



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 132**

51 Int. Cl.:
C08G 63/88 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02787893 .3**
96 Fecha de presentación : **29.11.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1448660**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2004**

54 Título: **Procedimiento y aparato de cristalización de tereftalato de politrimetileno (PTT).**

30 Prioridad: **30.11.2001 US 334353 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.08.2011

73 Titular/es: **LURGI ZIMMER GmbH**
Lurgiallee 5
60295 Frankfurt am Main, DE

72 Inventor/es: **Allen, Kevin, Dale;**
De Lellis, Thomas, Louis;
Deiss, Stefan;
Denton, Edward, James;
Lee, James, Gao y
MacKensen, Klaus

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 364 132 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y aparato de cristalización de tereftalato de polítrimetileno (PTT)

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la preparación de poliésteres basados en 1,3-propanodiol tales como tereftalato de polítrimetileno (de aquí en adelante PTT). Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para conseguir un grado de cristalización de PPT que prevendrá el bloqueo y la aglomeración de gránulos. En un aspecto, la invención se refiere a un procedimiento que puede realizarse de una manera continua, así como en lotes.

Antecedentes de la invención

10 El tereftalato de polítrimetileno es un poliéster útil en aplicaciones de fibra en las industrias de alfombras y textiles. La fabricación de tereftalato de polítrimetileno implica la polimerización por condensación de 1,3-propanodiol y ácido tereftálico a un polímero que tiene una viscosidad intrínseca (de aquí en adelante referida como VI) de aproximadamente 0,4 a 1,0 dl/g. El polímero fundido se descarga del reactor de fundición y se extrude a través de un troquel de extrusión en filamentos. Los filamentos se enfrían en agua fría y se cortan en gránulos para su
15 almacenaje o transporte.

Se ha descubierto que los gránulos de tereftalato de polítrimetileno tienden a adherirse unos a otros, o a bloquearse, durante el almacenaje o transporte a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea T_g del polímero (aproximadamente 45 °C), cuya temperatura puede alcanzarse fácilmente durante el almacenaje en un silo, autorriol o tolva. La aglomeración de los gránulos también puede producirse durante el secado.

20 El documento WO 00/68294 desvela la cristalización de PTT en agua caliente.

Breve resumen de la invención

De acuerdo con lo anterior, la presente invención es un procedimiento continuo como el reivindicado para cristalizar gránulos de tereftalato de polítrimetileno con el fin de prevenir su bloqueo que comprende:

25 a) tener una viscosidad intrínseca de al menos 0,4 dl/g en un conducto que contiene un líquido que se mueve a través del conducto, provocando de este modo que los gránulos se muevan a través del conducto con el líquido;
b) ajustar la temperatura de los gránulos y el líquido a una temperatura de 50 a 95 °C durante un tiempo suficiente para inducir un grado de cristalinidad de al menos 35 % en los gránulos; y
c) separar los gránulos del líquido.

30 El procedimiento se realiza preferentemente en un aparato de suspensión continua de gránulos líquidos que comprende, por ejemplo, un tubo para cristalización en agua caliente (CAC), a una velocidad de flujo suficiente para retrasar el asentamiento de gránulos. Las propiedades deseadas de los gránulos se consiguen generalmente en un tiempo de permanencia en el conducto dentro del intervalo de 3 segundos a 5 minutos. La proporción del peso del líquido con los gránulos es desde 6,67:1 a 200:1, más preferentemente de 10:1 a 100:1.

35 En un aspecto de la práctica de la invención, los gránulos cristalizados se enfrían a temperatura inferior a su temperatura de transición vítrea durante la clasificación para extraer los finos y los gránulos demasiado grandes. El clasificador-enfriador combinado incluye un tamiz para extraer los finos de los gránulos, el polvo y los gránulos demasiado pequeños, una sección con placa de porción que tiene aire fluyendo a través de ella, preferentemente desde abajo, para enfriar los gránulos, y una placa perforada a través de la cual los gránulos del tamaño adecuado
40 pasarán y que retendrá los gránulos demasiado grandes.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un diagrama esquemático del flujo del procedimiento de una unidad de cristalización en agua caliente (CAC).

La Figura 2 es un diagrama de bloques de la sección combinada de clasificación y enfriamiento.

Descripción detallada de la invención

La invención implica la preparación de gránulos de tereftalato de polítrimetileno que se caracteriza por una mejor estabilidad frente al bloqueo a elevadas temperaturas. El procedimiento de la invención supera el problema de los gránulos de tereftalato de polítrimetileno que se adhieren unos a otros durante el almacenaje o transporte a temperaturas cálidas, y permite el secado de los gránulos en una secadora del tipo tolva antes del procedimiento de fundición o la polimerización en estado sólido. El procedimiento también ayuda a reducir los finos, que pueden generarse en la fabricación y el procesamiento de tereftalato de polítrimetileno. Los gránulos de tereftalato de polítrimetileno resultantes parcialmente cristalizados pueden hilarse en fibras o transformarse en una película o crear termoplásticos.

En general, el tereftalato de politrimetileno se prepara haciendo reaccionar, a temperatura elevada, un exceso molar de 1,3-propanodiol con ácido tereftálico en un procedimiento multi-etapa (esterificación/policondensación), con la extracción del agua del subproducto, durante un tiempo efectivo para producir tereftalato de politrimetileno. Las condiciones de la polimerización se seleccionan para producir poliéster fundido que tiene una viscosidad intrínseca

5

diana de al menos 0,4 dl/g, preferentemente 0,4 a 1,0 dl/g. El tereftalato de politrimetileno también puede producirse mediante la reacción de 1,3-propanodiol con tereftalato de dimetilo.

Por ejemplo, el tereftalato de politrimetileno (PTT) se descarga del reactor de fundición y pasa a través de un troquel de extrusión para formar filamentos de polímero fundido que se enfrían y se solidifican parcialmente por el contacto con agua fría sobre un guía de filamento. La secuencia de granulación/cristalización no tiene importancia

10

fundamental. La cristalización pre-granulación implica la inmersión de los filamentos de polímero fundido en agua caliente antes de cortar los filamentos, preferentemente en el camino desde el extrusor al granulador. Sin embargo, el procedimiento preferente, para eficiencia del procedimiento y calidad del gránulo, y para la práctica junto con la presente invención, no realiza la cristalización corriente abajo de la granulación

En la presente invención, los presentes inventores han encontrado un diseño de procedimiento para producir gránulos de PTT que muestra suficiente cristalinidad para prevenir la aglomeración, cuyo procedimiento tiene varias ventajas que no estaban previamente disponibles en ningún procedimiento similar. El procedimiento es eficiente porque una fase típica de secado antes de la cristalización puede omitirse opcionalmente, los gránulos se cristalizan mientras se transportan, y el procedimiento puede funcionar de una manera continua, así como el funcionamiento en lotes más común. Además, controlando la temperatura del líquido, el grado de cristalinidad de los gránulos puede

15

20

controlarse. Se desea que no sean demasiado blandos o se aglomerarán pero si son demasiado quebradizos, se producirá una cantidad inaceptable de finos. Además, no se necesita un tanque de agitación que tiene un agitador físico, tal como una hoja, por lo que reduce en gran medida el daño (abrasión) de los gránulos. El procedimiento es también económico, como será aparente para aquellos expertos en la técnica a partir de la descripción a continuación de los materiales relativamente económicos empleados.

Los filamentos de polímero se cortan en gránulos de, por ejemplo, 1/8 pulgada por 1/8 pulgada (0,3 cm por 0,3 cm). La granulación puede realizarse con una granuladora de corte de filamentos o una granuladora submarina o con otros medios. En la realización aquí preferente se empleó una granuladora de corte de filamentos. Inmediatamente después de la granulación, las superficies de los gránulos son sólidas mientras que los núcleos son aún parcialmente líquidos y tienen un grado bajo de cristalinidad.

25

30

Debido a que la cristalización de PPT de la presente invención se ejecuta en un medio de agua caliente, a 50 hasta 95 °C, el agua fría usada para granular se separa preferentemente de los gránulos de polímero antes de que los gránulos alcancen la unidad de cristalización en agua caliente (de aquí en adelante referida como CAC). En la siguiente descripción, los gránulos se cortan en seco, pero el procedimiento podría funcionar para alojar gránulos húmedos.

35

Los gránulos se envían desde la granuladora a la CAC por medio de una tolva de lavado. En referencia a la Figura 1, en la presente invención los gránulos 1 se reciben en la tolva de lavado 2 del eductor hidráulicamente activado (preferentemente agua) 4. El eductor tiene generalmente forma de embudo y proporciona su propia fuerza de inducción para arrastrar los gránulos a la parte superior 3 del eductor mediante la creación de un vacío debido al flujo de agua que pasa por el eductor en la dirección de la entrada del eductor 5 a la punta del eductor 6.

40

A continuación, los gránulos se arrastran a la punta 6 del eductor 4 y se arrastran por un medio hidráulico, de nuevo preferentemente agua, al interior del tubo de cristalización en agua caliente 7. El tubo puede estar hecho de cualquier material que cumpla el requisito de temperatura, incluyendo materiales, tales como, cloruro de polivinilo clorado (PVC-C). La temperatura del agua en el tubo de cristalización 7 se ajusta a 50 °C a 95 °C y la cristalización de PTT se consigue por medio de agua caliente en contacto con los gránulos del polímero. El tiempo de permanencia de la cristalización en agua caliente se controla mediante la longitud del tubo y la velocidad de flujo del agua. La temperatura del agua puede controlarse mediante un control de temperatura del calentador 18 instalado en la línea 17.

45

La separación del agua caliente de los gránulos se consigue en una secadora centrifugadora 8 que tiene un conducto de ventilación 9 y se conecta al clasificador 10. Los gránulos pueden enfriarse en la secadora 8 o pueden enfriarse en el clasificador 10 como se describe a continuación o pueden enfriarse con otros medios.

50

El flujo de agua a través de la CAC hace circular a los gránulos. El agua fluye desde el tanque de almacenaje 16 a través de la línea 19 a la bomba de agua 20 y después a través de un filtro opcional 21 a la entrada 5 del eductor 4. El agua circula desde la secadora 8 por medio de la línea 11 al tanque de suministro de agua 12 y se recicla para volver a usarse a través de la línea 13 vuelta al tanque de almacenaje de agua caliente 16, preferentemente después del filtrado en 15 para extraer polvo y finos de la corriente de agua. Una bomba de agua 14 en la línea 13 ayuda a mover el agua.

55

La cristalización se consigue en la corriente de agua caliente fluida dentro del conducto de cristalización que puede ser cualquier conducto alargado y se localiza entre el granulador y la secadora de gránulos. El conducto puede tener

un diámetro adecuado en proporción con el resto del equipo. El diámetro puede estar adecuadamente en el intervalo de 2 (5,1) pulgadas a 10 (25,4) pulgadas (centímetros) o más, pero preferentemente en el intervalo de 4 (10,2) a 6 (15,2) pulgadas (centímetros).

5 Una muy amplia variedad de composiciones es adecuada para la construcción del conducto de cristalización en agua caliente. Solamente es necesario que el material cumpla los requisitos de temperatura y presión de la operación deseada. Ejemplos de materiales incluyen, pero no se limitan a PVC-C, acero inoxidable, latón y cobre. PVC-C puede usarse con buenos resultados sin usar aislamiento.

10 Una suspensión líquida de gránulos o pulpa ejemplificada por la presente invención es preferente porque ofrece un tiempo uniforme de permanencia y un calentamiento uniforme de los gránulos con el fin de producir gránulos de uniforme cristalización y opacidad. La suspensión o pulpa en agua caliente de los gránulos se mueve a través del conducto a una velocidad que da como resultado el tiempo deseado de contacto con el agua caliente. La velocidad de flujo del agua debería ser lo suficientemente alta como para prevenir que los gránulos de PTT se asienten. El conducto debería ser lo suficientemente largo como para ofrecer el tiempo necesario de permanencia. Un tiempo adecuado de permanencia está en el intervalo de 3 segundos a 5 minutos, preferentemente de 30 segundos a 3 minutos, más preferentemente de 1,5 a 2 minutos. Puede tardar más tiempo a temperaturas en el extremo más bajo del intervalo. Una ventaja adicional de la presente invención es que los gránulos se mueven por flujo turbulento más que por agitación, como en diseños de procedimiento con tanque agitado, y provoca menos daños debido a la abrasión.

20 El sistema de flujo debería tener la suficiente flexibilidad como para controlar y ajustar la velocidad de flujo en el conducto de cristalización y también ajustar el agua a la proporción del gránulo si se desea. La proporción del peso del agua con el del gránulo es preferentemente de 10:1 a 100:1.

El tiempo de permanencia necesario para calentar los gránulos de PTT de temperatura ambiente a la temperatura diana en una corriente de agua caliente turbulenta puede calcularse usando lo siguiente:

25 (Ec. 1)
$$\theta = \frac{cwV}{hA} \operatorname{Ln} \frac{T - T_{fi}}{T - T_i}$$

30 en la que θ es el tiempo necesario para conseguir temperatura T en todo el gránulo, T_i es la temperatura inicial de superficie del gránulo de PTT, T_{fi} es la temperatura ambiente del fluido, T es la temperatura uniforme del gránulo en el tiempo instantáneo θ , c es la capacidad media de calor de los gránulos de PTT (entre 20 °C y 80 °C, $c = 0,131$ BTU/LB • °F [0,548 kJ/kg • °K]), w es el volumen de un gránulo de PTT = $5,918 \times 10^{-7}$ pies³ [0,168 x 10⁻⁷ m³] (para un gránulo de 1/8 pulgada [0,3 cm] por 1/8 pulgada [0,3 cm]), A es el área de superficie de un gránulo de PTT = 0,001363 pies² [0,0001266 m²] (de nuevo para un gránulo de 1/8 pulgada [0,3 cm] por 1/8 pulgada [0,3 cm]), h es el valor uniforme de la conductancia de calor de la superficie, es decir, el coeficiente de transferencia de calor entre el agua y los gránulos de PTT. La conductancia de superficie h puede calcularse a partir de la Ecuación 2:

35 (Ec. 2)
$$hd_p / h_F = \left(0,35 + 0,56 N_{Re}^{0,5}\right) N_{Pr}^{0,31}$$

en la que

40
$$N_{Re} = \frac{v_R d_p}{\eta_F}$$

$$N_{Pr} = \frac{h_F}{C_{p,F} \eta_F}$$

45 En la que d_p es el diámetro de los gránulos de PTT = 1/8 pulgada (0,3 cm), h_F es la conductividad térmica del fluido (agua) = 0,3795 BTU/ hr • pies • °F (0,6568 W/m • °K) a 70 °C, N_{Re} es el número de Reynolds, v_R es la velocidad relativa entre los gránulos de polímero y el agua en pies/seg, η_F es la viscosidad del fluido, N_{Pr} es el número de Prandtl, $C_{p,F}$ es la capacidad térmica del fluido.

En estos cálculos se asumió que hay una insignificante resistencia interna en el gránulo a la transferencia de calor y

que el gránulo tiene forma esférica alargada.

Para asegurar que los gránulos se cristalicen lo suficiente como para prevenir el bloqueo, es deseable cristalizar los gránulos hasta el punto que el producto no muestre un pico llamativo de cristalización fría en su termograma DSC. El grado impartido de cristalización se relaciona con la densidad inicial del polímero y VI, la temperatura del agua y la duración de tiempo que el polímero se sumerge. La siguiente tabla proporciona una guía general sobre tiempos de inmersión necesarios para conseguir el 35 % o más de cristalinidad (para tereftalato de polítrimetileno no-deslustrado) sobre un intervalo de temperatura de 60 a 100 °C.

5

Temperatura del Agua (°C)	Tiempo de Cristalización
60	20 minutos
65	3 minutos
70	30 segundos
80	10 segundos
90	5 segundos
100	3 segundos

10 Para el funcionamiento comercial, la conveniencia de una cristalización más rápida debe equilibrarse frente al coste de mantener temperaturas más elevadas de agua. La temperatura alta también se limita por la tendencia del tereftalato de polítrimetileno a sufrir degradación hidrolítica (detectada como un descenso en la viscosidad intrínseca) a temperaturas superiores a 95 °C. Preferentemente, la temperatura del agua está dentro del intervalo de 65 °C a 85 °C y el polímero se sumerge durante un periodo no superior a 3 minutos, preferentemente durante un tiempo dentro del intervalo de 30 segundos a 3 minutos, con polímero deslustrado que generalmente requiere una inmersión más larga que el polímero no deslustrado.

15

Los gránulos de tereftalato de polítrimetileno tratados por el procedimiento de la invención generalmente tienen una apariencia opaca y generalmente muestran las siguientes propiedades físicas:

20

- Densidad de al menos 1,33 g/cm³
- Cristalinidad de al menos 35 %
- Tg de al menos 55 °C, preferentemente al menos 60 °C
- Tamaño aparente de cristalita de al menos 10 nm

Como aquí se usa, la cristalinidad se refiere a un aumento en la fracción cristalina y un descenso en la fracción amorfa del polímero. En general, se desea una cristalinidad superior al 35 %, preferentemente dentro del intervalo de 36 a 45 %. El cálculo de la cristalinidad aquí se basa en la relación de la cristalinidad fraccional del volumen (X_c) de la muestra con la densidad (D_s) de la muestra:

25

$$X_c = (D_s - D_a) / (D_c - D_a)$$

en la que D_s es la densidad de la muestra, D_a es la densidad del tereftalato de polítrimetileno amorfo (= 1,295 g/cm³) y D_c es la densidad del cristal de tereftalato de polítrimetileno (= 1,387 g/cm³). La cristalinidad fraccional del peso es igual a (D_c/D_s)*X_c.

30

Después del tiempo seleccionado de permanencia en el conducto de cristalización en agua caliente, la pulpa gránulo/agua puede descargarse en una secadora de gránulos. La temperatura de los gránulos de PTT tras CAC puede ser 70 a 80 °C. Para reducir la tendencia de los gránulos de PTT a bloquearse durante el almacenaje, los gránulos de PTT pueden enfriarse por debajo de su temperatura de transición vítrea. Los gránulos pueden enfriarse a una temperatura inferior a 60 °C bien mediante enfriamiento con agua fría de camino a la secadora o, si el ambiente de la secadora es lo suficientemente frío, en la propia secadora. La temperatura de transición vítrea de los gránulos de PTT con cristalinidad de aproximadamente 36 % de peso es alrededor de 50 °C. Por lo tanto, los gránulos de PTT deberían enfriarse por debajo de 50 °C o la aglomeración puede producirse de nuevo.

35

40

La secadora de gránulos puede incluir un mecanismo para extraer el agua mediante fuerza centrífuga. Los gránulos pueden enfriarse en la secadora o en otro lugar. Después de completar la extracción de agua y la operación de secado, los gránulos pasan a un clasificador. El objeto del clasificador es extraer finos y gránulos demasiado grandes. Los finos de los gránulos, el polvo y los gránulos demasiado pequeños se extraen primero pasando los gránulos a través de un tamiz. A continuación, los gránulos pasan a través de una placa perforada donde los gránulos demasiado grandes se retienen en la placa y se extraen mientras los gránulos del tamaño deseado pasan a través de la placa.

Las etapas de clasificación y enfriamiento de los gránulos cristalizados de PTT a menos de 50 °C se realizan con una pieza del equipo de clasificación. Se inserta una sección de enfriamiento entre dos secciones de clasificación del gránulo. Un diagrama de bloques de un aparato para enfriar los gránulos mientras se clasifican se muestra en la Figura 2. Este aparato está incorporado en el clasificador 10 mostrado en la Figura 1. Después de la operación de secado, los gránulos de PTT se introducen en un clasificador, 10. Los finos de los gránulos, el polvo y los gránulos demasiado pequeños se retiran primero pasando los gránulos a través de un tamiz, 22. El tamiz 22 es típicamente, pero no se limita a, un tamiz metálico de malla 8 con un diámetro de 0,06 cm hecho de acero inoxidable. Después, los gránulos pasan a través de una sección con placa de porción 23 donde el aire está fluyendo por ella desde abajo para pasar a través de la placa de porción para enfriar los gránulos. El aire puede estar a cualquier temperatura, siempre y cuando la temperatura del aire esté por debajo de la temperatura del gránulo. El aire también puede incorporarse en un número de maneras. Un procedimiento efectivo fue usar aire de un calefactor centrífugo con una temperatura de aire de, por ejemplo, aproximadamente 25 a 30 °C. El enfriamiento del aire también puede generarse por succión desde el clasificador. Después, los gránulos se mueven a una placa perforada 24, donde los gránulos demasiado grandes se retienen en la placa y se extraen, en la que los gránulos del tamaño deseado pasan a través de la placa. Esta placa perforada 24 usada para extraer los gránulos demasiado grandes es típicamente, pero no se limita a, una placa de acero inoxidable de calibre 16 perforada con agujeros redondos de 0,05 cm. Aquellos expertos en la técnica verán variaciones que pueden hacerse dentro del alcance de la invención.

En el cálculo del tiempo necesario de permanencia para enfriar los gránulos de PTT de, por ejemplo, 80 °C a 40 °C, de nuevo se asume que hay una insignificante resistencia interna dentro del gránulo a la transferencia de calor y que el gránulo tiene una forma esférica alargada. Asumiendo un gránulo de PTT de 0,3 cm por 0,3 cm (aquí considerado como una esfera de 0,3 cm) que se enfría desde algún estado de temperatura inicial uniforme T_i en una corriente de aire fluido de temperatura T_f , la ecuación de conducción de calor para el gránulo lleva a la siguiente:

$$(Ec. 4) \quad \theta = \frac{cwV}{hA} \operatorname{Ln} \frac{T - T_f}{T - T_i}$$

en la que θ es el tiempo necesario para conseguir temperatura T en todo el gránulo, T_i es la temperatura inicial de superficie del gránulo de PTT, T_f es la temperatura ambiente del fluido (aire), T es la temperatura uniforme del gránulo en el tiempo instantáneo θ , c es la capacidad media de calor de los gránulos de PTT (entre 40 °C y 80 °C, $c = 0,2998 \text{ BTU/LB} \cdot ^\circ\text{F}$ [$1,255 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{K}$]), w es el peso específico de un gránulo de PTT, V es el volumen de un gránulo de PTT, A es el área de superficie de un gránulo de PTT = $0,001363 \text{ pies}^2$ [$0,0001266 \text{ m}^2$], h es el valor uniforme de la conductancia de calor de la superficie, es decir, el coeficiente de transferencia de calor entre el aire y los gránulos de PTT. La conductancia de superficie h puede calcularse a partir de:

$$(Ec. 5) \quad hd_p / h_F = (0,35 + 0,56 N_{\text{Re}}^{0,5}) N_{\text{Pr}}^{0,31}$$

en la que

$$N_{\text{Re}} = \frac{v_R d_p}{\eta_F}$$

$$N_{\text{Pr}} = \frac{h_F}{C_{p,F} \eta_F}$$

En la que d_p es el diámetro de los gránulos de PTT = 1/8 pulgada (0,3 cm), h_F es la conductividad térmica del fluido (aire) = $0,015 \text{ BTU/hr} \cdot \text{pies} \cdot ^\circ\text{F}$ ($0,026 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{K}$) a 27 °C, N_{Re} es el número de Reynolds, v_R es la velocidad relativa entre los gránulos de polímero y el aire, η_F es la viscosidad del aire, N_{Pr} es el número de Prandtl, $C_{p,F}$ es la capacidad térmica del aire.

Para calcular el área de superficie de la placa de porción de enfriamiento necesaria para entrar en contacto con los gránulos y la velocidad de flujo necesaria, se asumió:

1. El área de superficie en contacto con los gránulos debe ser lo suficientemente grande como para permitir una única capa de gránulos sobre la placa de porción durante el procedimiento de enfriamiento.
2. El único gránulo puede considerarse de forma cilíndrica (1/8 pulgada [0,3 cm] en longitud y 1/8 pulgada [0,3 cm] de diámetro)

El volumen de un único gránulo de PTT es $5,918 \times 10^{-7} \text{ pies}^3$ ($0,168 \times 10^{-7} \text{ m}^3$) y la densidad del gránulo de PTT es

80,7 lb/pies³ (1293 kg/m³). Con un tiempo de permanencia de 2 segundos y una producción de 520 lb/hr (236 kg/hr), el número de gránulos en la placa de porción de enfriamiento 23 de la Figura 2 en cualquier momento dado es 6048 (donde cada gránulo tiene un área de superficie de $1,085 \times 10^{-4}$ pies² [$0,1 \times 10^{-4}$ m²]). Esto lleva a una figura para el área de superficie de la placa de porción de 0,656 pies² (0,06 m²). Considerando que solamente un cierto porcentaje del área de la placa de porción es el área abierta que permite pasar el aire a través de ella, entonces puede emplearse un área de tamiz con ranura de 1,5 pies² (0,14 m²) con buenos resultados.

El caudal del aire debería ser lo suficientemente alta como para permitir que el aire pase a través de los espacios entre los gránulos y tener los gránulos fluidificados con el apoyo de la placa de porción. El espacio entre cualquier placa de porción adyacente debería ser lo suficientemente grande como para permitir que el aire fluya a través de él, mientras que el espacio debería ser lo suficientemente pequeño para no permitir que los gránulos se caigan por él. En la práctica, la anchura de la placa de porción puede ser adecuadamente alrededor de 4 milímetros. Es preferente no fluidificar completamente los gránulos.

Aunque el procedimiento de la presente invención preferentemente se realiza continuamente, puede funcionar como un procedimiento de lotes. El procedimiento se realiza preferentemente de manera continua para conseguir eficiencia. La integración de la cristalización en un procedimiento continuo de polimerización puede implicar la coordinación con procedimientos corriente arriba y corriente abajo, un control cuidadoso del tiempo de permanencia de los gránulos en el cristalizador para una cristalización uniforme de los gránulos, reciclaje del agua para reusarla, junto con medios adicionales para filtración, control de temperatura, etc. En el modo de lotes, la administración del gránulo al eductor se realiza como cargas discretas mientras que la curva de CAC recircula constantemente.

Ya sea en la cristalización continua o en lotes, los gránulos de tereftalato de polítrimetileno se sumergirán en agua caliente a temperaturas dentro del intervalo de 50 a 95 °C, preferentemente 65 a 95 °C, más preferentemente 65 a 85 °C, durante un tiempo suficiente para conseguir la cristalinidad deseada. Esto permite que el calor latente se use para la auto-cristalización. Directamente después de la granulación, los gránulos tiene una energía latente que es lo suficientemente alta como para iniciar la cristalización a 50 hasta 95 °C. Como aquí se usa, la cristalinidad indica el grado de cristalización. En general, se desea una cristalinidad superior al 35 %, preferentemente dentro del intervalo de 36 a 45 %, medida como se ha descrito anteriormente.

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar mejor la invención aquí divulgada. Los ejemplos solamente tienen por objeto ser medios de ilustración y no deberían interpretarse como limitadores del alcance de la invención de ninguna manera. Aquellos expertos en la técnica reconocerán muchas variaciones que pueden hacerse sin salir del espíritu de la invención divulgada.

Ejemplo 1

Se realizó un ensayo del procedimiento y aparato de cristalización en agua caliente (CAC). La temperatura del agua, la velocidad de flujo del agua, el tiempo de permanencia del gránulo en la corriente de agua, y la presión del agua en el eductor para cuatro ensayos se muestran en la Tabla 1. El contenido del gránulo en el agua fue un poco menos que 2 % de peso, una proporción de peso agua:gránulo de un poco más de 50:1. En cuatro experimentos separados los gránulos cortados en seco se introdujeron en el eductor CAC con una velocidad de flujo de entre 35 y 40 gmp (132,5 a 151,4 litros por minuto). La temperatura del agua, la cristalinidad antes y después de CAC y el efecto enfriador con la clasificación se muestran en la Tabla 2. Las cristalinidades del gránulo después de CAC fueron todas superiores al 35 % cuando la temperatura del agua en CAC fue cerca de o superior a 70 °C. Las temperaturas de transición vítrea de aquellos gránulos cristalizados en agua caliente fueron todas por encima de 55 °C y por lo tanto no hubo problemas de aglomeración bajo todas las típicas condiciones de almacenaje y los procedimientos de transporte. El uso de temperaturas calientes de agua por debajo de 60 °C necesitaría un tiempo más largo de permanencia, es decir, un tubo más largo de CAC.

En las tres últimas series, los gránulos se enfriaron en el procedimiento combinado clasificación-enfriamiento como se ha descrito anteriormente. En estas tres series las temperaturas del gránulo se midieron insertando un termopar en la pila del gránulo. La sección de enfriamiento enfrió satisfactoriamente los gránulos a una temperatura inferior a 50 °C. Las temperaturas de transición vítrea de estos gránulos cristalizados en agua caliente fueron todas por encima de las temperaturas de los gránulos y por lo tanto no se produjeron problemas de aglomeración cuando estos gránulos se almacenaron.

Tabla 1

Temperatura de la corriente de agua caliente (°C)	Velocidad de flujo del agua (GPM) (LPM)	Tiempo de Permanencia de los Gránulos en la corriente de Agua (Segundos)	Presión del Agua en el Eductor (PSIG) (kPag)
66	36,5 (138,1)	100	50 (345)
68	39 (147,6)	93	60 (414)
70	41,5 (157,1)	86	70 (483)
70	44,1 (166,9)	81	80 (552)

Tabla 2

Temperatura de la corriente de agua caliente (°C)	Cristalinidad antes de CAC (%)	Cristalinidad después de CAC (%)	Temperatura del Gránulo después del Enfriamiento con Clasificación (° C)
59.5	17,7	33,6	-----
67.5	17,7	40,6	34.0-36.0
74.5	17,7	42,1	38.0-41.8
76.0	17,7	42,4	38.0-43.9

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para reducir la auto-adhesividad de los gránulos de tereftalato de polítrimetileno que comprende:
- 5 a) introducir gránulos de tereftalato de polítrimetileno que tienen una viscosidad intrínseca de al menos 0,4 dl/g en un tubo que contiene un líquido que se mueve a través del tubo, causando de este modo que los gránulos se muevan a través del tubo con el líquido; en el que la proporción del peso del líquido con el del gránulo es superior a 6,67:1 y en el que la velocidad de flujo del líquido en el conducto es suficiente para prevenir que los gránulos se asienten;
- 10 b) ajustar la temperatura de los gránulos y el líquido a una temperatura de 50 a 95 °C durante un tiempo suficiente para inducir un grado de cristalinidad de al menos 35 % en los gránulos;
- c) separar los gránulos del líquido;
- d) dirigir los gránulos separados al clasificador;
- 15 e) retirar los finos de los gránulos, el polvo, y los gránulos demasiado pequeños pasando los gránulos a través de un tamiz en el clasificador;
- f) pasar los gránulos a través de una sección con placa de porción en el clasificador donde el aire fluye a través para enfriar los gránulos;
- g) pasar los gránulos a través de una placa perforada en el clasificador que retiene los gránulos demasiado grandes; y
- h) extraer los gránulos del clasificador.
- 20 2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que la proporción del peso del líquido con el de los gránulos es de 10:1 a 100:1.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 ó 2 en el que los gránulos de tereftalato de polítrimetileno se mantienen en contacto con el líquido durante un tiempo dentro del intervalo de 3 segundos a 5 minutos.
- 25 4. El procedimiento de las reivindicaciones 1 a 3 en el que los gránulos están en contacto con el líquido durante un tiempo suficiente como para producir gránulos de tereftalato de polítrimetileno que tienen una transición vítrea de al menos 55 °C.
5. El procedimiento de las reivindicaciones 1 a 4 en el que los gránulos de tereftalato de polítrimetileno tienen un termograma de un calorímetro de barrido diferencial **caracterizado por** la ausencia de un pico de cristalización fría.
- 30

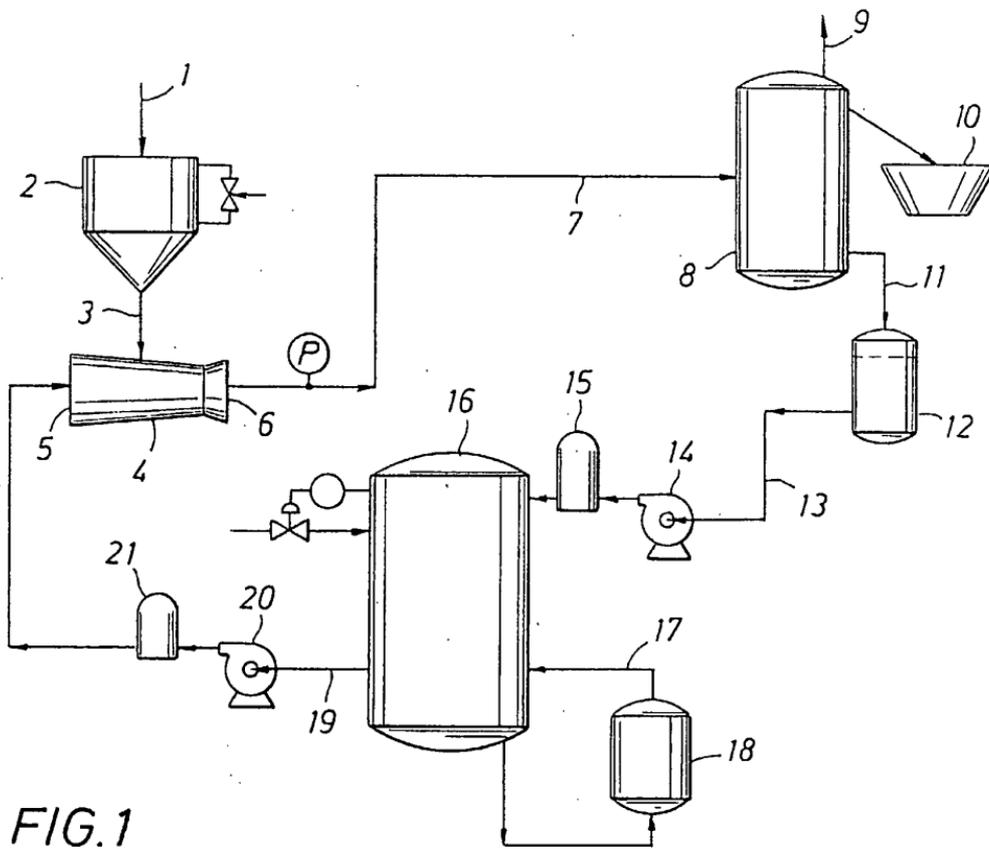


FIG. 1

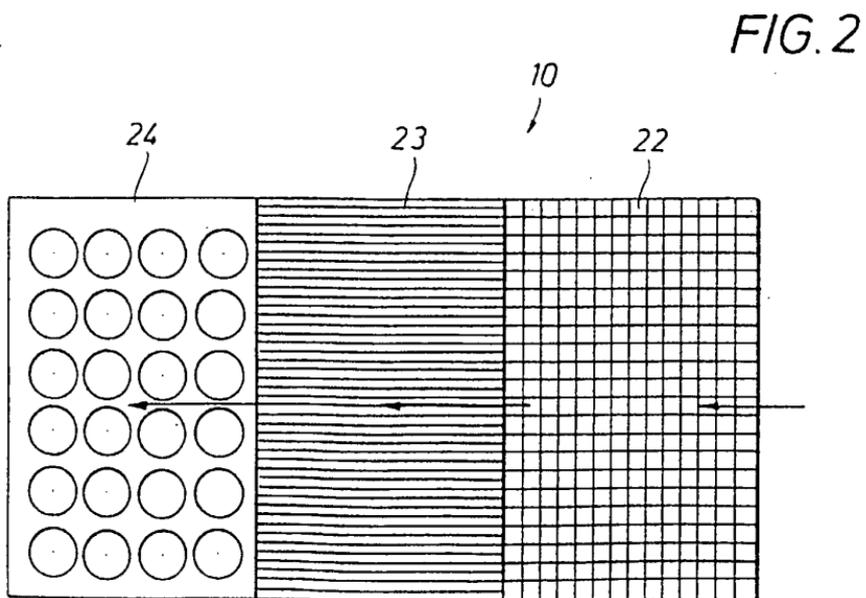


FIG. 2