reação com sua temperatura e pressão mantida em 262°C e 96 kPaG, respectivamente de modo que um tempo de residência médio em termos do pré-polímero de poliéster pode ser 4,5 horas. Uma reação de esterificação foi realizada enquanto a água produzida foi removida por destilação a partir da coluna de separação. o líquido de reação foi continuamente transferido ao segundo tanque de reação de esterificação.

No segundo tanque de esterificação, uma reação foi realizada sob uma temperatura de 260°C e uma pressão de 5 kPaG para um tempo de residência de 1,5 horas. O resultante foi continuamente transferido ao tanque de policondensação de reação de fusão do primeiro tipo de mistura perfeita através do tubo de transferência.

No primeiro tanque de policondensação de reação de fusão, uma reação foi realizada em uma pressão no tanque de reação de policondensação de 2,5 kPaA e a temperatura no tanque de reação de policondensação de 273°C para um tempo de residência de 1,0 hora enquanto a solução de acetato de magnésio tetraidratado em etileno glicol (concentração: 0,040 % em massa em termos de um átomo de magnésio) e a solução de fosfato de ácido etílico em etileno glicol (concentração: 0,030 % em massa em termos de um átomo de fósforo) foram continuamente adicionados à fase líquida de reação a fim de que uma concentração de magnésio no pré-polímero de poliéster a ser obtido em termos de um átomo metálico de magnésio possa ser de 8 ppm em massa e uma concentração de fósforo no pré-polímero de poliéster a ser obtido em termos de um átomo de

fósforo possa ser de 8 ppm em massa. O produto de reação foi continuamente transferido ao segundo tanque de policondensação de reação de fusão. No segundo tanque e policondensação de reação de fusão, a policondensação de reação de fusão foi realizada em uma pressão de 2,0 kPaA e a temperatura de 275°C por um tempo de residência de 1,0 hora e o produto de reação foi continuamente transferido ao terceiro tanque de policondensação de reação de fusão através do tubo de transferência. No terceiro tanque de policondensação de reação de fusão, a policondensação de reação de fusão foi realizada em uma pressão de 2,0 kPaA e a temperatura de 275°C por um tempo de residência de 1,2 horas. O pré-polímero de poliéster resultante foi continuamente retirado em uma forma de filamento da abertura de extração da placa de matriz através da bomba de engrenagens e corte em uma forma de filamento sob fluxo de água, desse modo 4.000 partes em massa de partículas de pré-polímero de poliéster B (diâmetro de partícula médio 1,2 mm) foram obtidos.

O pré-polímero de poliéster B desta maneira obtida teve uma viscosidade intrínseca de 0,373 dL/g e a concentração de grupo carboxila terminal de 31 equivalentes/ton.

(Exemplo 1)

30 g de partículas de pré-polímero de poliéster A obtido no exemplo de produção de pré-polímero de poliéster descrito acima quando dispersado em um barril inoxidável tendo uma face inferior retangular medindo 130 mm por 170 mm e uma profundidade de 30 mm. O barril foi colocado em um forno inerte contendo um gás tendo uma temperatura de 180°C (tipo IPHH-201 M fabricado por Tabai Espec Corp.), e as partículas foram submetidas a um tratamento de cristalização a 180°C por 1 hora em uma corrente de nitrogênio em uma taxa de fluxo de 50 NL/minuto e uma temperatura de 180°C em um forno inerte. Aqui, o símbolo "NL" representa um volume (L) a 0°C e 1 pressão atmosférica.

Pré-polímero de poliéster A após o tratamento de cristalização teve uma viscosidade intrínseca de 0,250 dL/g. O pré-polímero foi tratado com calor em um aparelho de tratamento de calor feito de vidro mostrado na Fig. 9. No aparelho de tratamento de calor mostrado na Fig. 9, uma amostra é isolada dentro de um tubo de tratamento de calor (1) feito de vidro e tem uma porção de carregamento de amostra com um diâmetro interno de 45 mm. O nitrogênio aquecido por óleo carregado em um banho de óleo (5) é introduzido dentro de um tubo de tratamento de calor (1) por intermédio de um medidor de fluxo (2), um tubo de introdução de nitrogênio (3), e um tubo de pré-aquecimento de nitrogênio (4). O nitrogênio introduzido é dispersado por uma placa de dispersão (6) em uma porção inferior do tubo de tratamento de calor (1), e é retornada em um fluxo ascendente tendo uma velocidade linear substancialmente uniforme no tubo de tratamento de calor (1) para passar através de uma camada de amostra (7).

Nitrogênio que passou através de camada de amostra (7) é submetido a exaustão de uma porta de purgação de gás (9) para fora do tubo de tratamento de calor (1) por intermédio de um filtro (8) na porção superior do tubo de tratamento de calor (1). O tubo de tratamento de calor (1) tem uma ramificação (10), e a amostra pode ser carregado ou coletada a partir de uma porção inicial (tipicamente fechada com um tampão de vidro) na porção superior da ramificação. Em adição, a temperatura da amostra no tubo de tratamento de calor (1) pode ser medida com uma escala de temperatura (12) fornecido com uma termoligação (11). Visto que a temperatura no tubo de tratamento de calor (1) foi mais baixa do que a temperatura do óleo em banho de óleo por 2°C na faixa de temperatura e velocidade linear superficial deste exemplo, a temperatura do banho de óleo foi ajustado ser mais alta do que uma temperatura de policondensação em fase sólida alvo por 2°C.

30 g de partículas de pré-polímero de poliéster A após o tratamento de cristalização foi carregado dentro do tubo de tratamento de

calor (1) a partir da porção de abertura da ramificação (10), e o ar no tubo foi substituído por nitrogênio circulando no tubo. Após o que, a taxa de fluxo de nitrogênio no tubo de tratamento de calor (1) foi ajustada com o medidor de fluxo (2) de modo que a velocidade linear superficial de nitrogênio (o termo "velocidade linear superficial " como usado neste refere-se a uma velocidade linear superficial na porção correspondente a um diâmetro interno de 45 mm (o mesmo mantém-se fiel pela seguinte descrição)) deve ser 0,30 m/segundo a 200°C. Então, o aparelho de tratamento de calor foi mergulhado no primeiro banho de óleo (5) ajustado a 202°C. O ponto de tempo é definido como o ponto de partida de policondensação em fase sólida de primeiro estágio a 200°C. 4 horas após o que, a amostra para medição de viscosidade intrínseca foi coletada a partir da porção de abertura da ramificação (10). Após a coleta da amostra, a taxa de fluxo de nitrogênio foi mudada de modo que a velocidade linear superficial de nitrogênio deve ser 1,0 m/segundo a 235°C, e o aparelho de tratamento de calor foi transferido para o segundo banho de óleo (5) ajustado a 237°C. O ponto de tempo é definido como o ponto de partida etapa de aumento da temperatura a 235°C. 10 minutos após o que, a amostra para medição de viscosidade intrínseca foi coletada a partir da porção de abertura da ramificação (10). Após a coleta da amostra, a taxa de fluxo de nitrogênio foi mudada de modo que a velocidade linear superficial de nitrogênio deve ser 0,30 m/segundo a 230°C, e o aparelho de tratamento de calor foi transferido para o banho de óleo (5) ajustado a 232°C. O ponto de tempo foi definido como o ponto de partida de policondensação em fase sólida de segundo estágio a 230°C. A amostra para medição de viscosidade intrínseca foi coletada em um ponto de tempo a cada 12 horas, 24 horas, e 36 horas após o ponto de partida de policondensação em fase sólida de segundo estágio, e esta viscosidade intrínseca foi medida a cada ponto de tempo. Tabela 1 mostra as condições para o tratamento de calor e os resultados das medições. Na tabela, por exemplo, um período de tempo para a viscosidade

intrínseca (IV) para atingir 0,747 dL/g (tempo para atingir IV = 0,747) foi determinado por: conectar os dados próximos IV = 0,747 na etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio com uma coordenada ortogonal de linha reta; definindo um tempo de tratamento de calor em IV = 0,747 como um tempo de etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio; e adição de um tempo de etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio e um tempo de etapa de aumento de temperatura para o tempo de etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio. Deve ser observado que um tempo de etapa de cristalização não foi incluído.

10 (Exemplo 2)

O mesmo processo como aquele do Exemplo 1 foi realizado exceto que: a temperatura para a policondensação em fase sólida de primeiro estágio no Exemplo 1 foi ajustada a 210°C ajustando-se a temperatura do primeiro banho de óleo a 212°C; e um tempo para a policondensação em fase sólida no Exemplo 1 foi mudada para 2 horas. A Tabela 1 mostram os resultados.

(Exemplo 3)

O mesmo processo como aquele do Exemplo 2 foi realizado exceto que um tempo para a policondensação em fase sólida de primeiro estágio no Exemplo 2 foi mudada a 4 horas. A tabela 1 mostra os resultados.

(Exemplo comparativo 1)

Após o carregamento da amostra no Exemplo 2, a operação de policondensação em fase sólida de primeiro estágio foi completamente omitido, e a etapa de aumento de temperatura e a policondensação em fase sólida de segundo estágio foram, cada um, realizados na mesma maneira como no Exemplo 2. A tabela 1 mostra os resultados.

(Exemplo comparativo 2)

O mesmo processo como aquele do Exemplo 2 foi realizado exceto que a temperatura para a policondensação em fase sólida de primeiro

estágio no Exemplo 2 foi mudada a 220°C ajustando-se a temperatura do primeiro banho de óleo a 222°C. A tabela 1 mostra os resultados.

(Exemplo comparativo 3)

O mesmo processo como aquele do Exemplo 2 foi realizado exceto os pontos seguintes: no Exemplo 2, após a policondensação em fase sólida de primeiro estágio, a taxa de fluxo de nitrogênio foi subsequentemente mudada em uma estado onde o aparelho de tratamento de calor foi mergulhado no primeiro banho de óleo (5) de modo que a velocidade linear superficial de nitrogênio deve ser 1,0 m/segundo a 220°C, a temperatura do óleo em banho de óleo (5) foi continuamente aumentada a partir de 212°C a 232°C durante 120 minutos, e, após 120 minutos terem passado, a amostra para medição de viscosidade intrínseca foi coletada a partir da porção de abertura da ramificação (10), a taxa de fluxo de nitrogênio foi subsequentemente mudada em uma estado onde o aparelho de tratamento de calor foi mergulhado no primeiro banho de óleo (5) de modo que a velocidade linear superficial de nitrogênio deve ser 0,30 m/segundo a 230°C, e o ponto de tempo foi definido como o ponto de partida da policondensação em fase sólida de segundo estágio a 230°C. A tabela 1 mostra os resultados.

[Tabela 1]

	Etapa de Policondensação em fase sólida de primeiro estágio				Etapa de aumento de temperatura				Etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio				Tempo para atingir IV =	Tempo para atingir IV =	Tempo para atingir IV =
	T1 °C	Período de reação Horas	IV dL/g	Δ IV dL/g	Th °C	Período de residência Minutos	IV dL/g	Δ IV dL/g	T2 °C	Após 12 horas IV dL/g	Após 24 horas IV dL/g	Após 36 horas IV dL/g	0,747 Δ IV=0,500 horas	0,777 Δ IV=0,530 horas	0,797 Δ IV=0,550 horas
Exemplo 1	200	4	0,314	0,064	235	10	0,338	0,024	230	0,763	0,959	-	15,7	17,0	18,2
Exemplo 2	210	2	0,309	0,059	235	10	0,327	0,018	230	0,778	0,971	1,052	13,3	14,1	15,3
Exemplo 3	210	4	0,348	0,098	235	10	0,372	0,024	230	0,833	0,989	1,090	13,9	14,7	15,2
Exemplo comparativo 1	-	0	---	---	235	10	0,273	---	230	0,675	0,866	0,929	16,7	18,6	19,8
Exemplo comparativo 2	220	2	0,362	0,112	235	10	0,375	0,013	230	0,719	0,845	0,905	16,8	19,7	21,6
Exemplo comparativo 3	210	2	0,309	0,059	210-230	120	0,420	0,111	230	0,695	0,887	0,920	19,3	21,1	22,4

(Exemplo 4)

O mesmo processo como aquele do Exemplo 2 foi realizado exceto que: Pré-polímero de poliéster A no Exemplo 2 foi substituído com Pré-polímero de poliéster B; e o tempo a qual a amostra foi coletada na etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio foi mudada para um ponto de tempo a cada 8 horas, 16 horas, e 32 horas após o ponto de partida da etapa. Pré-polímero de poliéster B após o tratamento de cristalização teve uma viscosidade intrínseca IV de 0,380 dL/g. Tabela 2 mostra os resultados.

(Exemplo 5)

O mesmo processo como aquele do Exemplo 4 foi realizado exceto que, no Exemplo 4, após a policondensação em fase sólida de primeiro estágio, a etapa de aumento de temperatura a 235°C foi omitida, e a policondensação em fase sólida de segundo estágio a 230°C foi imediatamente realizado. A Tabela 2 mostra os resultados.

(Exemplo 6)

O mesmo processo como aquele do Exemplo 4 foi realizado exceto os pontos seguintes: no Exemplo 4, após a policondensação em fase sólida de primeiro estágio, a taxa de fluxo de nitrogênio foi subseqüentemente mudada em uma estado onde o aparelho de tratamento de calor foi mergulhado no primeiro banho de óleo (5) de modo que a velocidade linear superficial de nitrogênio deve ser 1,0 m/segundo a 220°C, a temperatura do óleo em banho de óleo (5) foi continuamente aumentada a partir de 212°C a 232°C durante 20 minutos, e, após 20 minutos terem passado, a amostra para medição de viscosidade intrínseca foi coletada a partir da porção de abertura da ramificação (10), a taxa de fluxo de nitrogênio foi subseqüentemente mudada em uma estado onde o aparelho de tratamento de calor foi mergulhado no primeiro banho de óleo (5) de modo que a velocidade linear superficial de nitrogênio deve ser 0,30 m/segundo a 230°C, e o ponto de tempo foi definido como o ponto de partida da policondensação em fase

sólida de segundo estágio a 230°C. A Tabela 2 mostra os resultados.

(Exemplo comparativo 4)

O mesmo processo como aquele do Exemplo 4 foi realizado exceto que, no Exemplo 4, após o carregamento da amostra, a policondensação em fase sólida de primeiro estágio e a etapa de aumento de temperatura a 235°C foram omitidas, e a policondensação em fase sólida de segundo estágio a 230°C foi imediatamente realizada. A Tabela 2 mostra os resultados.

[Tabela 2]

	Etapa de Policondensação em fase sólida de primeiro estágio				Etapa de aumento de temperatura				Etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio				Tempo para atingir IV = Δ IV=0,500 horas	Tempo para atingir IV = Δ IV=0,530 horas
	T1 °C	Período de reação horas	IV dL/g	Δ IV dL/g	Th °C	Período de residência minutos	IV dL/g	Δ IV dL/g	T2 °C	Após 8 horas IV dL/g	Após 16 horas IV dL/g	Após 32 horas IV dL/g		
Exemplo 4	210	2	0,448	0,068	235	10	0,483	0,035	230	0,875	1,035	---	10,1	11,6
Exemplo 5	210	2	0,448	0,068	---	0	---	0,000	230	0,830	0,982	---	12,3	13,8
Exemplo 6	210	2	0,448	0,068	210-230	30	0,495	0,047	230	0,848	0,967	---	12,2	14,2
Exemplo comparativo 4	---	0	---	---	---	0	---	---	230	0,809	0,899	1,021	13,7	16,5

Em cada um dos exemplos e dos exemplos comparativos, foi capaz de extrair uma amostra após o tratamento de calor fora do tubo de tratamento de calor (1) com facilidade, e nenhuma fusão de partículas de amostra foi observada.

- 5 No Exemplo comparativo 1, somente uma etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio a uma temperatura alta é a etapa de policondensação em fase sólida, de modo que uma taxa de policondensação em fase sólida seja pequena. No Exemplo comparativo 2, uma diferença na temperatura de policondensação em fase sólida entre a etapa
- 10 de Policondensação em fase sólida de primeiro estágio e a etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio é menor que 15°C, de modo que uma taxa de policondensação em fase sólida seja pequena. No Exemplo comparativo 3, a diferença entre uma viscosidade intrínseca na finalização da etapa de Policondensação em fase sólida de primeiro estágio e
- 15 uma viscosidade intrínseca na iniciação da etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio é 0,10 dL/g ou mais, de modo que uma taxa de policondensação em fase sólida seja pequena. No Exemplo comparativo 4, somente uma etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio a uma temperatura alta é realizada, de modo que uma taxa de policondensação
- 20 em fase sólida seja pequena.

(Exemplo de produção de pré-polímero PET)

<Produção de Pré-polímero A PET>

- Um aparelho de produção contínua de pré-polímero PET foi usado, o qual incluiu: um tanque de preparação de pasta tendo uma máquina
- 25 de agitação, um tubo de carregamento de etileno glicol, e um tubo de carregamento de ácido tereftálico; cada um dos tubos para a transferência de pasta e um produto de reação de esterificação para cada um dos tanques de reação de esterificação; o primeiro tanque de reação de esterificação e um tanque de reação de esterificação de segunda de tipo de mistura perfeita cada

um tendo uma máquina de agitação, uma coluna de separação, uma abertura de recebimento de material bruto, um tubo de carregamento de catalisador, e um tubo de transferência de produto de reação; um tubo para transferir um produto de reação de esterificação (oligômero) a um tanque de reação de policondensação por fusão; um tanque de reação de policondensação por fusão de primeiro tipo de misturas perfeitas tendo uma máquina de agitação, uma coluna de separação, uma abertura de recebimento de oligômero, e um tubo de carregamento de catalisador; segundo tipo de fluxo de tampão e terceiro tanque de reação de policondensação por fusão cada um tendo uma máquina de agitação, uma coluna de separação, uma abertura de recebimento de polímero, e uma abertura de extração de polímero; e um dispositivo de granulação para retirar um pré-polímero em uma forma de filamento a partir da abertura de extração fora da placa de matriz através de uma bomba de engrenagem e cortando o polímero em uma forma de filamento sob esfriamento com água (usando um Pelletizer (P-USG 100) fabricado por Rieter Automatic GmbH como um cortador de filamento).

Primeiro, no tanque de preparação de pasta, pasta contendo ácido tereftálico e etileno glicol em uma razão molar de 1 : 1,5 foi preparada para adicionar uma solução de ácido ortofosfórico em etileno glicol (concentração: massa de 0,50 % em termos de um átomo fosforoso) ao ácido tereftálico de modo que uma concentração fosforosa em um pré-polímero PET a ser obtida em termos de um átomo fosforoso deve ser 22 ppm de massa. Em adição, 400 partes por massa de bis-(β -hidroxietil) tereftalato foram carregadas dentro do primeiro tanque de reação de esterificação, e foram fundidas sob uma atmosfera de nitrogênio. A pasta preparada no tanque de preparação da pasta foi continuamente mudado em uma taxa de 135 partes por massa/h dentro do tanque de reação com estas temperaturas e a pressão mantida em 262°C e 96 kPaG (a seguir, o símbolo "G" representa uma pressão relativa à pressão atmosférica), respectivamente de modo que um

tempo de residência médio em termos do Pré-polímero PET deve ser 4,5 horas. Uma reação de esterificação foi realizada enquanto a água produzida foi removida por destilação da coluna de separação. O líquido de reação foi continuamente transferido ao segundo tanque de reação de esterificação.

5 No segundo tanque de reação de esterificação, uma reação de esterificação foi realizada sob uma temperatura de 260°C e uma pressão de 5 kPaG por um tempo de residência de 1,5 horas enquanto uma solução de trióxido de diantimônio em etileno glicol (concentração: massa de 1,8 % em termos de um átomo antimônio) foi continuamente adicionado de modo que
10 uma concentração antimônio no Pré-polímero PET a ser obtida em termos de um átomo antimônio deve ser 183 ppm de massa. O resultante foi continuamente transferido ao primeiro tanque de reação de policondensação por fusão de tipo de misturas perfeitas através do tubo de transferência. No primeiro tanque de reação de policondensação por fusão, uma reação foi
15 realizada em uma pressão no

 tanque de reação de policondensação de 2,5 kPaA (a seguir, o símbolo "A" representa uma pressão absoluta) e uma temperatura no tanque de reação de policondensação de 273°C por um tempo de residência de 1,0 hora. O Pré-polímero PET resultante foi passado através do segundo tanque
20 de reação de policondensação por fusão e o terceiro tanque de reação de policondensação por fusão. O pré-polímero foi continuamente retirado em uma forma de filamento a partir da abertura de extração de polímero fora da placa de matriz através de uma bomba de engrenagem e corte em uma forma de filamento sob esfriamento por água, pelo qual 4.000 partes por massa de
25 partículas de Pré-polímero PET A (diâmetro de partícula médio 1,2 mm) foram obtidos.

 Pré-polímero PET A deste modo obtido teve uma viscosidade intrínseca de 0,247 dL/g e uma concentração de grupo carboxila terminal de 55 equivalente/ton.

<Produção de Pré-polímero PET B>

Pré-polímero PET B foi produzido pelo uso do mesmo Pré-polímero PET aparelho de produção contínua como o que usado na produção de Pré-polímero PET A.

5 Primeiro, no tanque de preparação da pasta, pasta contendo ácido tereftálico e etileno glicol em uma razão molar de 1 : 1,5 foi preparada para adicionar uma solução de titanato de tetrabutila em etileno glicol (concentração: massa de 0,075 % em termos de um átomo de titânio) ao ácido tereftálico de modo que uma concentração de titânio em um pré-polímero
10 PET a ser obtida em termos de um átomo de titânio deve ser 8 ppm de massa. Em adição, 400 partes por massa de bis-(β -hidroxietil) tereftalato foram carregados dentro do primeiro tanque de reação de esterificação, e foram fundidos sob uma atmosfera de nitrogênio. A pasta preparada no tanque de preparação da pasta foi continuamente mudada em uma taxa de 135 partes por
15 massa/h dentro do tanque de reação com estas temperaturas e a pressão mantida em 262°C e 96 kPaG, respectivamente de modo que um tempo de residência médio em termos do pré-polímero de poliéster deve ser 4,5 horas. Uma reação de esterificação foi realizada enquanto a água produzida foi removida por destilação da coluna de separação. O líquido de reação foi
20 continuamente transferido ao segundo tanque de reação de esterificação.

No segundo tanque de reação de esterificação, uma reação foi realizada sob uma temperatura de 260°C e uma pressão de 5 kPaG por um tempo de residência de 1,5 horas. O produto de reação foi continuamente transferido ao primeiro tanque de reação de policondensação por fusão de tipo
25 de misturas perfeitas através do tubo de transferência.

No primeiro tanque de reação de policondensação por fusão, uma reação foi realizada em uma pressão no tanque de reação de policondensação de 4,5 kPaA e uma temperatura no tanque de reação de policondensação de 271°C por um tempo de residência de 1,0 hora enquanto

uma solução de acetato de magnésio tetraidratado em etileno glicol (concentração: massa de 0,040 % em termos de um átomo de magnésio)) e uma solução de fosfato de ácido etílico em etileno glicol (concentração: massa de 0,030 % em termos de um átomo fosforoso) foram continuamente adicionados a fase de líquida de reação de modo que uma concentração de magnésio no PET a ser obtida em termos de um átomo de metal de magnésio deve ser 8 ppm de massa e uma concentração fosforosa no PET a ser obtida em termos de um átomo fosforoso deve ser 8 ppm de massa. O produto de reação foi continuamente transferido ao segundo tanque de reação de policondensação por fusão. No segundo tanque de reação de policondensação por fusão, uma reação de policondensação por fusão foi realizada em uma pressão de 3,5 kPaA e uma temperatura de 274°C por um tempo de residência de 1,0 hora, e o produto de reação foi continuamente transferido ao terceiro tanque de reação de policondensação por fusão através do tubo de transferência.

No terceiro tanque de reação de policondensação por fusão, uma reação de policondensação por fusão foi realizada em uma pressão de 3,5 kPaA e uma temperatura de 275°C por um tempo de residência de 1,2 horas. O Pré-polímero PET resultante foi continuamente retirado em uma forma de filamento a partir da abertura de extração fora da placa de matriz através de uma bomba de engrenagem e corte em uma forma de filamento sob esfriamento por água, pelo qual 4.000 partes por massa de partículas de Pré-polímero PET B (diâmetro de partícula médio 1,2 mm) foram obtidos.

Pré-polímero PET B deste modo obtido teve uma viscosidade intrínseca de 0,308 dL/g e uma concentração de grupo carboxila terminal de 35 equivalente/ton.

<Etapa de cristalização>

30 g de partículas de Pré-polímero PET A obtidos no exemplo de produção acima descrito quando dispersado em um barril inoxidável tendo

uma face inferior retangular medindo 130 mm por 170 mm e uma profundidade de 30 mm. O barril foi colocado em um forno inerte contendo um gás tendo uma temperatura de 180°C (tipo IPHH-201 M fabricado por Tabai Espec Corp.), e as partículas foram submetidas a um tratamento de
5 cristalização a 180°C por 1 hora em uma corrente de nitrogênio em uma taxa de fluxo de 50 NL/minuto e uma temperatura de 180°C em um forno inerte. Aqui, o símbolo "NL" representa um volume (L) a 0°C e 1 pressão atmosférica.

A amostra de Pré-polímero PET A após o tratamento de
10 cristalização teve uma viscosidade intrínseca de 0,250 dL/g.

As partículas de Pré-polímero PET B foram similarmente submetidas a um tratamento de cristalização. O Pré-polímero PET B como uma amostra após o tratamento de cristalização teve uma viscosidade intrínseca IV de 0,321 dL/g.

15 (Exemplo 7)

As partículas de Pré-polímero PET A submetidas ao tratamento de cristalização acima foram tratadas com calor no aparelho de tratamento de calor feito de vidro mostrado na Fig. 9.

O aparelho de tratamento de calor é como descrito acima.

20 30 g das partículas de Pré-polímero PET A após o tratamento de cristalização foram carregados dentro do tubo de tratamento de calor (1) a partir da porção de abertura da ramificação (10), e o ar no tubo foi substituído por nitrogênio circulando no tubo. Após o que, a taxa de fluxo de nitrogênio no tubo de tratamento de calor (1) foi ajustada com o medidor de fluxo (2) de
25 modo que a velocidade linear superficial de nitrogênio (o termo "velocidade linear superficial" como usado neste refere-se a velocidade linear superficial na porção correspondente a um diâmetro interno de 45 mm (o mesmo mantém-se fiel pela seguinte descrição)) deve ser 0,30 m/segundo a 200°C. Então, o aparelho de tratamento de calor foi mergulhado no primeiro banho

de óleo (5) ajustado a 202°C. O ponto de tempo é definido como o ponto de partida de policondensação em fase sólida de primeiro estágio a 200°C. 4 horas após o que, a amostra para medição de viscosidade intrínseca foi coletada a partir da porção de abertura da ramificação (10). Após a coleta da amostra, a taxa de fluxo de nitrogênio foi mudada de modo que a velocidade linear superficial de nitrogênio deve ser 1,0 m/segundo a 235°C, e o aparelho de tratamento de calor foi transferido para o segundo banho de óleo (5) ajustado a 237°C. O ponto de tempo é definido como o ponto de partida etapa de aumento da temperatura a 235°C. 10 minutos após o que, a amostra para medição de viscosidade intrínseca foi coletada a partir da porção de abertura da ramificação (10).

Após a coleta da amostra, a taxa de fluxo de nitrogênio foi mudada de modo que a velocidade linear superficial de nitrogênio deve ser 0,30 m/segundo a 230°C, e o aparelho de tratamento de calor foi transferido para o banho de óleo (5) ajustado a 232°C. O ponto de tempo foi definido como o ponto de partida de policondensação em fase sólida de segundo estágio a 230°C. A amostra para medição de viscosidade intrínseca foi coletada em um ponto de tempo a cada 12 horas, 24 horas, e 36 horas após o ponto de partida da policondensação em fase sólida de segundo estágio. A viscosidade intrínseca da amostra por medições coletadas após cada uma da policondensação em fase sólida de primeiro estágio, a etapa de aumento de temperatura, e a policondensação em fase sólida de segundo estágio foi medida. A Tabela 3 mostra condições do tratamento de calor e os resultados das medições. Na tabela, o tempo para atingir a viscosidade intrínseca $IV = 0,90$ dL/g foi determinado por: conectar os dados próximos $IV = 0,90$ com uma coordenada ortogonal de linha reta; definindo um tempo de tratamento de calor a $IV = 0,90$ como um tempo de etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio; e adição do tempo de policondensação em fase sólida de primeiro estágio e um tempo de etapa de aumento de temperatura ao

tempo de etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio. O tempo de etapa de cristalização não foi incluído.

(Exemplo 8)

O mesmo processo como aquele do Exemplo 7 foi realizado exceto que: uma temperatura para a policondensação em fase sólida de primeiro estágio no Exemplo 7 foi ajustada a 210°C ajustando-se a temperatura do primeiro banho de óleo a 212°C; e um tempo para a policondensação em fase sólida no Exemplo 8 foi mudado para 2 horas. Tabela 3 mostra os resultados.

10 (Exemplo 9)

O mesmo processo como aquele do Exemplo 8 foi realizado exceto que um tempo para a policondensação em fase sólida de primeiro estágio no exemplo 8 foi mudado para 4 horas. A Tabela 3 mostra os resultados.

15 (Exemplo 10)

O mesmo processo como aquele do Exemplo 8 foi realizado exceto que um tempo para a policondensação em fase sólida de primeiro estágio no exemplo 8 foi mudado para 8 horas. A Tabela 3 mostra os resultados.

20 (Exemplo comparativo 5)

Após o carregamento das partículas de Pré-polímero PET A após o tratamento de cristalização no Exemplo 8, uma operação a policondensação em fase sólida de primeiro estágio foi completamente omitida, e a etapa de aumento de temperatura e a policondensação em fase sólida de segundo estágio foram, cada um, realizados na mesma maneira como no Exemplo 8. A Tabela 3 mostra os resultados.

(Exemplo comparativo 6)

O mesmo processo como aquele do Exemplo 8 foi realizado exceto que a temperatura para a policondensação em fase sólida de primeiro

estágio no exemplo 8 foi mudada a 220°C ajustando-se a temperatura do primeiro banho de óleo a 222°C. A Tabela 3 mostra os resultados.

(Exemplo 11)

O mesmo processo como aquele do Exemplo 8 foi realizado exceto que: as partículas de Pré-polímero PET A após o tratamento de cristalização no exemplo 8 foram substituídas pelas partículas de Pré-polímero PET B; e o tempo a qual a amostra foi coletada na etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio foi mudada para um ponto de tempo a cada 8 horas, 16 horas, e 32 horas após o ponto de partida da etapa. A Tabela 4 mostra os resultados. Na tabela, o tempo para atingir a viscosidade intrínseca $IV = 0,80$ dL/g foi determinado por: conectar os dados próximos $IV = 0,80$ com uma coordenada ortogonal de linha reta; definindo um tempo de tratamento de calor a $IV = 0,80$ como um tempo de etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio; e adição a policondensação em fase sólida de primeiro estágio tempo e um tempo de etapa de aumento de temperatura ao tempo de etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio. O tempo de etapa de cristalização não foi incluído.

(Exemplo 12)

O mesmo processo como aquele do Exemplo 11 foi realizado exceto que, no Exemplo 11, após a policondensação em fase sólida de primeiro estágio, a etapa de aumento de temperatura a 235°C foi omitida, e a policondensação em fase sólida de segundo estágio a 230°C foi imediatamente realizado. A Tabela 4 mostra os resultados.

(Exemplo comparativo 7)

O mesmo processo como aquele do Exemplo 12 foi realizado exceto que a temperatura para a policondensação em fase sólida de primeiro estágio no Exemplo 12 foi mudada a 220°C ajustando-se a temperatura do primeiro banho de óleo a 222°C. A Tabela 4 mostra os resultados.

(Exemplo comparativo 8)

O mesmo processo como aquele do Exemplo 11 foi realizado exceto que, no Exemplo 11, após o carregamento das partículas de Pré-polímero PET B após o tratamento de cristalização, a policondensação em fase sólida de primeiro estágio e a etapa de aumento de temperatura a 235°C foram omitidas, e a policondensação em fase sólida de segundo estágio a 230°C foi imediatamente realizado. A Tabela 4 mostra os resultados.

[Tabela 3]

	Etapa de Policondensação em fase sólida de primeiro estágio				Etapa de aumento de temperatura			Etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio				Tempo para atingir IV = 0,90 horas
	T1 °C	Período de reação horas	IV dL/g	Δ IV dL/g	Th °C	Período de residência minutos	IV dL/g	T2 °C	Após horas IV dL/g	Após horas IV dL/g	Após horas IV dL/g	
Exemplo 7	200	4	0,314	0,064	235	10	0,338	230	0,763	0,959	---	24,6
Exemplo 8	210	2	0,309	0,059	235	10	0,327	230	0,778	0,971	1,052	21,8
Exemplo 9	210	4	0,348	0,098	235	10	0,372	230	0,833	0,989	1,090	21,3
Exemplo 10	210	8	0,421	0,171	235	10	0,436	230	0,860	1,049	---	22,7
Exemplo comparativo 5	---	0	---	---	235	10	0,273	230	0,675	0,866	0,929	30,6
Exemplo comparativo 6	220	2	0,362	0,112	235	10	0,375	230	0,719	0,845	0,905	37,2

[Tabela4]

Tabela4]

	Etapa de Policondensação em fase sólida de primeiro estágio				Etapa de aumento de temperatura			Etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio				Tempo para atingir IV = 0,80 horas
	T1 °C	Período de reação horas	IV dL/g	□IV dL/g	Th °C	Período de residência minutos	IV dL/g	T2 °C	Após horas IV dL/g	8 Após horas IV dL/g	16 Após horas IV dL/g	
Exemplo 11	210	2	0,407	0,086	235	10	0,442	230	0,792	0,853	0,976	12,3
Exemplo 12	210	2	0,407	0,086	---	0	---	230	0,760	0,816	0,936	15,7
Exemplo comparativo 7	220	2	0,440	0,119	---	0	---	230	---	0,767	0,878	22,8
Exemplo comparativo 8	---	0	---	---	---	0	---	230	---	0,770	0,867	21,0

Em cada um dos exemplos e dos exemplos comparativos, foi capaz de extrair uma amostra após o tratamento de calor fora do tubo de tratamento de calor (1) com facilidade, e nenhuma fusão de partículas de amostra foi observada.

5 No Exemplo comparativo 5, somente uma etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio a uma temperatura alta é a etapa de policondensação em fase sólida, de modo que uma taxa de reação de policondensação em fase sólida seja pequena.

10 Em cada um dos Exemplos Comparativos 6 e 7, uma diferença na temperatura de policondensação em fase sólida entre a etapa de Policondensação em fase sólida de primeiro estágio e a etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio é menor que 15°C, de modo que uma taxa de reação de policondensação em fase sólida seja pequena. No Exemplo comparativo 8, somente uma etapa de Policondensação
15 em fase sólida de segundo estágio a uma temperatura alta é realizada, de modo que uma taxa de reação de policondensação em fase sólida seja pequena.

(Exemplo 13)

<Produção de Pré-polímero PET C>

20 Pré-polímero PET C foi produzido com o aparelho de produção contínuo de Pré-polímero PET usado na Produção de Pré-polímero PET A descrito acima por: submeter um ácido dicarboxílico e um diol para uma reação de esterificação; submeter adicionalmente o resultante a uma reação de policondensação por fusão; reter o Pré-polímero PET resultante em
25 um estado fundido em uma forma de filamento fora da placa de matriz; e cortando o pré-polímero. Um método para a produção é especificamente descrito abaixo.

No tanque de preparação da pasta, a pasta contendo ácido tereftálico e etileno glicol em uma razão molar de 1 : 1,5 e contendo titanato

de tetra-n-butila em uma quantidade em termos de um átomo de titânio de 4 ppm de massa com respeito a PET a ser obtido foi preparado. Em adição, 400 partes por massa de bis-(β -hidroxietil) tereftalato foram carregado dentro do primeiro tanque de reação de esterificação, e foram fundidas sob uma atmosfera de nitrogênio. A pasta preparada no tanque de preparação da pasta foi continuamente mudada em uma taxa de 135 partes por massa/h dentro do tanque de reação com estas temperaturas e a pressão mantida a 262°C e 96 kPaG (a seguir, o símbolo "G" representa uma pressão relativa à pressão atmosférica), respectivamente de modo que uma tempo de residência médio em termos do pré-polímero de poliéster deve ser 4,5 horas. Uma reação de esterificação foi realizada enquanto a água produzida foi removida da coluna de separação por destilação. O líquido de reação foi continuamente transferido ao segundo tanque de reação de esterificação.

No segundo tanque de reação de esterificação, uma reação de esterificação foi realizada sob uma temperatura de 260°C e uma pressão de 5 kPaG por um tempo de residência de 1,5 horas. O resultante foi continuamente transferido ao primeiro tanque de reação de policondensação por fusão de tipo de misturas perfeitas através do tubo de transferência.

No primeiro tanque de reação de policondensação por fusão, uma reação foi realizada sob uma temperatura de 270°C e uma pressão de 4,0 kPaA (o símbolo "A" representa uma pressão absoluta) por um tempo de residência de 1,0 hora, e o resultante foi continuamente transferido do segundo tanque de reação de policondensação por fusão através do tubo de transferência. No segundo tanque de reação de policondensação por fusão, uma reação de policondensação por fusão foi realizada sob uma temperatura de 270°C e uma pressão de 4,0 kPaA por um tempo de residência de 1,0 hora, e o resultante foi transferido ao terceiro tanque de reação de policondensação por fusão através do tubo de transferência. No terceiro tanque de reação de policondensação por fusão, uma reação de policondensação por fusão foi

realizada sob uma temperatura de 270°C e uma pressão de 4,0 kPaA por um tempo de residência de 1,2 horas.

O Pré-polímero PET fundido deste modo obtido foi introduzido a uma cabeça de matriz como foi através de uma bomba de engrenagem e o tubo de extração e foi retirado em uma forma de filamento fora de um orifício de matriz. Após ser esfriado com água, o pré-polímero foi granulado com um Pelletizer (P-USG 100) fabricado por Rieter Automatic GmbH. Um método de corte de filamento foi adotado como um método pelas granulações; especialmente, partículas de Pré-polímero PET C foram obtidos por: transportar o pré-polímero PET na forma de filamento em uma direção cortada junto com água enquanto colocando o pré-polímero em contato com água para esfriar o pré-polímero; absorvendo o pré-polímero pela formação de sanduíche do pré-polímero entre um par de rolos de absorção colocados em frente de um cortador tendo dentes fixos e dentes rotativos; fornecendo o pré-polímero ao cortador; e cortando-se o pré-polímero com o cortador.

Aqui, o Pré-polímero PET fundido foi ejetado em uma quantidade de 60 kg/h, e teve uma temperatura de 270°C. o pré-polímero foi ejetado em uma forma de filamento a partir de uma placa de matriz perfurada com quatro furos de matriz circular de 3-mm ϕ em uma direção descendente em um ângulo de 45° relativo a uma direção horizontal como uma direção ejetada.

A forma de filamento de Pré-polímero PET foi colocado em uma zona de esfriamento de um cortador de filamento através de uma distância de esfriamento de ar de 100 mm ou mais, transportado enquanto esfriado com água a 50°C, absorvidos com os rolos de absorção, e fornecido ao cortador. O filamento foi absorvido em uma taxa de 3,00 m/segundo, uma razão entre um número de revoluções de cada um dos rolos de absorção e o número de revoluções de cada um dos dentes rotativos do cortador foi ajustado, e o filamento foi granulado de modo que cada uma das partículas

deve ter um comprimento em uma direção de absorção de 1,0 mm.

Como um resultado, as partículas de Pré-polímero PET C cada uma tendo uma forma de cilindro elíptico e próxima a uma forma obtida pela ligação de colunas semicirculares para ambos terminais de um paralelepípedo retangular substancial tendo um comprimento de 1,0 mm, uma largura de 1,3 mm, e um espessura de 0,9 mm foram obtidos. As partículas tiveram uma viscosidade intrínseca de 0,290 dL/g, uma concentração de grupo carboxila terminal de 22 equivalente/ton, e uma quantidade de copolimerização de dietileno glicol de 2,0 % em mol, e tendo uma massa média de 1,5 mg/partícula. A seguir, as partículas de Pré-polímero PET C são referidas como "Pré-polímero C".

<Tratamento de calor>

<Etapa de cristalização>

30 g de Pré-polímero C descrito acima quando dispersado em um barril inoxidável tendo uma face inferior retangular medindo 130 mm por 170 mm e uma profundidade de 30 mm. O barril foi colocado em um forno inerte contendo um gás tendo uma temperatura de 180°C (tipo IPHH-201 M fabricado por Tabai Espec Corp.), e o pré-polímero foi submetido a um tratamento de cristalização a $T_x = 180^\circ\text{C}$ por 1 hora em uma corrente de nitrogênio em uma taxa de fluxo de 50 NL/minuto e uma temperatura de 180°C em um forno inerte. Aqui, o símbolo "NL" representa um volume (L) a 0°C e 1 pressão atmosférica. A amostra após o tratamento de cristalização teve uma viscosidade intrínseca de 0,290 dL/g e uma cristalinidade de massa a 53 %.

<Aparelho de tratamento de calor>

A amostra acima obtida por submeter o Pré-polímero C ao tratamento de cristalização foi tratado com calor no aparelho de tratamento de calor feito de vidro mostrado na Fig. 9. O aparelho de tratamento de calor é como descrito acima.

<Etapa de Policondensação em fase sólida de primeiro estágio>

30 g de Pré-polímero C após o tratamento de cristalização descrito acima onde carregado dentro o tubo de tratamento de calor (1) a partir da porção de abertura da ramificação (10), e o ar no tubo foi substituído por nitrogênio circulando no tubo. Após o que, a taxa de fluxo de nitrogênio no tubo de tratamento de calor (1) foi ajustado com o medidor de fluxo de gás (2) de modo que a velocidade linear superficial de nitrogênio (o termo "velocidade linear superficial " como usado neste refere-se à velocidade linear superficial de uma camada de amostra (o mesmo mantém-se fiel pela seguinte descrição)) deve ser 0,30 m/segundo a 210°C. Então, o aparelho de tratamento de calor foi mergulhado no primeiro banho de óleo (5) contendo óleo com estas temperaturas ajustado a 212°C. O ponto de tempo é definido como o ponto de partida da etapa de Policondensação em fase sólida de primeiro estágio ($T_1 = 210^{\circ}\text{C}$). 2 horas após o que, a cerca de 0,3 g da amostra para medição de viscosidade intrínseca foi coletada a partir da porção de abertura da ramificação (10).

<Etapa de aumento de temperatura >

Após a coleta da amostra, a taxa de fluxo de nitrogênio foi mudada de modo que a velocidade linear superficial de nitrogênio deve ser 1,0 m/segundo a 235°C, e o aparelho de tratamento de calor foi transferido para o segundo banho de óleo (5) contendo óleo com estas temperaturas ajustado a 237°C. O ponto de tempo é definido como o ponto de partida etapa de aumento da temperatura ($T_2 = 235^{\circ}\text{C}$). Visto que levou 10 minutos para a temperatura da amostra atingir 235°C, um aumento de temperatura a partir de T_1 a ($T_1 + 15^{\circ}\text{C}$) foi realizada dentro de 10 minutos. 10 minutos após a iniciação da etapa de aumento de temperatura, a amostra para medição de viscosidade intrínseca foi coletada a partir da porção de abertura da ramificação (10).

<Etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio>

Após a coleta da amostra, a taxa de fluxo de nitrogênio foi mudada de modo que a velocidade linear superficial de nitrogênio deve ser 0,30 m/segundo a 230°C, e o aparelho de tratamento de calor foi transferido ao terceiro banho de óleo (5) contendo óleo com estas temperaturas ajustado a 232°C. O ponto de tempo foi definido como o ponto de partida da etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio ($T_3 = 230^\circ\text{C}$). A amostra para medição de viscosidade intrínseca foi coletada em um ponto de tempo a cada 8 horas, 16 horas, e 32 horas após o ponto de partida da etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio foi requerida.

A viscosidade intrínseca da amostra por medições coletadas após cada uma da etapa de Policondensação em fase sólida de primeiro estágio, a etapa de aumento de temperatura, e a etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio foi medida. Tabela 5 [V-A] mostra condições do tratamento de calor e os resultados das medições. Na tabela, o tempo para atingir a viscosidade intrínseca $IV = 0,80 \text{ dL/g}$ foi determinado por: conexão de dados em torno de $IV = 0,80$ com uma coordenada ortogonal de linha reta; determinando um tratamento de calor tempo a $IV = 0,80$ pela interpolação; definindo o tempo como um tempo de etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio; e adição a policondensação em fase sólida de primeiro estágio tempo e um tempo de etapa de aumento de temperatura ao tempo de etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio. O tempo de etapa de cristalização não foi incluído.

(Exemplo comparativo 9)

O mesmo processo como aquele do Exemplo 13 foi realizado exceto que na etapa de aumento de temperatura foi realizada no Exemplo 13. Tabela 5 [V-A] mostra os resultados.

No caso deste exemplo, a etapa de aumento de temperatura a

235°C não foi realizada, desse modo, o tempo para atingir $IV = 0,80 \text{ dL/g}$ foi mais longo do que no caso do Exemplo 13.

(Exemplo 14)

5 A pré-polímero foi produzido na mesma maneira como no <Produção de Pré-polímero PET C> do Exemplo 13 exceto que quantidade de ejeção do Pré-polímero PET fundido na <Produção de Pré-polímero PET C> do Exemplo 13 foi mudada para 100 kg/h.

10 Como um resultado, Pré-polímero Partículas PET C' cada um tendo um forma de cilindro elíptico e próxima a uma forma obtida pela ligação de colunas semicirculares para ambos terminais de um paralelepípedo retangular substancial tendo um comprimento de 1,0 mm, uma largura de 1,6 mm, e uma espessura de 1,2 mm foram obtidos. Partículas C' teve uma viscosidade intrínseca de 0,290 dL/g, uma concentração de grupo carboxila terminal de 22 equivalente/ton, e uma quantidade de copolimerização de dietileno glicol de 2,0 % em mol, e tendo uma massa média de 2,3 mg/partícula.

O mesmo tratamento como aquele <Tratamento de calor> do Exemplo 13 foi realizado exceto que Pré-polímero Partículas PET C' foram usados. Tabela 5 [V-A] mostra os resultados.

20 (Exemplo comparativo 10)

O mesmo processo como aquele do Exemplo 14 foi realizado exceto que na etapa de aumento de temperatura foi realizada no Exemplo 14. Tabela 5 [V-A] mostra os resultados.

25 No caso deste exemplo, a etapa de aumento de temperatura a 235°C não foi realizada, desse modo, o tempo para atingir $IV = 0,80 \text{ dL/g}$ foi mais longo do que no caso do Exemplo 14. Deve ser observado que o tempo para atingir $IV = 0,80 \text{ dL/g}$ foi estimado por: desenhando-se uma linha reta conectando os resultados das medições da viscosidade intrínseca a 16 horas e 32 horas após o ponto de partida da etapa de Policondensação em fase sólida

de segundo estágio; e extrapolando-se a linha a $IV = 0,80$.

(Exemplo comparativo 11)

O mesmo processo como aquele do Exemplo 13 foi realizado exceto que a temperatura para a etapa de aumento de temperatura no Exemplo 13 foi mudada a 220°C . Tabela 5 [V-A] mostra os resultados.

No caso deste exemplo, a diferença de temperatura entre a etapa de Policondensação em fase sólida de primeiro estágio e a etapa de aumento de temperatura foi tão pequena quanto 10°C e em consequência não satisfaz (Eq. 1), desse modo, o tempo para atingir $IV = 0,80 \text{ dL/g}$ foi mais longo do que no caso do Exemplo 13.

(Exemplo comparativo 12)

O mesmo processo como aquele do Exemplo 13 foi realizado exceto que uma taxa de aumento de temperatura e o tempo para o aumento de temperatura na etapa de aumento de temperatura no Exemplo 13 foram ajustadas a $0,42^{\circ}\text{C/minuto}$ e 60 minutos, respectivamente. Tabela 5 [V-A] mostra os resultados.

No caso deste exemplo, o tempo para atingir 235°C excedeu 30 minutos, desse modo, o tempo para atingir $IV = 0,80 \text{ dL/g}$ foi mais longo do que no caso do Exemplo 13.

(Exemplo 15)

<Produção de Pré-polímero PET D>

As partículas de Pré-polímero PET foram obtidas na mesma maneira como no Exemplo 13 exceto os pontos seguintes: na <Produção de Pré-polímero PET C> do Exemplo 13, a pasta a ser preparada no tanque de preparação da pasta foi mudada para pasta contendo ácido tereftálico, ácido isoftálico, e etileno glicol em uma razão molar de $0,97 : 0,03 : 1,5$ e contendo titanato de tetra-n-butila em uma quantidade em termos de um átomo de titânio de 8 ppm de massa com respeito a PET a ser obtidos, a pressão no primeiro tanque de reação de policondensação por fusão foi mudada a 3,8

kPaA, a temperatura e a pressão em cada um do segundo e terceiro tanque de reação de policondensação por fusão foram mudados a 275°C e 3,8 kPaA, respectivamente, a placa de matriz foi mudada para um tendo dez orifícios de matriz, e a quantidade de ejeção do poliéster fundido foi mudado a 78 kg/h.

5 Como um resultado, como partículas de Pré-polímero PET D cada uma tendo um forma de cilindro elíptico e próxima a uma forma obtida pela ligação de colunas semicirculares para ambos terminais de um paralelepípedo retangular substancial tendo um comprimento de 1,0 mm, uma largura de 1,0 mm, e uma espessura de 0,7 mm foram obtidos. As partículas tiveram uma viscosidade

10 intrínseca de 0,323 dL/g, uma concentração de grupo carboxila terminal de 26 equivalente/ton, e uma quantidade de copolimerização de ácido isoftálico e uma quantidade de copolimerização de dietileno glicol de 2,9 % em mol e 2,2 % em mol, respectivamente, e tendo uma massa média de 1,4 mg/partícula. A seguir, as partículas de Pré-polímero PET D são referidas como "Pré-polímero

15 D".

<Tratamento de calor>

A <tratamento de calor> foi realizado na mesma maneira como no Exemplo 13 exceto que: a amostra foi mudada para Pré-polímero D descrito acima; condições para a etapa de Policondensação em fase sólida de

20 primeiro estágio, a etapa de aumento de temperatura, e a etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio foram mudadas como mostrado na Tabela 5 [V-B]; e os pontos de tempo em que a amostra para medição de viscosidade intrínseca foi coletada na etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio foram mudados a pontos de tempo de 16

25 horas e 32 horas após o ponto de partida da etapa.

A amostra após o tratamento de cristalização teve uma viscosidade intrínseca de 0,331 dL/g. Tabela 5 [V-B] mostra condições do tratamento de calor e os resultados das medições.

(Exemplo comparativo 13)

O mesmo processo como aquele do Exemplo 15 foi realizado exceto que na etapa de aumento de temperatura foi realizada em Exemplo 15. Tabela 5 [V-B] mostra os resultados.

5 No caso deste exemplo , a etapa de aumento de temperatura a 225°C não foi realizada, desse modo, o tempo para atingir $IV = 0,80 \text{ dL/g}$ foi mais longo do que no caso do Exemplo 15.

(Exemplo 16)

O <tratamento de calor> foi realizado na mesma maneira como no Exemplo 15 exceto que: condições para o primeiro e etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio no Exemplo 15 foram mudadas como mostrado na Tabela 5 [V-C]; e o ponto de tempo em que a amostra para medição de viscosidade intrínseca foi coletada na etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio no Exemplo 15 foi mudada para o ponto de tempo de 24 horas após o ponto de partida da etapa. Tabela 5 [V-C] mostra os resultados.

15 Na tabela, o tempo para atingir a viscosidade intrínseca $IV = 0,70 \text{ dL/g}$ foi determinado por: dados conectados a 24 horas e dados imediatamente antes dos dados com uma coordenada ortogonal de linha reta; determinando um tratamento de calor tempo a $IV = 0,70$ pela interpolação; definindo o tempo como um tempo de etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio; e adição ao tempo de policondensação em fase sólida de primeiro estágio e um tempo de etapa de aumento de temperatura ao tempo de etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio. O tempo de etapa de cristalização não foi incluído.

25 (Exemplo comparativo 14)

O mesmo processo como aquele do Exemplo 16 foi realizado exceto que na etapa de aumento de temperatura foi realizada no Exemplo 16. Tabela 5 [V-C] mostra os resultados.

No caso deste exemplo , a etapa de aumento de temperatura a

235°C não foi realizada, desse modo, o tempo para atingir $IV = 0,70 \text{ dL/g}$ foi mais longo do que no caso do Exemplo 16.

(Exemplo 17)

5 O mesmo processo como aquele do Exemplo 16 foi realizado exceto que condições para a etapa de Policondensação em fase sólida de primeiro estágio no Exemplo 16 foram mudadas como mostrado na Tabela 5 [V-C]. Tabela 5 [V-C] mostra os resultados.

(Exemplo comparativo 15)

10 O mesmo processo como aquele do Exemplo 17 foi realizado exceto que na etapa de aumento de temperatura foi realizada no Exemplo 17. Tabela 5 [V-C] mostra os resultados.

No caso deste exemplo, a etapa de aumento de temperatura a 235°C não foi realizada, desse modo, o tempo para atingir $IV = 0,70 \text{ dL/g}$ foi mais longo do que no caso do Exemplo 17.

[Tabela 5]

[V-A]

V-A]		Massa de partículas de pré-polímero mg/partícula	Etapa de Policondensação em fase sólida de primeiro estágio			Etapa de aumento de temperatura		Etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio			Tempo para atingir IV = 0,80 horas		
			T1 °C	Período de reação horas	IV dL/g	T2 °C	Tempo para aumento de temperatura minutos	IV dL/g	T3 °C	Após 8 horas IV dL/g		Após 16 horas IV dL/g	Após 32 horas IV dL/g
Exemplo 13		1,5	210	2	0,380	235	10	0,392	230	0,708	0,817	0,942	16,9
Exemplo comparativo 9		1,5	210	2	0,380	---	---	---	230	0,600	0,694	0,816	31,9
Exemplo 14		2,3	210	2	0,352	235	10	0,360	230	0,657	0,765	0,879	20,8
Exemplo comparativo 10		2,3	210	2	0,352	---	---	---	230	0,557	0,637	0,762	38,9
Exemplo comparativo 11		1,5	210	2	0,380	220	10	0,384	230	0,610	0,701	0,822	26,9
Exemplo comparativo 12		1,5	210	2	0,380	235	60	0,419	230	0,652	0,737	0,850	24,1

[V-B]

	Massa de partículas de pré-polímero mg/partícula	Etapa de Policondensação em fase sólida de primeiro estágio				Etapa de aumento de temperatura			Etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio		Tempo para atingir IV = 0,80 horas
		T1 °C	Período de reação horas	IV dL/g	T2 °C	Tempo para aumento de temperatura minutos	IV dL/g	T3 °C	Após 16 horas IV dL/g	Após 32 horas IV dL/g	
Exemplo 15	1,4	200	4	0,390	225	10	0,403	220	0,781	0,904	22,6
Exemplo comparativo 13	1,4	200	4	0,390	---	---	---	220	0,696	0,806	35,1

[V-C]

	Massa de partículas de pré-polímero mg/partícula	Etapa de Policondensação em fase sólida de primeiro estágio			Etapa de aumento de temperatura			Etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio		Tempo para atingir IV = 0,70 Horas
		T1 °C	Período de reação horas	IV dL/g	T2 °C	Tempo para aumento de temperatura minutos	IV dL/g	T3 °C	Após 24 horas IV dL/g	
Exemplo 16	1,4	210	2	0,399	235	10	0,423	215	0,850	17,7
Exemplo comparativo 14	1,4	210	2	0,399	---	---	---	215	0,702	25,8
Exemplo 17	1,4	220	2	0,453	235	10	0,472	215	0,774	20,3
Exemplo comparativo 15	1,4	220	2	0,453	---	---	---	215	0,746	22,2

(Exemplo 18)

<Teste de fusão>

Para investigar a propriedade da fusão de Partículas PET após a tratamento de calor, Partículas PET após o desempenho da etapa de aumento de temperatura do Exemplo 13 (a seguir, referido como "Partículas C após Etapa de aumento de temperatura ") foram submetidas a um teste de fusão com um aparelho de teste de fusão mostrado na Fig. 10 no estado onde um carregamento foi aplicado à partículas.

A seguir, o aparelho de teste de fusão será descrito.

10 No aparelho de teste de fusão mostrado na Fig. 10, uma amostra é isolada dentro de um tubo de tratamento de calor (21) feito de vidro e tendo uma porção de carregamento de amostra com um diâmetro interno de 14 mm. O nitrogênio aquecido por óleo carregado em um banho de óleo (25) é introduzido dentro de um tubo de tratamento de calor (21) por intermédio do
15 medidor e fluxo de gás (22), um tubo de introdução de nitrogênio (23), e um tubo de pré-aquecimento de nitrogênio (24). O nitrogênio introduzido é dispersado por uma placa de dispersão (26) em uma porção inferior do tubo de tratamento de calor (21), e é retornada em um fluxo ascendente tendo uma
20 velocidade linear substancialmente uniforme no tubo de tratamento de calor (21) para passar através de uma camada de amostra (27). Nitrogênio que passou através de camada de amostra (27) é submetido a exaustão de uma porta de purgação de gás (29) para fora do tubo de tratamento de calor (21) por intermédio de um filtro (28) na porção superior do tubo de tratamento de calor (21). Aqui, foi confirmado que a temperatura da amostra no tubo de
25 tratamento de calor (21) foi igual à temperatura do óleo em banho de óleo carregando-se previamente uma outra amostra no tubo e medindo a temperatura de outra amostra com uma escala de temperatura fornecida como uma termoligação. Em adição, uma coluna de suporte oca inoxidável (31) pode ser montada na camada de amostra (27) através de uma gaze de metal

inoxidável (30). Em adição, uma base (33) em que um cone deve ser montado usando um pino (32) pode ser fixado à coluna de suporte (31) (a massa de coluna de suporte (31) é 80 g, e o total da massa do pino (32) e a base (33) é 42 g).

5 8 g de Partículas C após Etapa de aumento de temperatura como uma amostra foram carregadas dentro do tubo de tratamento de calor (21) e gaze de metal inoxidável (30) e a coluna de suporte (31) foram montadas no tubo. Após o que, o ar no tubo foi substituído por nitrogênio circulando no tubo. Após o que, a taxa de fluxo de nitrogênio no tubo de
10 tratamento de calor (21) foi ajustado com o medidor de fluxo de gás (22) de modo que a velocidade linear superficial de nitrogênio (o termo "velocidade linear superficial " como usado neste refere-se a velocidade linear superficial na porção de camada de amostra (o mesmo mantém-se fiel pela seguinte descrição)) deve ser 0,40 m/segundo a 230°C. Então, o aparelho de teste de
15 fusão foi imersa em banho de óleo (25) ajustado a 235°C. A temperatura de camada de amostra foi ajustada a 235°C para manter a imersão por 10 minutos. Após o que, a temperatura do óleo mudou no banho de óleo (25) foi reduzido a 230°C durante 10 minutos. O ponto de tempo é definido como o ponto de partida do teste de fusão a 230°C. Uma carga a ser aplicada à
20 camada da amostra (27) foi apenas uma carga correspondente a uma massa de coluna de suporte (30) (80 g de peso) por um período de tempo de 1 hora a partir do ponto de partida. 1 hora após o ponto de partida, o pino (32) e a base (33) foram ligados à coluna de suporte (30) de modo que a carga será aplicada à amostra deve ser 122 g de peso. 1,5 horas após o ponto de partida, um cone
25 foi montado na base (33) de modo que a carga deve ser 160 g de peso. Após o que, a carga foi aumentada a 196 g de peso, 231 g de peso, 265 g de peso, 298 g de peso, e 330 g de peso a cada 0,5 hora, e foi 1,039 g de peso por um período de tempo começando no ponto de tempo de 4,5 horas após o ponto de partida e finalizando em um ponto de tempo de 5 horas após o ponto de

partida. 5 horas após o ponto de partida, o aparelho de teste de fusão foi erguido a partir de banho de óleo, e foi deixado em repouso para esfriar por 10 minutos. Após o que, a circulação de nitrogênio foi interrompida, e o cone (incluindo a coluna de suporte, o pino, e a base) foi removido. A amostra foi extraída em uma peneira tendo uma abertura de 2,0 mm, e foi silenciosamente classificada, pelo qual uma razão de fusão (razão de massa da amostra na peneira) foi medida.

A razão de fusão foi de 0,4 % em massa. O resultado mostra que a amostra foi excelente na resistência na fusão a 230°C sob uma carga.

10

(Exemplo 19)

<Teste de fusão>

15

O mesmo processo como aquele do Exemplo 18 foi realizado exceto nos pontos seguintes: no Exemplo 18, a amostra foi mudada a Partículas PET após o desempenho da etapa de aumento de temperatura do Exemplo 16, a taxa de fluxo de nitrogênio foi ajustada com o medidor de fluxo (22) de modo que a velocidade linear superficial deve ser 0,40 m/segundo a 215°C, a temperatura pelo qual o banho de óleo (25) ajustado a 235°C foi reduzido durante 10 minutos foi mudado a 215°C, e o ponto de tempo foi definido como o ponto de partida de um teste de resistência de fusão a 215°C.

20

A razão de fusão foi de 11 % em massa.

(Exemplo 20)

25

Os aumentos na etapa de aumento de temperatura foram realizados na mesma maneira como no Exemplo 16 exceto que um tempo para a etapa de Policondensação em fase sólida de primeiro estágio foi mudada a 4 horas. O resultante de Partículas PET teve uma viscosidade intrínseca de 0,476 dL/g.

<Teste de fusão>

O mesmo processo como aquele do Exemplo 19 foi realizado

exceto que a amostra no Exemplo 19 foi mudada à Partículas PET acima tendo uma viscosidade intrínseca de 0,476 dL/g.

5 A razão de fusão foi de 0,3 % em massa. O resultado mostra que a amostra foi mais excelente na resistência da fusão do que na amostra usada no Exemplo 19.

(Exemplo 21)

Pré-polímero D descrito no Exemplo 15 foi submetido a um tal teste de tratamento de calor que o tratamento de calor do pré-polímero no estado sólido foi realizado continuamente. Que é, Pré-polímero D foi
10 continuamente fornecido a um tipo de misturas perfeitas tipo de leito fluidizado. O pré-polímero foi submetido a um primeiro estágio de tratamento de cristalização (Etapa de cristalização) sob uma atmosfera de ar tendo uma velocidade linear superficial de 3,2 m/segundo e uma temperatura de 120°C por um tempo de residência médio de 60 minutos, e foi continuamente
15 descarregada. A amostra resultante foi continuamente fornecida para um leito fluidizado tendo uma propriedade de fluxo de tampão por intermédio de um tubo de transferência. A amostra foi submetida a um segundo estágio de tratamento de cristalização (Etapa de cristalização) sob uma atmosfera de nitrogênio tendo uma velocidade linear superficial de 1,3 m/segundo e uma
20 temperatura de 180°C por um tempo de residência médio de 15 minutos, e foi continuamente descarregada. A amostra resultante foi continuamente fornecida para um leito móvel por intermédio de um tubo de transferência. A amostra foi submetida a um tratamento de policondensação em fase sólida de primeiro estágio (etapa de Policondensação em fase sólida de primeiro estágio
25 sob uma atmosfera de nitrogênio tendo uma temperatura de 210°C por um tempo de residência médio de 120 minutos, e foi continuamente descarregada. A amostra resultante foi deixado em repouso para esfriar sob uma atmosfera de nitrogênio uma vez. A amostra após o esfriamento teve uma viscosidade intrínseca de 0,347 dL/g.

A amostra que foi deixada repousar para esfriar uma vez foi continuamente fornecida para um tipo de misturas perfeitas tipo de leito fluidizado. A temperatura da amostra foi aumentada novamente sob uma atmosfera de ar tendo uma velocidade linear superficial de 3,2 m/segundo e uma temperatura de 180°C por um tempo de residência médio de 10 minutos, e a amostra foi continuamente descarregada. A amostra resultante foi continuamente fornecida para um leito fluidizado tendo uma propriedade de fluxo de tampão por intermédio de um tubo de transferência. A amostra foi submetida a um tratamento de aumento de temperatura (etapa de aumento de temperatura) sob uma atmosfera de nitrogênio tendo uma velocidade linear superficial de 1,6 m/segundo e uma temperatura de 240°C por um tempo de residência médio de 15 minutos, e foi continuamente descarregada. A amostra imediatamente na frente da saída da etapa de aumento de temperatura teve uma temperatura de 232°C. A amostra resultante foi continuamente fornecida para um leito móvel por intermédio de um tubo de transferência. A amostra foi submetida a um tratamento de policondensação em fase sólida de segundo estágio sob uma atmosfera de nitrogênio tendo uma temperatura de 215°C por um tempo de residência médio de 14 horas, e foi continuamente descarregada.

A amostra resultante foi deixada em repouso para esfriar sob uma atmosfera de nitrogênio. A amostra após o esfriamento teve uma viscosidade intrínseca de 0,737 dL/g.

(Exemplo 22)

No Exemplo 21, a amostra foi coletada na saída da etapa de aumento de temperatura. A amostra teve uma viscosidade intrínseca de 0,386 dL/g. 30 g da amostra foram carregadas dentro do tubo de tratamento de calor (1) do aparelho de tratamento de calor mostrado na Fig. 9 a partir da porção de abertura da ramificação (10), e o ar no tubo foi substituído por nitrogênio circulando no tubo. Após o que, a taxa de fluxo de nitrogênio no tubo de

tratamento de calor (1) foi ajustado com o medidor de fluxo de gás (2) de modo que a velocidade linear superficial de nitrogênio deve ser 0,30 m/segundo a 210°C. Então, o aparelho de tratamento de calor foi mergulhado no primeiro banho de óleo (5) ajustado a 212°C. O ponto de tempo é definido como o ponto de partida de policondensação em fase sólida de segundo estágio a 210°C. A amostra para medição de viscosidade intrínseca foi coletada a partir da porção de abertura da ramificação (10) em um ponto de tempo a cada 32 horas e 64 horas após o ponto de partida da policondensação em fase sólida de segundo estágio.

10 As viscosidades intrínsecas da amostra foram 0,741 dL/g e 0,853 dL/g, respectivamente. Em adição, o períodos de tempo para as viscosidades intrínsecas atingirem 0,70 dL/g e 0,80 dL/g foi 30,6 horas e 51,1 horas, respectivamente.

15 Deve ser observado que, neste exemplo, a etapa de Policondensação em fase sólida de primeiro estágio e a etapa de aumento de temperatura foram realizadas no leito móvel contínuo a 210°C e um leito móvel contínuo a 232°C, respectivamente, e a etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio foi realizada no leito fixo de grupo a 210°C.

(Exemplo comparativo 16)

20 No Exemplo 21, após o tratamento de policondensação em fase sólida de primeiro estágio, a amostra foi deixada em repouso para esfriar sob uma atmosfera de nitrogênio antes de ser coletado. A amostra teve uma viscosidade intrínseca de 0,347 dL/g. A tratamento de calor foi realizado na mesma maneira como no Exemplo 22 exceto que a amostra mencionada
25 acima foi usada, e a amostra para medição de viscosidade intrínseca foi coletado.

As viscosidades intrínsecas da amostra foram 0,681 dL/g e 0,777 dL/g, respectivamente. Em adição, os períodos de tempo para as viscosidades intrínsecas atingirem 0,70 dL/g e 0,80 dL/g foi 40,3 horas e 73,7

horas, respectivamente.

Neste exemplo comparativo, na etapa de aumento de temperatura foi realizada, com uma resultado que a taxa de reação de policondensação em fase sólida foi menor do que no Exemplo 22.

5 Deve ser observado que, neste exemplo, a etapa de Policondensação em fase sólida de primeiro estágio foi realizada no leito móvel contínuo a 210°C, na etapa de aumento de temperatura foi realizada, e a etapa de Policondensação em fase sólida de segundo estágio foi realizada no leito fixo de grupo a 210°C.

10 O presente pedido foi feito para reivindicar a prioridade com base em cada Pedido de Patente Japonês No. 2005-273293 depositado no vigésimo primeiro dia de Setembro, 2005, Pedido de Patente Japonês No. 2005-253286 depositado no primeiro dia de Setembro, 2005, Pedido de Patente Japonês No. 2005-259383 depositado no sétimo dia de Setembro,
15 2005, e Pedido de Patente Japonês No. 2006-129284 depositado no oitavo dia de Maio, 2006, e os pedidos de patentes acima são incorporados neste por referência.

REIVINDICAÇÕES

1. Aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster para a realização da policondensação contínua em fase sólida das partículas de poliéster, caracterizado pelo fato de que compreende:

- 5 (1) um primeiro leito fluidizado;
 (2) um primeiro leito móvel;
 (3) um segundo leito fluidizado e
 (4) um segundo leito móvel na ordem estabelecida ao longo de um fluxo das partículas,

10 em que o segundo leito móvel tem uma capacidade duas vezes ou mais tão grande quanto uma capacidade do primeiro leito móvel.

2. Aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o primeiro leito fluidizado compreende uma região de leito fluidizado tendo
15 propriedade de mistura perfeita e colocado em um lado a montante e uma região de leito fluidizado tendo propriedade de fluxo de tampão e colocado em um lado a jusante.

3. Aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que
20 o segundo leito fluidizado compreende um leito fluidizado tendo propriedade de fluxo de tampão.

4. Aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o primeiro leito móvel e/ou o segundo leito
25 móvel como um trajeto de circulação do gás inerte e uma porção inferior e uma porção superior do leito móvel compreende uma entrada de gás e uma saída de gás, respectivamente.

5. Aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4,

caracterizado pelo fato de que o primeiro leito móvel e/ou o segundo leito móvel compreende regiões múltiplas divididas em direções ascendentes e descendentes e uma porção inferior e uma porção superior de cada região tem uma entrada de gás e uma saída de gás, respectivamente.

5 6. Aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o primeiro leito móvel e/ou o segundo leito móvel compreende regiões múltiplas divididas em direções ascendentes e descendentes, e cada região tem a entrada de gás e uma saída de gás em sua
10 direção transversal.

 7. Aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster de acordo com qualquer uma das reivindicações de 4 a 6, caracterizado pelo fato de que um trajeto de circulação do gás inerte tem um mecanismo por intermédio do qual matéria orgânica e/ou água no gás são
15 removidas.

 8. Aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster de acordo com qualquer uma das reivindicações de 4 a 6, caracterizado pelo fato de que um trajeto de circulação do gás inerte tem um mecanismo por intermédio do qual matéria orgânica e/ou água no gás é
20 recuperada por ser condensada.

 9. Aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster de acordo com qualquer uma das reivindicações de 4 a 6, caracterizado pelo fato de que um trajeto de circulação do gás inerte tem um mecanismo por intermédio do qual matéria orgânica no gás é queimada e um
25 mecanismo por intermédio do qual a água no gás é absorvida na ordem estabelecida.

 10. Aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster de acordo com qualquer uma das reivindicações de 4 a 6, caracterizado pelo fato de que um trajeto de circulação do gás inerte tem um

mecanismo por intermédio do qual matéria orgânica e/ou água no gás é recuperada por ser condensada, um mecanismo por intermédio do qual matéria orgânica no gás é queimada, e um mecanismo por intermédio do qual a água no gás é absorvida na ordem estabelecida.

- 5 11. Aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster de acordo com qualquer uma das reivindicações de 4 a 10, caracterizado pelo fato de que o primeiro leito móvel e/ou o segundo leito móvel tem um trajeto de circulação do gás inerte e regiões múltiplas divididas em direções ascendentes e descendentes, pelo menos um trajeto de circulação
- 10 do gás inerte que circula em uma região superior tem um mecanismo por intermédio do qual matéria orgânica e/ou água no gás é recuperada por ser condensada e pelo menos um trajeto de circulação do gás inerte que circula em uma região inferior tem um mecanismo por intermédio do qual matéria orgânica no gás é queimada e um mecanismo por intermédio do qual a água
- 15 no gás é absorvida na ordem estabelecida.

12. Aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster de acordo com qualquer uma das reivindicações 8, 10 e 11, caracterizado pelo fato de que ainda compreende um mecanismo por intermédio do qual matéria orgânica condensada e recuperada a partir do gás
- 20 inerte é usada como parte de materiais brutos para a produção das partículas de poliéster.

13. Aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o primeiro leito fluidizado é usado como uma etapa de cristalização, o primeiro
- 25 e o segundo leitos móveis são, cada uma, usados como uma etapa de policondensação em fase sólida e o segundo leito fluidizado é usado como uma etapa de aquecimento rápido.

14. Aparelho para um tratamento térmico de partículas de poliéster de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o

segundo leito móvel tem uma temperatura mais alta do que a temperatura do primeiro leito móvel em 15°C ou mais e a temperatura do segundo leito móvel é igual a ou menor do que 250°C.

- 5 15. Método de policondensação em fase sólida de multi-
estágios para partículas de poliéster, caracterizado pelo fato de que
compreende:

realizar a policondensação em fase sólida de partículas de
poliéster que tem uma viscosidade intrínseca de 0,18 a 0,40 dL/g no primeiro
leito móvel do aparelho de tratamento térmico de acordo com a reivindicação
10 1 até uma viscosidade intrínseca aumentar de 0,03 a 0,10 dL/g e

realizar a policondensação em fase sólida adicional das
partículas de poliéster no segundo leito móvel do aparelho até uma
viscosidade intrínseca tornar-se igual a ou maior do que 0,70 dL/g.

- 15 16. Método de policondensação em fase sólida de multi-
estágios para partículas de poliéster de acordo com a reivindicação 15,
caracterizado pelo fato de que ainda compreende:

parte de condensação e recuperação ou totalidade de matéria
orgânica como o sub-produto da policondensação em fase sólida; e

- 20 usar a matéria orgânica recuperada como parte de materiais
brutos para a produção das partículas de poliéster.

17. Método de produção de um poliéster, caracterizado pelo
fato de que compreende realizar um tratamento térmico de um pré-polímero
de poliéster que tem uma viscosidade intrínseca de 0,18 dL/g ou mais e 0,40
dL/g ou menos em um estado sólido para aumentar a viscosidade intrínseca
25 do pré-polímero de poliéster por 0,50 dL/g ou mais para obter o poliéster,

em que o tratamento térmico é dividido em n estágios e as
seguintes condições são satisfeitas:

(1) a temperatura (T_j) em um estágio j-ésimo do tratamento
térmico é de 190°C ou mais alto e 230°C ou menor e um valor para um

aumento na viscosidade intrínseca no estágio j-ésimo é de 0,03 dL/g ou mais;

(2) pelo menos uma combinação do estágio j-ésimo e um estágio k-ésimo do tratamento térmico em que a temperatura (T_j (°C)) no estágio j-ésimo e a temperatura (T_k (°C)) no estágio k-ésimo que satisfaz o seguinte (Eq. 1a) está presente:

$$(Eq. 1a) \quad T_j + 15 \leq T_k \leq 245;$$

(3) uma diferença entre uma viscosidade intrínseca na finalização do estágio j-ésimo e uma viscosidade intrínseca na iniciação do estágio k-ésimo na combinação do estágio j-ésimo e do estágio k-ésimo é de 0,10 dL/g ou menos e

(4) n representa um número inteiro de 2 ou mais e j e k representam números inteiros que satisfazem $1 \leq j < k \leq n$.

18. Método de produção de um poliéster de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que um estágio c-ésimo que envolve cristalização do poliéster está presente antes do estágio j-ésimo e a temperatura (T_{ca} (°C)) no estágio c-ésimo satisfaz os seguintes (Eq. 2a):

$$(Eq. 2a) \quad 100 \leq T_{ca} \leq 200.$$

19. Método de produção de um poliéster de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o estágio c-ésimo é realizado em um leito fluidizado.

20. Método de produção de um poliéster de acordo com qualquer uma das reivindicações de 17 a 19, caracterizado pelo fato de que um estágio h-ésimo está presente entre o estágio j-ésimo e o estágio k-ésimo e a temperatura (T_{ha} (°C)) no estágio h-ésimo satisfaz os seguintes (Eq. 3a):

$$(Eq. 3a) \quad T_k \leq T_{ha} \leq 250.$$

21. Método de produção de um poliéster de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o estágio h-ésimo é realizado em um leito fluidizado.

22. Método de produção de um poliéster de acordo com

qualquer uma das reivindicações 17 a 21, caracterizado pelo fato de que o tratamento térmico é continuamente realizado.

23. Método de produção de um poliéster de acordo com qualquer uma das reivindicações de 17 a 22, caracterizado pelo fato de que o
5 estágio j-ésimo e/ou o estágio k-ésimo é realizado em um leito móvel contínuo.

24. Método de produção de um poliéster de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 23, caracterizado pelo fato de que o pré-polímero de poliéster tem um diâmetro de partícula médio de 0,5 mm ou mais
10 e 3,0 mm ou menos.

25. Método de produção de um poliéster de acordo com qualquer uma das reivindicações de 17 a 24, caracterizado pelo fato de que o pré-polímero de poliéster tem uma concentração de grupo carboxila terminal de 100 equivalentes/0,907 t ou menos.

15 26. Método de produção de um poliéster de acordo com qualquer uma das reivindicações de 17 a 25, caracterizado pelo fato de que o poliéster compreende um composto de titânio.

27. Método de produção de um poliéster, caracterizado pelo fato de que compreende realizar um tratamento térmico de um pré-polímero
20 de poliéster que tem uma viscosidade intrínseca de 0,18 dL/g ou mais e 0,40 dL/g ou menos em um estado sólido para aumentar a viscosidade intrínseca do pré-polímero de poliéster por 0,50 dL/g ou mais para obter o poliéster, em que:

o tratamento térmico inclui todos de um primeiro estágio de
25 cristalização do pré-polímero de poliéster em uma temperatura T1a (°C), um segundo estágio de realizar a policondensação em fase sólida do pré-polímero de poliéster cristalizado em uma temperatura T2a (°C), um terceiro estágio de aumentar a temperatura do produto obtido no segundo estágio a uma temperatura T3a (°C) e um quarto estágio de realizar a policondensação em

fase sólida do produto obtido no terceiro estágio em uma temperatura T4a (°C) na ordem estabelecida;

um valor para um aumento na viscosidade intrínseca no segundo estágio é de 0,03 dL/g ou mais;

5 uma diferença entre uma viscosidade intrínseca na finalização do segundo estágio e uma viscosidade intrínseca na iniciação do quarto estágio é de 0,10 dL/g ou menos e

as temperaturas T1a, T2a, T3a e T4a (°C) que satisfaz o seguinte (Eq. 4a) a (Eq. 7a):

$$(Eq. 4a) \quad 100 \leq T1a \leq 200;$$

$$(Eq. 5a) \quad 190 \leq T2a \leq 230;$$

$$(Eq. 6a) \quad T4a \leq T3a \leq 250 \text{ e}$$

$$(Eq. 7a) \quad T2a + 15 \leq T4a \leq 245.$$

10 28. Método de produção de um tereftalato de polietileno, caracterizado pelo fato de que compreende realizar um tratamento térmico de um pré-polímero de tereftalato de polietileno que tem uma viscosidade intrínseca de 0,18 dL/g ou mais e 0,40 dL/g ou menos em um estado sólido fornece um tereftalato de polietileno que tem uma viscosidade intrínseca de
15 0,70 dL/g ou mais,

em que o tratamento térmico inclui (1) uma etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio e (2) uma etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio abaixo da ordem estabelecida:

20 (1) etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio;

uma etapa de tratamento do pré-polímero de tereftalato de polietileno com calor em uma temperatura (T1b) de 200°C ou mais alto e 225°C ou menor sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida por um
25 tempo de residência médio de 0,5 hora ou mais e 10 horas ou menos de modo

que um valor para um aumento na viscosidade intrínseca do pré-polímero é de 0,03 dL/g ou mais e

(2) etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio;

5 uma etapa de tratamento da pré-polímero após a etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio com calor em uma temperatura (T2b) de 215°C ou mais alto e 240°C ou menor sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida por um tempo de residência médio de 2 horas ou mais,

10 contanto que as temperaturas T1b (°C) e T2b (°C) que satisfaz o seguinte (Eq. 1b):

$$T1b+15 \leq T2b \quad (\text{Eq. 1b}).$$

29. Método de produção de um tereftalato de polietileno de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que uma etapa de cristalização de parte do pré-polímero de tereftalato de polietileno pelo
15 tratamento do pré-polímero com calor em uma temperatura (Tcb) de 140°C ou mais alto e 200°C ou menor é fornecido antes da etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio.

30. Método de produção de um tereftalato de polietileno de acordo com a reivindicação 28 ou 29, caracterizado pelo fato de que o
20 tratamento térmico ainda inclui uma etapa (etapa de aumento de temperatura) de aumentar a temperatura do pré-polímero após a etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio sob a condição de temperatura (Thb) de T1b (°C) ou mais alto e 250°C ou menor e sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida por um tempo de residência médio de 30 minutos ou menos
25 entre a etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio e a etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio.

31. Método de produção um tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 28 a 30, caracterizado pelo

fato de que o tratamento térmico no estado sólido é continuamente realizado.

32. Método de produção de um tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 28 a 31, caracterizado pelo fato de que a etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio e/ou a etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio é realizada em um leito móvel contínuo.

33. Método de produção de um tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 29 a 32, caracterizado pelo fato de que a etapa de cristalização é realizada em um leito fluidizado.

34. Método de produção de um tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 30 a 33, caracterizado pelo fato de que a etapa de aumento de temperatura é realizada em um leito fluidizado.

35. Método de produção de um tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 28 a 34, caracterizado pelo fato de que o pré-polímero de tereftalato de polietileno tem um diâmetro de partícula médio de 0,5 mm ou mais e 3,0 mm ou menos.

36. Método de produção de um tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações 28 a 35, caracterizado pelo fato de que o pré-polímero de tereftalato de polietileno tem uma concentração de grupo carboxila terminal de 100 equivalentes/0,907 t ou menos.

37. Método de produção de um tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 28 a 36, caracterizado pelo fato de que o tereftalato de polietileno compreende um composto de titânio.

38. Método de produção de um tereftalato de polietileno, caracterizado pelo fato de que compreende realizar um tratamento térmico de um pré-polímero de tereftalato de polietileno que tem uma viscosidade intrínseca de 0,18 dL/g ou mais e 0,40 dL/g ou menos em um estado sólido para fornecer uma viscosidade intrínseca de 0,70 dL/g ou mais,

em que o tratamento térmico no estado sólido compreende uma etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio, uma etapa de aumento de temperatura e uma etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio na ordem estabelecida e as etapas respectivas que satisfazem as seguintes condições (1) a (3):

(1) a etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio é uma etapa de tratamento do pré-polímero de tereftalato de polietileno com calor sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida e a temperatura (T1c) do tratamento térmico é de 190°C ou mais alto e 225°C ou menor;

(2) a etapa de aumento de temperatura é uma etapa de aumentar a temperatura do pré-polímero de tereftalato de polietileno após a etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida de uma temperatura igual a ou menor do que a temperatura (T1c) do tratamento térmico da etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio a uma temperatura (T2c), a temperatura do pré-polímero de tereftalato de polietileno é aumentada a partir de uma temperatura T1c (°C) a (T1c + 15)°C dentro de 30 minutos e as temperaturas T1c (°C) e T2c (°C) que satisfaz o seguinte (Eq. 1c) e (Eq. 2c):

$$T1c+15 \leq T2c \quad (\text{Eq. 1c}) \text{ e}$$

$$205^{\circ}\text{C} \leq T2c \leq 240^{\circ}\text{C} \quad (\text{Eq. 2c}) \text{ e}$$

(3) a etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio é uma etapa de tratamento do pré-polímero de tereftalato de polietileno após a etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio e a etapa de aumento de temperatura com calor sob uma atmosfera de gás inerte ou pressão reduzida e a temperatura (T3c) do tratamento térmico é de 190°C ou mais alto e 240°C ou menor.

39. Método de produção de um tereftalato de polietileno de acordo com a reivindicação 38, caracterizado pelo fato de que o tratamento

térmico ainda inclui uma etapa de cristalização antes da etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio e a etapa de cristalização compreende uma etapa de tratamento do pré-polímero de tereftalato de polietileno com calor em uma temperatura (Tx) de 110°C ou mais alto e
5 200°C ou menor.

40. Método de produção de um tereftalato de polietileno de acordo com a reivindicação 38 ou 39, caracterizado pelo fato de que o pré-polímero de tereftalato de polietileno a ser submetido à etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio tem uma viscosidade
10 intrínseca de 0,35 dL/g ou mais.

41. Método de produção de um tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 38 a 40, caracterizado pelo fato de que o tratamento térmico no estado sólido é continuamente realizado.

42. Método de produção de um tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 38 a 41, caracterizado pelo
15 fato de que a etapa de policondensação em fase sólida de primeiro estágio e/ou a etapa de policondensação em fase sólida de segundo estágio é realizada em um leito móvel contínuo.

43. Método de produção de um tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 39 a 42, caracterizado pelo
20 fato de que a etapa de cristalização é realizada em um leito fluidizado.

44. Método de produção de um tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 38 a 43, caracterizado pelo
25 fato de que a etapa de aumento de temperatura é realizada em um leito fluidizado.

45. Método de produção de um tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 38 a 44, caracterizado pelo fato de que o pré-polímero de tereftalato de polietileno é compreendido de partículas que tem uma massa média de 0,1 mg/partícula ou mais e 30

mg/partícula ou menos.

- 5 46. Método de produção de um tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 38 a 45, caracterizado pelo fato de que o pré-polímero de tereftalato de polietileno tem uma concentração de grupo carboxila terminal de 100 equivalentes/0,907 t ou menos.

47. Método de produção de um tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 38 a 46, caracterizado pelo fato de que o tereftalato de polietileno compreende um composto de titânio.

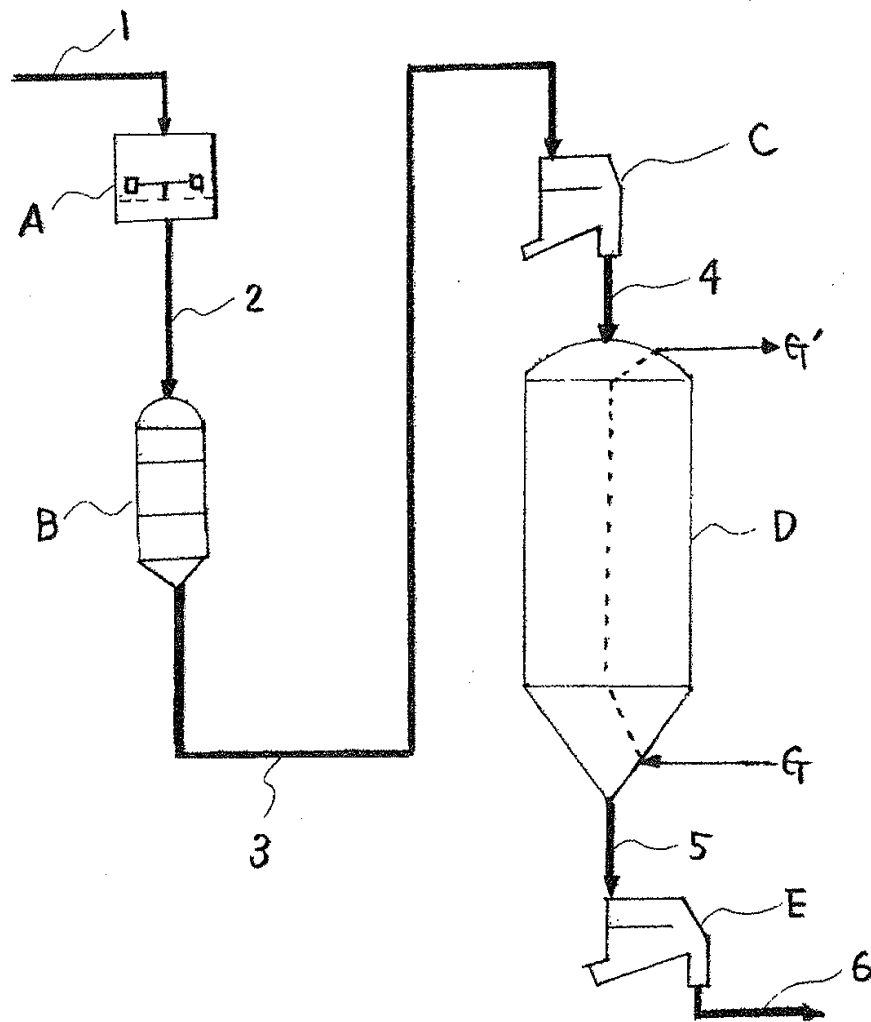


Fig. 1

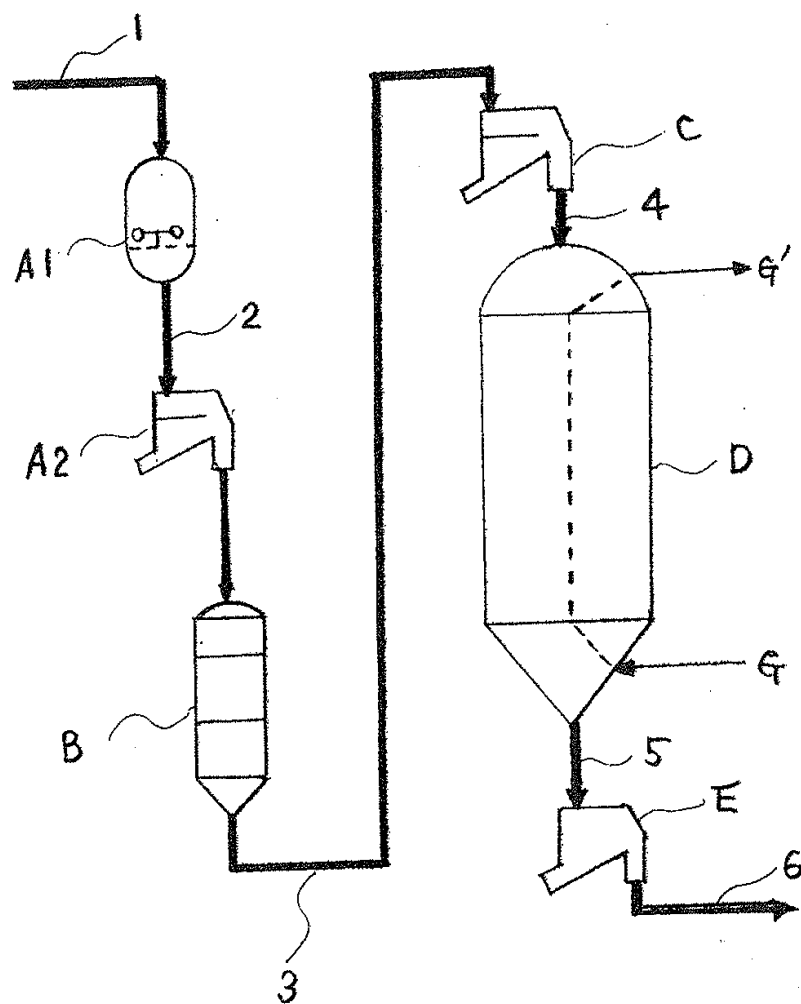


Fig. 2

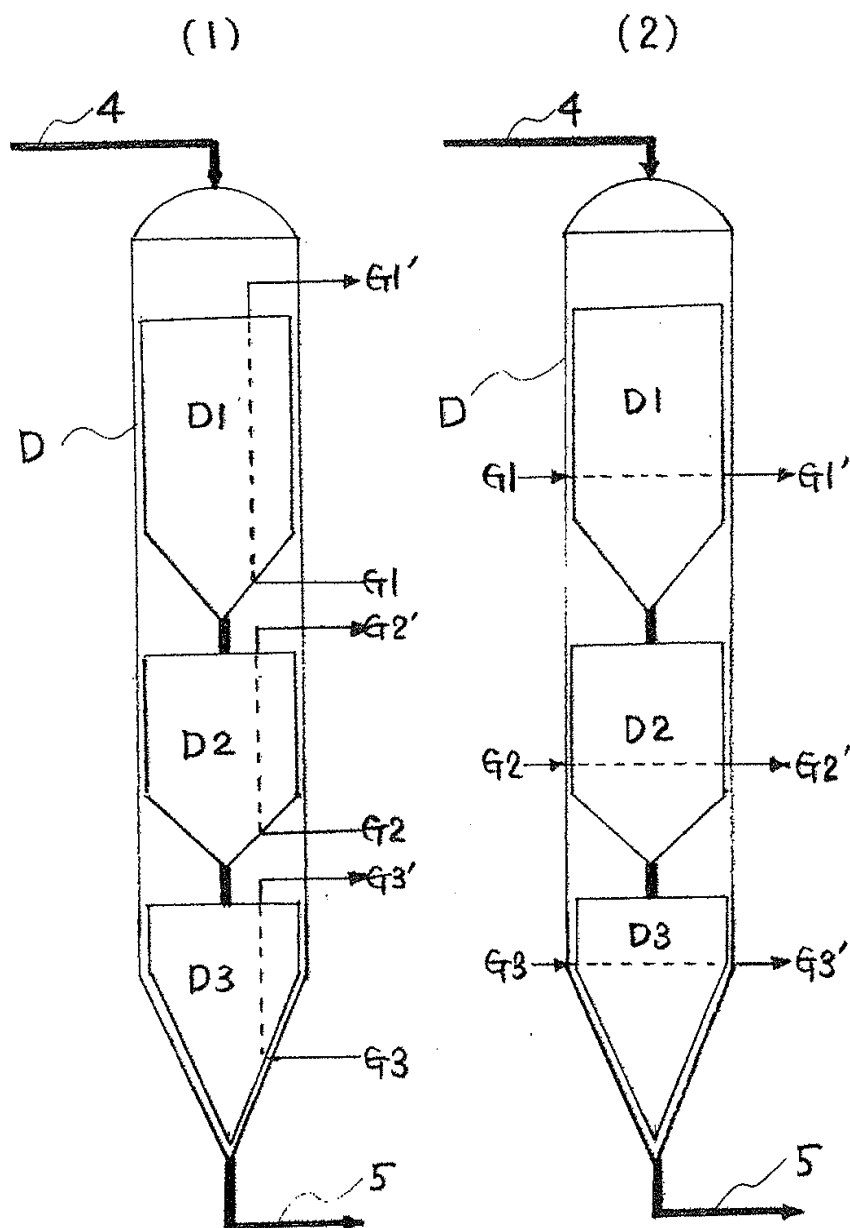


Fig. 3

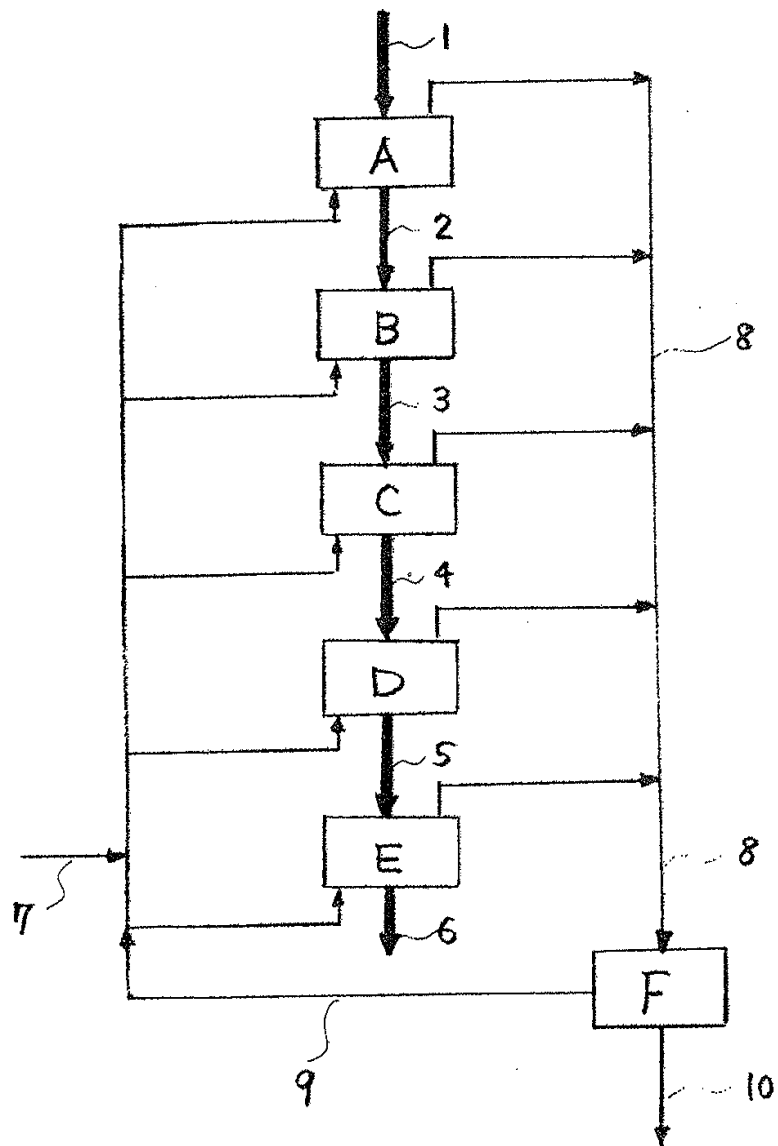


Fig. 4

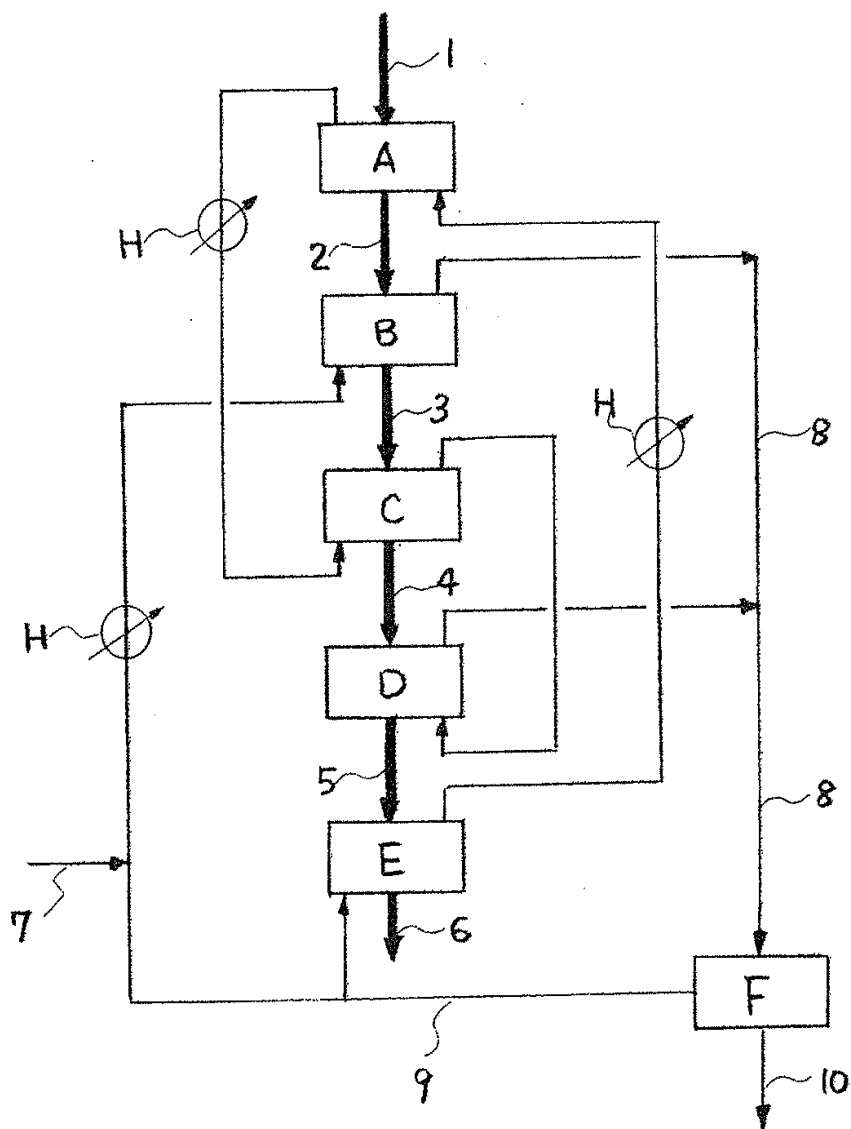
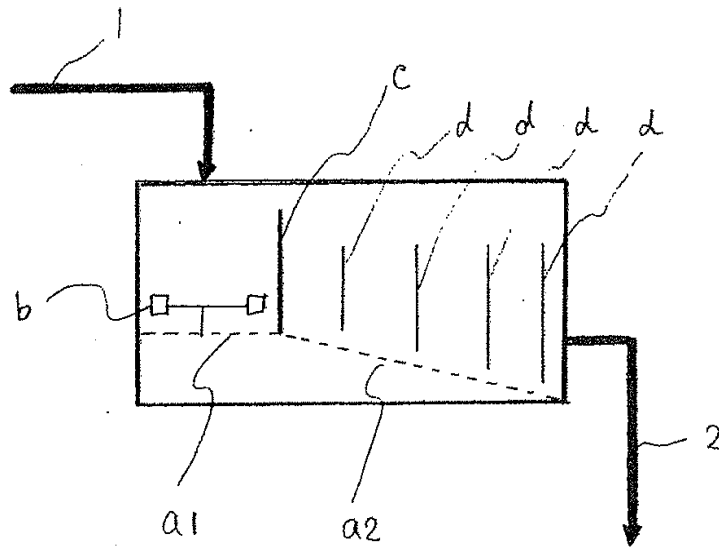


Fig. 5

**Fig. 6**

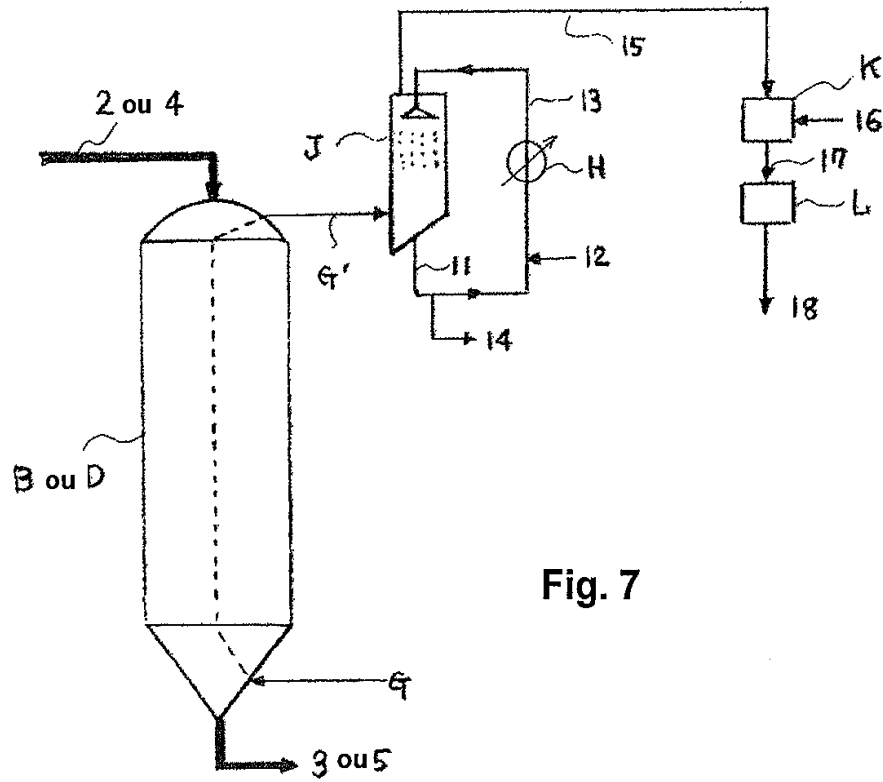


Fig. 7

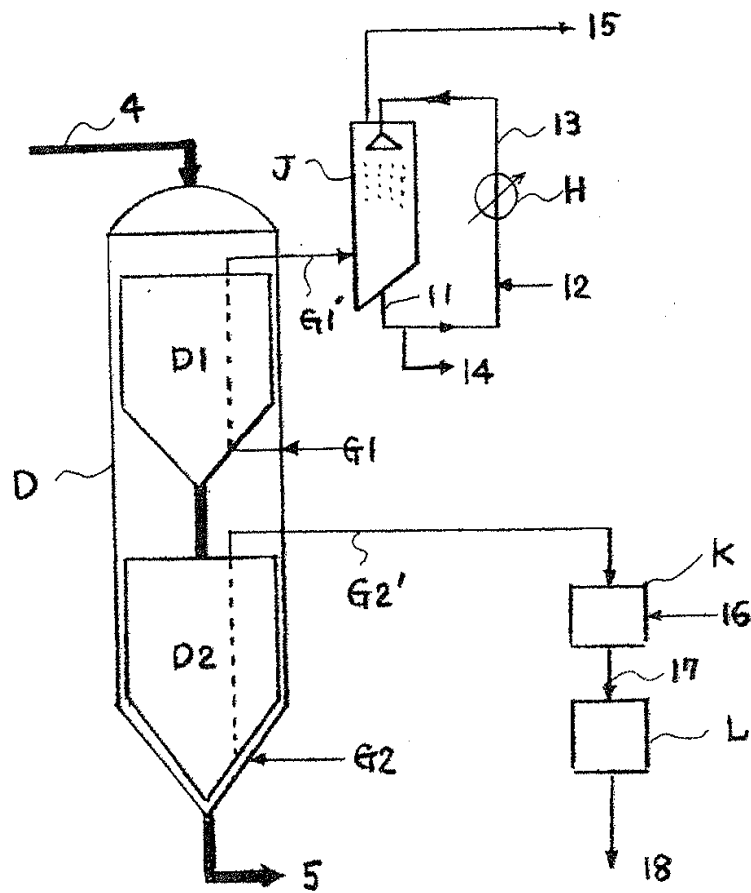


Fig. 8

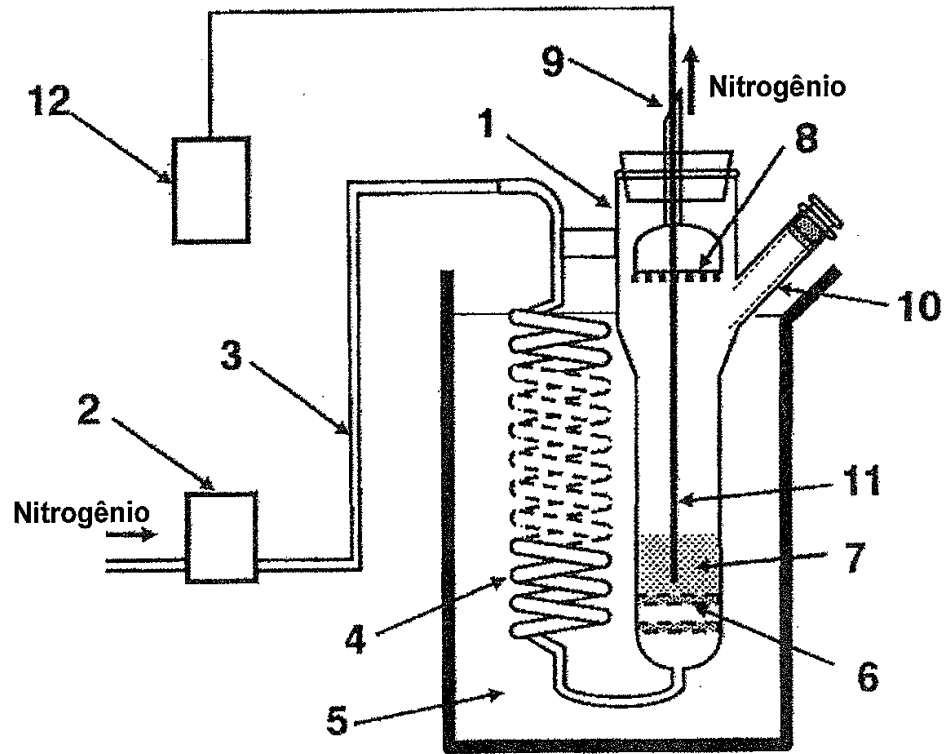


Fig. 9

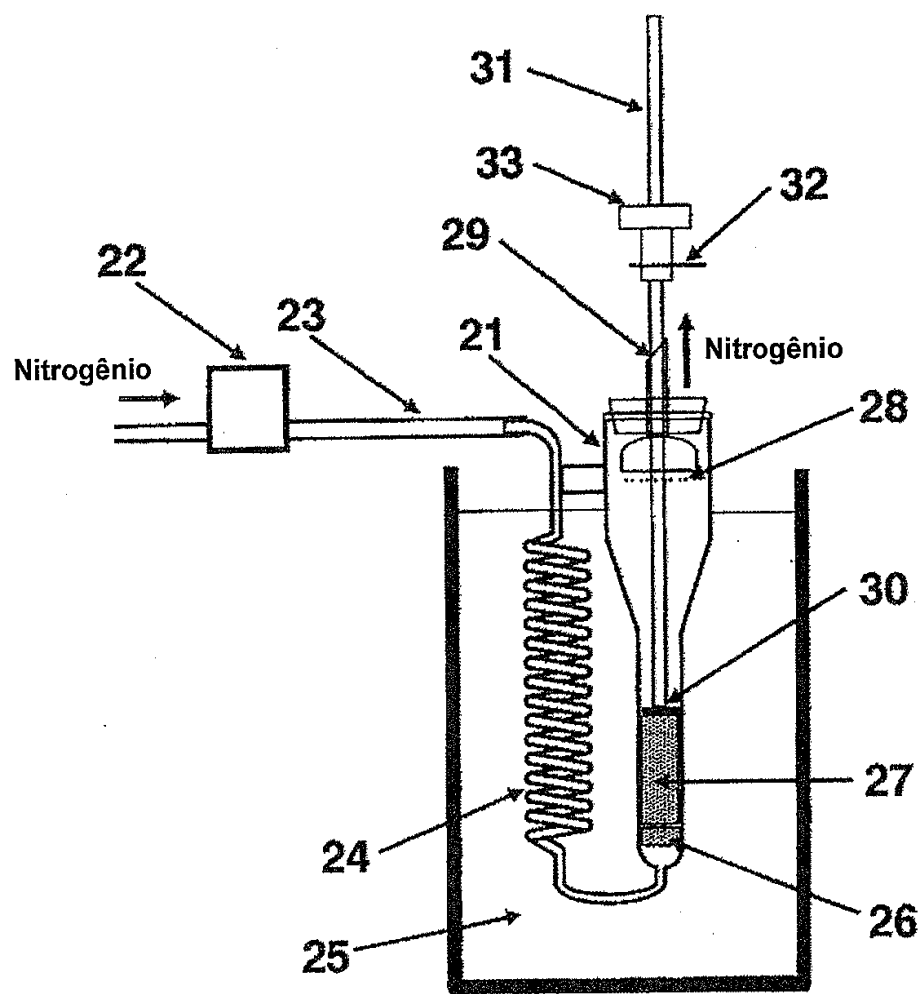


Fig. 10

RESUMO

“APARELHO PARA UM TRATAMENTO TÉRMICO DE PARTÍCULAS DE POLIÉSTER, E, MÉTODOS DE POLICONDENSAÇÃO EM FASE SÓLIDA DE MULTI-ESTÁGIOS PARA PARTÍCULAS DE POLIÉSTER, E DE PRODUÇÃO DE UM POLIÉSTER, E DE UM TEREFTALATO DE POLIETILENO”

Um aparelho para o tratamento térmico de partículas de poliéster caracterizado por compreender 1) um primeiro leito fluidizado, 2) um primeiro leito móvel, 3) um segundo leito fluidizado e 4) um segundo leito móvel que são dispostos nesta ordem ao longo do fluxo das partículas, o segundo leito móvel tendo uma capacidade de pelo menos duas vezes a capacidade do primeiro leito móvel.