

ÖZET

KİMYASAL BİR POLİOL ÜRETİM YÖNTEMİ

5 Buluş, esnek poliüretan köpük üretimi sırasında meydana gelen firelerin tekrar sisteme kazandırılması için poliüretan köpük fireleri kullanılarak kimyasal bir poliöl üretim yöntemi ile ilgilidir.

İSTEMLER

1. Esnek poliüretan köpüklerin (PUR) üretimi esnasında çıkan firelerin (veya atıkların) tekrar sisteme kazandırılması için,

– Birinci aşamada baz poliölün, doğal yağın ve anhidritin reaktöre eklenmesi

5 – İkinci aşamada sıcaklığın belirli bir sıcaklık değerine çıkarılması ile ilk adımdaki reaktiflerin ısıtılması

– Üçüncü aşamada oksitleme ajanının reaktöre belirli bir sürede dozajlanması ve reaksiyon egzotermik olduğu için bu sırada sıcaklığın belirli bir değerin üzerine çıkmaması için soğutmanın yapılması

10 – Dördüncü aşamada dozajlama bittikten sonra belirli bir süre ve sıcaklıklarda reaksiyona devam edilmesi

– Beşinci aşamada oksidasyon reaksiyonu bittikten sonra sıcaklığın belirli bir değere çıkarılarak var olan reaktiflerin ısıtılması

15 – Altıncı aşamada esnek PUR köpük atıklarının var olan reaktiflere belirli bir süre boyunca eklenmesi ve bu sırada kontrollü olarak sıcaklığın, bir başlangıç sıcaklığından belirli sıcaklık değerlerine çıkarılarak var olan reaktiflerin ısıtılması

– Yedinci aşamada asit numarası belirli bir değerin altına düştüğünde reaktörde belirli bir değerde vakum uygulanması ve reaktördeki su belirli bir yüzdelik oranın altına düşünceye kadar vakuma devam edilmesi

20 – Sekizinci aşamada reaktörün belirli bir sıcaklık değerine soğutulması ve geri-dönüştürülmüş poliölün elde edilmesi

adımlarını sırası ile içermesi ile **karakterize edilen** bir geri dönüştürülmüş poliöl üretim yöntemi.

25 2. İlk adımda kullanılan baz poliöl'ün, OH değeri 46-50 mgKOH/g ve molekül ağırlığı 3000-3500 g/mol olan poliether triol olması ile **karakterize edilen** istem 1'deki gibi yöntem.

3. İlk adımda kullanılan doğal yağın palm yağı ve bunun iyot sayısının 57-65 gI/100 g ve 1,5-2,0 DB/mol değerinde olması ile **karakterize edilen** istem 2'deki gibi yöntem.

30 4. Yöntemin ilk adımında bahsedilen doğal yağın 1,7 DB/mol değerindeki palm yağı olması ile **karakterize edilen** istem 3'deki gibi yöntem.

5. İlk adımda toplam miktara göre ağırlıkça % 25 ila % 30 oranında poliether poliöl (baz poliöl) , % 20 ila % 25 düşük çift bağ içeren doğal yağ ve % 4 ila % 8 anhidrit kullanılması ile **karakterize edilen** istem 4'deki gibi yöntem.
6. İkinci adımda kullanılan oksidasyon ajanının toplam miktara göre ağırlıkça % 2 ila % 5 oranında kullanılması ile **karakterize edilen** istem 5'deki gibi yöntem.
7. İkinci adımda bahsedilen sıcaklığın 40 °C ila 50 °C olması ile **karakterize edilen** istem 6'daki gibi yöntem.
8. Üçüncü adımda bahsedilen sıcaklığın, 80 °C'nin üzerinde olmaması ile **karakterize edilen** istem 7'deki gibi yöntem.
9. Beşinci adımda bahsedilen sıcaklık değerinin, 110 °C ila 130 °C olması ile **karakterize edilen** istem 8'deki gibi yöntem.
10. Altıncı adımda bahsedilen PUR köpük atıklarının, toplam miktara göre ağırlıkça % 38 ila % 42 oranında olması ve var olan reaktiflere eklenme süresinin 2 ila 3 saat olması ile **karakterize edilen** istem 9'daki gibi yöntem.
11. Altıncı adımda sözü edilen başlangıç sıcaklığının 120°C olması ve bu sıcaklık değerinden 200 °C ila 220 °C'ye reaktiflerin sıcaklığı artırılması ile **karakterize edilen** istem 10'daki gibi yöntem.
12. Yedinci adımda, bahsedilen asit numarasının 2 mg KOH/g olması ile **karakterize edilen** istem 11'deki gibi yöntem.
13. Yedinci adımda bahsi geçen vakum değerinin -0.8 atm olması ile **karakterize edilen** istem 12'deki gibi yöntem.
14. Yedinci adımda bahsedilen suyun yüzdelik değerinin % 1'in altında olması ile **karakterize edilen** istem 13'deki gibi yöntem.
15. Son adımda soğutma sıcaklığı değerinin 80 ila 90 °C olması ile **karakterize edilen** istem 14'deki gibi yöntem.

TARİFNAME

KİMYASAL BİR POLİOL ÜRETİM YÖNTEMİ

Teknik Alan

- 5 Buluş, esnek poliüretan köpük üretimi sırasında meydana gelen firelerin tekrar sisteme kazandırılması için esnek poliüretan köpük fireleri kullanılarak kimyasal bir poliöl üretim yöntemi ile ilgilidir.

Önceki Teknik

- 10 Esnek poliüretan köpüğün geri dönüşümüne baktığımızda, birçok yöntemle bunun sağlanabildiği görülmektedir. Fiziksel ya da kimyasal geri dönüşüm yöntemleri kullanılarak atık esnek poliüretan köpüklerin, tekrardan kullanımı mümkün olabilmektedir.

- Dolayısıyla tekniğin bilinen durumunda esnek poliüretan köpük üretimi sırasında meydana gelen firelerin tekrar sisteme kazandırılması için kimyasal geri dönüşüm yöntemleri
- 15 kullanılarak geri dönüştürülmüş poliöl elde edilmektedir. Bunun yanında en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri, atık köpüğün küçük parçalara ayrılıp bir yapıştırıcı kullanılarak ve basınç uygulanarak fiziksel geri dönüşüm yöntemiyle geri dönüşüm köpük elde edilmesidir. En yaygın olarak kullanılan kimyasal geri dönüşüm yöntemleri ise glikoliz, aminoliz ve asidolizdir. Sayılan yöntemlerden her biri kendi içinde avantaj ve dezavantajlara sahiptir.
- 20 Adlarından da anlaşılabacağı gibi dietilen glikol, dipropilen glikol gibi glikol türevleri glikolizde, dietanolamin gibi amin türevleri aminolizde ve dikarboksilik asitler de asidolizde kullanılarak küçük parçalara ayrılmış olan poliüretan köpük malzemeler tekrar kullanmak üzere poliöl geri dönüştürülmektedir. Bunlardan glikoliz yöntemi, poliüretan köpüğün çeşitli diöl bileşikleriyle yüksek sıcaklıklarda reaksiyona sokularak trans-esterifikasyon reaksiyonu yoluyla
- 25 gerçekleştirilmektedir. Bir diğer yöntem olan aminoliz yöntemi, genellikle hidroksil ve amino türevi bileşiklerin kullanımı ile gerçekleştirilmektedir. Diğer bir yöntem olan asidoliz yönteminde ise asidoliz reaksiyonları çeşitli inorganik ve organik asit türleriyle gerçekleştirilmektedir. Glikolizin aksine, asidoliz yönteminde sadece bir faz elde edilmekte ve hiçbir kalıntı üretilmemektedir. Bu nedenle, geri dönüştürülmüş bir poliölün geri
- 30 kazanılmasının verimi %100'e yakındır.

Öte yandan, aminoliz ve glikoliz yöntemlerinde proses sırasında yüksek oranlarda fazlalık (excess) amin ve glikol kullanımı, reaksiyon sonrasında iki faz oluşmasına sebep olmakta (poliöl fazı ve excess ürün fazı) ve daha sonrasında bunların bir ayırma prosesine tabi

tutulmasına sebep olmaktadır. Bunun yanında asidoliz reaksiyonunda kullanılan asitler ve poliüretan atıkları katı fazda olduğu için reaksiyonu kolaylaştırmak amacıyla sisteme bir çözücü eklenmesi gerekmektedir. Bu çözücünün atık poliüretanın oluşumu sırasında kullanılan baz polioliol olması elde edilen ürünün, kullanılan baz polioliol yerine kullanılmasını kolaylaştırmaktadır. Fakat asidoliz reaksiyonu sonunda oluşan disubstituted poliüre yapılarının sonlarındaki karboksilik asit gruplarının (-COOH) kapatılabilmesi için sisteme dietilen glikol gibi çift fonksiyonelli bir alkol eklenerek esterifikasyon reaksiyonu yapılmaktadır. Bunun sonucunda da sistemde ester bağları oluşmakta ve hatta reaksiyona girmemiş glikol kalmaktadır.

- 10 Bu şekilde yapılan çalışmalara bakıldığında başarılı bir şekilde geri dönüştürülmüş polioliol elde edilse de bu ürünün, tekrar esnek poliüretan köpük oluşumu sırasında kullanıldığında birtakım sıkıntılar oluşturduğu görülmüştür. Bu nedenle mevcut teknikte elde edilen ürünler daha çok rigid poliüretan köpük üretiminde kullanılmaktadır. Esnek poliüretan köpük üretimi sırasında karşılaşılan en büyük sıkıntı, kullanılması gereken polioliolun maksimum % 25'inin elde edilen
- 15 geri dönüştürülmüş poliolden kullanıldığında bile sistemde kapalı hücre oluşmasına, reaksiyonun hızlanmasına ve elde edilen esnek PUR köpükte büzölmeler meydana gelmesine sebep olmaktadır. Bunun en büyük sebebinin de esterifikasyon reaksiyonu için sisteme eklenen alkolün (DEG gibi) reaksiyona girmeyip ortamda kalmasından dolayı olduğu düşünülmektedir. Büzölmelerin önüne geçmek için ise sistemde kullanılan katalistin en az % 50 oranında
- 20 azaltılması gerekmektedir. Esnek poliüretan köpük oluşumu sırasında kullanılan katalistin bu oranlarda (>50%) azaltılması ise dengesiz reaksiyonlar veya elde edilen esnek poliüretanın kürlenmemesi gibi başka sorunlara sebep olmaktadır.

- Tekniğin bilinen durumunda yer alan **US2019/0359788A1** numaralı patent dokümanında geri dönüştürüm metodu ile elde edilen poliolden bahsedilmektedir. Söz konusu dokümanda bahsedilen yöntemin ilk aşamasında poliüretan atıkları, dikarboksilik asit, poliether polyol ve serbest radikal başlatıcısı ile 170-210 °C'de reaksiyona tabi tutulmaktadır. İkinci aşamada ise ilk aşamada elde edilen karışımı kısa zincirli diol ya da triolle 180-230 °C'de izosiyanat reaktif polioliol karışımı elde etmektedir. Söz konusu dokümanda ayrıca elde edilen polioliol karışımı
- 30 verilmiştir. Ancak dokümanda oksidasyon reaksiyonu ve doğal yağ kullanımından bahsedilmemiştir ve bu yeniliğin buluşa kattığı teknik etkiden de söz edilmemiştir.

Tekniğin bir diğer bilinen durumunda yer alan **US8030364B2** dokümanında ise polimerik fatty asitler, polibazik asitler, polyol ve amin kullanılarak PET polyol elde edilmesi ve bunun

poliüretan köpükte kullanılmasından bahsedilmiştir. Dokümanda geçen yöntemde önce yağdan polimerik fatty asit ester elde edilip daha sonra alkol ile bu yapı modifiye edilmiştir. Sonrasında yapıya karboksilik asit, DEG ve PET atıkları eklenerek polimerik yağ modifiyeli poliester amin poliol elde edilmiştir. Ancak söz konusu dokümanda bahsedilen yöntemde asidoliz reaksiyonuna değinilmemiştir. Ayrıca yağ asitleri farklı bir amaç için kullanılmıştır. Diğer yandan PET atıkları, dikarboksilik asit ve DEG kullanılarak esterifikasyon yöntemiyle poliester poliol elde edilmiş ve elde edilen poliester poliol poliüretan köpük üretiminde kullanılmıştır. Söz konusu doküman, esnek poliüretan atıklarının geri dönüşümü ile alakalı değildir. Söz konusu geri dönüşümlü atık, PET atığıdır. Diğer yandan, elde edilen poliolun esnek poliüretan köpük üretiminde kullanımı söz konusu değildir. Dolayısıyla elde edilen poliol, rigid PUR köpük sistemleri için elde edilmiş bir üründür.

Tekniğin bir diğer bilinen durumunda yer alan **EP0682063A1** patent dokümanında ise düşük molekül ağırlıklı diol ya da poliol ve üre ya da karbamik asit ile poliüretan atıklardan poliol elde edilmesinden bahsedilmiştir.

Bir diğer **US4044046** numaralı önceki teknik dokümanda ise diol ve fosfat bazlı malzemeler kullanılarak 200 °C’de poliüretan atıklarından poliol elde edilmesinden bahsedilmiştir.

Tekniğin bilinen durumunda yer alan dokümanlar incelendiğinde esnek PUR köpük atıklarından asidoliz ile poliol üretim yönteminde kullanılan doğal yağ bileşeni anlatılmamıştır.

Buluşun Kısa Açıklaması

Buluşun amacı, esnek poliüretan köpük üretimi sırasında meydana gelen firelerin tekrar sisteme kazandırılması için poliüretan köpük fireleri kullanılarak kimyasal bir poliol üretim yöntemi gerçekleştirmektir.

Buluş ile esnek poliüretan köpük atıklarından kimyasal bir yöntem ile poliol elde edilerek, poliolün yeniden kullanımı sağlanmaktadır. Söz konusu kimyasal yöntemde elde edilen poliol, tekniğin bilinen durumunda kullanılan asidoliz yönteminden farklı olarak doğal yağ kullanılarak üretilmektedir. Böylelikle asidoliz reaksiyonu sonrasında oluşan disubstituted üredeki karboksilik asit bağını kapatmak için bir esterifikasyon aşamasına gerek duyulmamaktadır. Ve bu sayede sistem içerisinde çapraz bağlanmayı arttıran fazlalık (excess) bir diol olmamaktadır. Kullanılan doğal yağ olan palm yağı, oksitleyici ajan sayesinde epoksidize palm yağına dönüşmekte ve sonrasında epoksidize palm yağı, disubstituted üredeki karboksilik asit grubu ile reaksiyona girerek OH bağı olan bir ürüne (poliole) dönüşmektedir.

Ayrıca esnek poliüretan köpüklerden elde edilen poliölün içeriğinde doğal yağ olmasından dolayı tekniğin bilinen durumundan kullanım miktarı ve elde edilen köpüğün özellikleri bakımından farklılık göstermektedir. Yapılan araştırmalara göre asidoliz yöntemi ile elde edilen poliollerin kullanımı toplam poliölün maksimum %25'i kadar olmaktadır ve elde edilen esnek poliüretan köpüğün orijinal köpüğe göre sertliği ve kapalı hücre miktarı artmakta ve köpükte büzölmeler meydana gelmektedir. Fakat buluş konusu yöntemde, palm yağı kullanılarak bu negatif etkilerin geçtiğı ve daha yüksek miktarlarda geri dönüştürölmüş poliölün kullanılabildiğı görölmüştür.

Sekillerin açıklaması:

10 **Şekil 1:** Buluş konusu yöntemin akış şemasıdır.

Şekillerdeki Referansların Açıklanması

Buluşun daha iyi anlaşılabilmesi için şekillerdeki numaraların karşılığı aşağıda verilmiştir:

BP- Baz Poliöl

15 **PUR-** Poliüretan Köpük Atıkları

DY- Doğal Yağ

AN- Anhidrit

A- Asidoliz

OA- Oksitleme ajanı

20 **GDP-** Geri dönüştürölmüş poliöl

Buluşun Detaylı Açıklaması

Esnek poliüretan köpüklerin (PUR) üretimi esnasında çıkan firelerin (veya atıkların) tekrar sisteme kazandırılması için buluş konusu geri dönüştürölmüş poliöl üretim yöntemi aşağıdaki

25 adımları sırası ile içermektedir:

- İlk aşamada baz Poliölün, doğal yağın ve anhidritin reaktöre eklenmesi
- İkinci aşamada sıcaklığın belirli bir sıcaklık değerine çıkarılması ile ilk adımdaki reaktiflerin ısıtılması
- Üçüncü aşamada oksitleme (veya oksidasyon) ajanının reaktöre belirli bir sürede dozajlanması ve reaksiyon egzotermik olduğı için bu sırada sıcaklığın belirli bir değerin üzerine çıkmaması için soğutmanın yapılması
- Dördüncü aşamada dozajlama bittikten sonra belirli bir süre ve sıcaklıklarda reaksiyona devam edilmesi

30

- Beşinci aşamada oksidasyon reaksiyonu bittikten sonra sıcaklığın belirli bir değere çıkarılarak var olan reaktiflerin ısıtılması
- Altıncı aşamada esnek PUR köpük atıklarının var olan reaktiflere belirli bir süre boyunca eklenmesi ve bu sırada kontrollü olarak sıcaklığın, bir başlangıç sıcaklığından belirli sıcaklık değerlerine çıkarılarak var olan reaktiflerin ısıtılması
- Yedinci aşamada asit numarası belirli bir değerin altına düştüğünde reaktöre belirli bir değerde vakum uygulanması ve reaktördeki su belirli bir yüzdelik oranın altına düşünceye kadar vakuma devam edilmesi
- Sekizinci aşamada reaktörün belirli bir sıcaklık değerine soğutulması ve geri-dönüştürülmüş poliölün elde edilmesi

Yöntemin ilk adımında kullanılan Baz Poliöl olarak, OH değeri 46-50 mgKOH/g ve molekül ağırlığı 3000-3500 g/mol olan poliether triol (veya poliether poliöl) kullanılmaktadır. Asidoliz sırasında baz poliöl reaksiyona girmemekte sadece çözücü gibi davranmakta ve viskozitenin düşmesini sağlayarak işlenebilirliği arttırmaktadır. Burada tercih edilen poliölün yukarıda belirtilen özellikte olması önemlidir. Çünkü kullanılan baz poliöl hali hazırda esnek PUR köpük üretiminde kullanılan poliöl ile aynıdır ve işlem sonrasında çözücü olarak kullanılan malzemenin esnek PUR üretimi sırasında oluşturabileceği negatif etkilerinden kaçınmak amaçlı tercih edilmektedir.

Ayrıca doğal yağ olarak, palm yağı kullanılmaktadır ve bunun iyot sayısı 57-65 gI/100 g yağ'dır. Burada belirtilen iyot numarası önemlidir. Çünkü iyot numarası ile çift bağ, doğru orantılıdır ve bu iyot sayısına denk gelen çift bağ sayısı 1,5-2,0 DB/ mol yağ'dır.

Yöntemin ilk adımında, toplam miktara göre ağırlıkça % 25 ila % 30 oranında poliether poliöl (baz poliöl), % 20 ila % 25 düşük çift bağ içeren doğal yağ, % 4 ila % 8 anhidrit kullanılmaktadır. Söz konusu doğal yağ, buluşun tercih edilen uygulamasında 1,7 DB/mol değerindeki palm yağıdır.

İkinci adımda kullanılan oksidasyon ajanı, toplam miktara göre ağırlıkça % 2 ila % 5 oranında kullanılmaktadır. Oksidasyon ajanı olarak oksijen (O₂), ozon (O₃), hidrojen peroksit (H₂O₂), inorganik peroksitler ya da peroksi asitler kullanılmaktadır. İkinci adımda bahsedilen sıcaklık, 40 °C ila 50 °C'dir.

Üçüncü adımda bahsedilen oksitleme ajanının dozajlanması, 1 ila 2 saattir.

Üçüncü adımda bahsedilen sıcaklık, 80 °C'nin üzerinde olmamalıdır.

Dördüncü adımda bahsedilen süre 1 ila 2 saat, sıcaklık ise 70 °C ila 80 °C'dir.

Beşinci adımda bahsedilen sıcaklık değeri, 110 °C ila 130 °C'dir.

Altıncı adımda bahsedilen esnek PUR köpük atıkları, toplam miktara göre ağırlıkça % 38 ila % 42 oranındadır. Ayrıca altıncı adımda bahsedilen esnek PUR köpük atıklarının var olan reaktiflere eklenme süresi, 2 ila 3 saattir. Ayrıca aynı adımda sözü edilen başlangıç sıcaklığı 120°C olup, bu sıcaklık değerinden 200 °C ila 220 °C'ye reaktiflerin sıcaklığı artırılmaktadır.

Yedinci adımda, bahsedilen asit numarası 2 mg KOH/g' ve bahsi geçen vakum değeri -0.8 atm'dir. Ayrıca yedinci adımda bahsedilen suyun yüzdelik değeri, % 1'dir.

10 Son adımda soğutma sıcaklığı değeri, 80 ila 90 °C'dir.

Buluş konusu geri dönüştürülmüş poliöl üretim yönteminde çözücü olarak kullanılan baz poliöl miktarı, yarıya düşürülerek kalan miktar, düşük çift bağ oranı içeren bitkisel yağ ile tamamlanmaktadır. Söz konusu çalışmalarda elde edilen geri dönüştürülmüş poliölün, esnek poliüretan köpük içerisinde çok daha rahat bir şekilde kullanılabildiği görülmüştür. Bunun yanında karşılaşılan sorunlarda ise azalmalar gözlenmiş ve elde edilen esnek poliüretanın yapısının iyileştiği görülmüştür. Yapılan araştırmalarda ise buna benzer bir çalışmanın daha önce hiç yapılmadığı anlaşılmıştır.

Buluş konusu asidoliz yöntemi sırasında doymamış (unsaturated) bitkisel yağ kullanımı, reaksiyon sırasında elde edilen poliölün esnek poliüretan köpük reaksiyonu sırasında çapraz bağ (crosslinking) oluşumunun azalmasını sağlayarak, kapalı hücre (closed cell) oluşumunu ve köpükteki büzölmeleri (shrinkage) engellemektedir. Doymamışlık demek yağ içerisinde çift bağların bulunması demektir. Burada kullanılacak bitkisel yağın özellikleri düşük çift bağ içermesidir. Yani bir mol yağ içerisindeki çift bağ sayısının 1,5-2,0 aralığında olması beklenmektedir (1,5-2,0 çift bağ/mol yağ). Hiç çift bağ içermese köpük içerisinde reaksiyona girmeyeceği için yapıda bozukluklara sebep olacaktır. 2,0 çift bağ/mol yağ'dan daha fazla çift bağ içeren bitkisel yağların kullanımında ise fonksiyonellik artacağından çapraz bağlanmalar artacak ve yağ kullanımı bir avantaj sağlamayacaktır. Bu nedenle yağ olarak 1,7 çift bağ/ mol yağ değerinde palm yağı tercih edilmiştir.

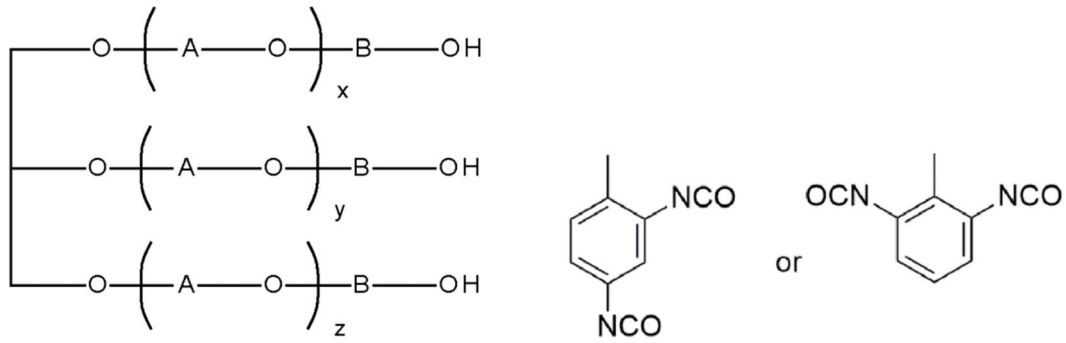
Yöntemin reaksiyon mekanizması şu şekildedir: Yağ içerisinde bulunan çift bağlar önce epoksi bağlarına dönüşmekte ve daha sonrasında bu epoksi bağları, disubstituted poliüre yapılarının

uçlarında kalan asitlerle reaksiyona girmekte ve asitliği düşürmekte ve reaktörde sadece OH bağlarının oluşmasını sağlamaktadır. Ve bu sayede köpük içerisinde çapraz bağlanmayı arttıran fazlalık (excess) bir diol olmamaktadır. Böylelikle asidoliz reaksiyonu sonrasında bir esterifikasyon reaksiyonuna ihtiyaç duyulmamaktadır.

- 5 Oksidasyon reaksiyonunun sebebi; reaktörde önce anhidrit ve yağ, bir oksidasyon aracı ile oksitlenmektedir. Anhidrit oksitlendiğinde, monoperoksi dikarboksilik asitler oluşmaktadır. Monodikarboksilik asitler dikarboksilik asitlere göre daha reaktif olduklarından reaksiyonu hızlandırmakta ve verimi arttırmaktadır. Yağ oksitlendiğinde ise çift bağlar, epoksi bağlarına dönüşmekte ve oluşan epoksi bağları daha sonra oluşan disubstituted ürelerin uçlarında bulunan
- 10 karboksilik asit bağları ile reaksiyona girerek OH bağları oluşturmakta ve bu sayede karboksilik asitler kapatıldığından esterifikasyon reaksiyonuna gerek kalmamaktadır.

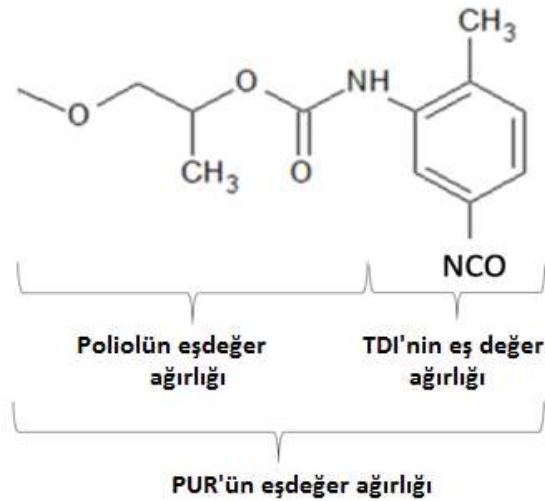
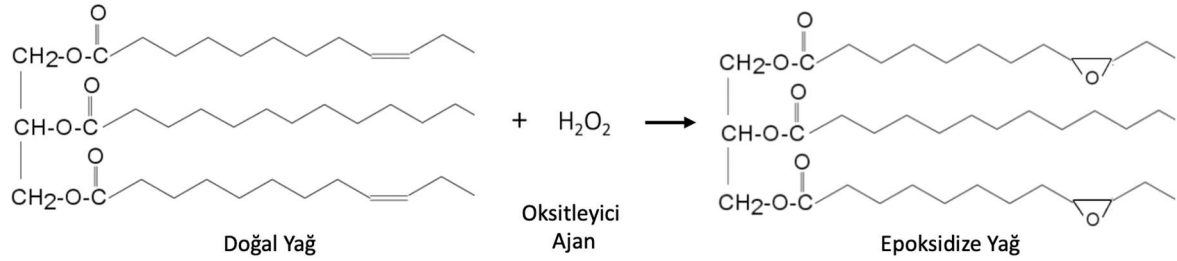
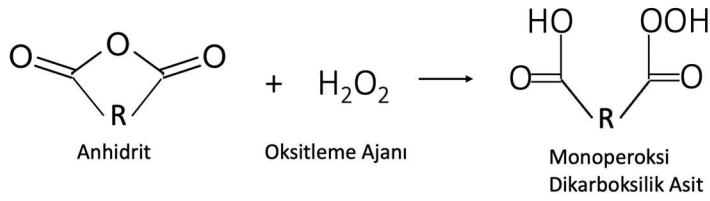
- Standart esnek poliüretan köpük üretiminde kullanılan poliöl (OH değeri 46-50 mgKOH/g ve molekül ağırlığı 3000-3500 g/mol olan poliether triol, equivalent ağırlığı:1120-1220 g/mol) ve
- 15 izosiyanat (80:20 2,4-2,6 tolüen diizosiyanat, equivalent ağırlığı:87 g/mol) yapıları Şema-I’de verilmiştir.

Şema I



- 20 Buluş konusu yöntemdeki reaksiyon şeması (**Şema II**) aşağıdaki gibi olup, reaktöre eklenen bileşenlerden ilk olarak anhidrit ve yağın oksidasyon reaksiyonu gerçekleşmektedir.

Sema II



5

Kullanılan esnek PUR atık miktarının molekül ağırlığı hesabı aşağıda verilmiştir.

$$1170 \text{ g/mol} + 87 \text{ g/mol} = \underline{\underline{1257 \text{ g/mol}}}$$

Her 1 mol eşdeğer (equivalent) poliüretan, oksidasyon sonucu 1 mol monoperoksi dikarboksilik asite dönüşmektedir.

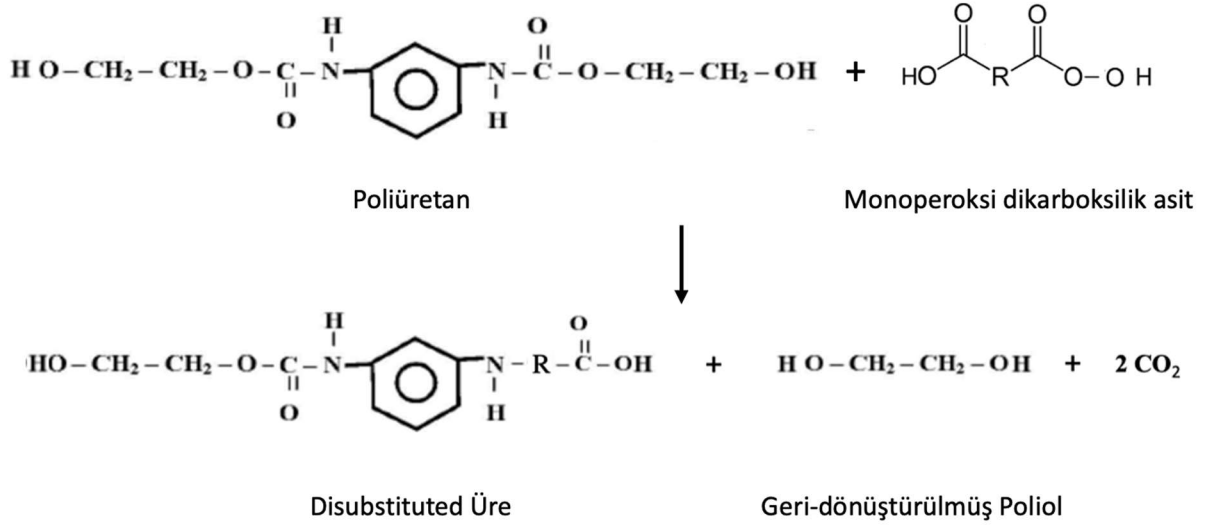
- 10 Her 1 eşdeğer mol poliüretan atığa 1 eşdeğer mol anhidrit (monoperoksi dikarboksilik asit) reaksiyona girmektedir.

Her 1 eşdeğer mol disubstituted üreye 0,6 mol epoksidize yağ reaksiyona girmesi gerekmektedir. Fakat reaksiyonda epoksidize yağ 10-25% oranında fazlalık (excess) kullanılmaktadır.

15

Sema III: Esnek Poliüretan (PUR) atıkları ve monoperoksi dikarboksilik asit reaksiyona girerek yer değiştiren iki atomlu (disubstituted) üre ve geri-dönüştürülmüş poliol ve CO₂ açığa çıkmaktadır.

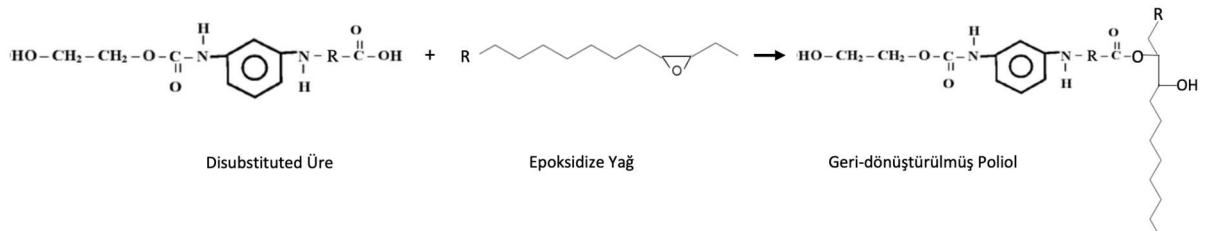
Sema III



5

Sema IV: İlk reaksiyon sonrasında ortaya çıkan disubstituted üre, palm yağının oksidayonu sonucunda açığa çıkan epoksidize yağ ile reaksiyona girerek geri-dönüştürülmüş poliol elde edilmektedir.

Sema IV



10

Mevcut teknikte elde edilen geri dönüştürülmüş polioller, poliüretan içerisinde maksimum % 25 oranında yeniden kullanılabilir. Fakat buluş sayesinde bu oran % 45 'lere kadar çıkabilmektedir. Ayrıca % 25 kullanımda bile büzülmeler görülen önceki teknikteki sistemlerin aksine buluşta % 45 oranında kullanımda bile esnek PUR köpükte iyileşmeler görülmüş ve standart esnek PUR köpük özelliklerine yaklaşıldığı görülmüştür. Bunun sebebi ise içerisine % 45-55 oranında eklenen poliether poliol yerine % 25-30 poliether poliol ve %20-25 düşük çift bağ içeren doğal yağ (palm yağı) kullanılmasıdır. Çünkü doğal yağ kullanımı ile birlikte sistemi çapraz bağlanmaya götürecek olan etkenler azaltılmıştır. Reaksiyonda çift bağlar, oksitleyici

15

ajan sayesinde epoksidize olmuş ve sonrasında substituted üredeki karboksilik asit grubu ile reaksiyona girerek poliöl oluşumunu sağlamış böylece esterifikasyon reaksiyonuna gerek duyulmamıştır. Böylelikle de esterifikasyonda kullanılan ve reaksiyona girmeyen alkollerin negatif etkilerinden buluş ile kurtulmuş olmaktadır.

5

Başlangıç formülasyonu:

Tablo 1: Geri dönüştürülmüş poliöl reçetesi

Hammaddeler	%	Kullanım nedeni
Esnek PUR Fireleri	38-42	Geri dönüştürülecek malzeme
Baz Poliöl	25-30	Çözücü
Anhidrit	4-8	Asidoliz reaksiyonunun sağlanması
Doğal yağ	20-25	Karboksilik asitlerin kapatılmasının sağlanması
Oksitleyici (veya oksidasyon) ajan	2-5	Anhidrit ve doğal yağın oksidasyonunun sağlanması

- 10 Reaksiyona giren miktarlar stokiyometrik olarak hesaplanmıştır. Yardımcı malzeme olan baz poliöl ise viskozite ayarlamak için kullanıldığından en optimum değer ayarlanmıştır. Toplam miktarın %38-42'si atık olacak şekilde optimum değerinde elde edildiği görülmüş, daha yüksek oranlarda viskozitede ciddi artışlar meydana geldiğinden elde edilen geri-dönüşüm poliölün kullanımı pek mümkün olmamıştır.

15

Tekniğin bilinen durumunda maksimum % 25 olarak kullanılabilen geri-dönüştürülmüş poliölün reaksiyonu sırasında da % 40 esnek PUR atık kullanılmaktadır. Bu miktarlar dikkate alındığında 100 part baz poliöl yerine, esnek PUR köpük içerisine 10 part oranında esnek PUR atık eklenmiş olmaktadır. Buluş ile elde edilen geri-dönüştürülmüş poliölün kullanım miktarı

20 %25'ten %45'e çıkarılabilmektedir. Asidoliz reaksiyonu sırasında ise yine %40 esnek PUR atık kullanımı sağlanabilmektedir. Böylelikle 100 part baz poliöl yerine esnek PUR köpük içerisine 18 part oranında esnek PUR atık eklenmiş olmaktadır. Yani bu buluş ile bir önceki teknikte kullanılan fire miktarının %80 fazlasının kullanımının mümkün olduğu görülmektedir.

Geri dönüştürülmüş poliöl kullanılarak elde edilen esnek PUR köpük formülasyonu ile ilgili yapılan hesaplamalar aşağıda verilmiştir.

Fire miktarı/ toplam poliöl miktarı: $0.25 \times 0.40 \times 100 = \% 10$ (teknğin bilinen durumu)

5 Fire miktarı/ toplam poliöl miktarı: $0.45 \times 0.40 \times 100 = \% 18$ (buluş ile)

Standart esnek PUR köpük üretimlerinde kullanılan baz poliölün OH değeri 46-50 mg KOH/g olduğundan, elde edilen geri dönüştürülmüş poliölün OH değerinin 45-50 mg KOH/g olması (baz poliöl ile aynı olması) esnek PUR köpük üretimi sırasında geri-dönüştürülmüş poliölün kullanımını kolaylaştırmaktadır.

Elde edilen geri dönüştürülmüş poliölün su içeriğinin %0,1'den küçük olması istenmektedir. Bunun sebebi ise esnek PUR köpük üretiminde kullanılan tüm hammaddelerin kabul kriterinin bu şekilde olmasıdır.

Poliöl, geri dönüştürülmüş poliüretan firelerinden, asidoliz reaksiyon yöntemi ile üretilmiştir. Elde edilen poliölün özellikleri Tablo-2'de verilmiştir:

Tablo 2: Poliölün teknik özellikleri

Viskozite	5000-20000 cP
Su içeriği	0-0,1%
OH Değeri (mg KOH/g)	45-50
Asit Sayısı (mg KOH/g)	<2
Amin değeri (mg KOH/g)	<7

Pek çok fiziksel parametre yoğunluk, sertlik, sıkıştırma takımı (compression set), dayanıklılık (resilience), çekme (tensile) dayanımı, kopma uzaması (elongation at break) ve hava geçirgenliği kontrol örnekleri bölgesindedir.

Tablo 3: Yapılan denemelerde elde edilen Poliüretan köpüğün teknik özellikleri

Fiziksel Parametre	Standart değer aralığı (1)	Geri dönüştürülmüş poliol olmaksızın (2)	% 25 geri dönüştürülmüş poliol (Önceki Teknik) (3)	% 45 geri dönüştürülmüş poliol (Buluş konusu Yöntem) (4)
Sertlik (N)	160-240	214	238	205
Yoğunluk (kg/m ³)	26-30	27.14	27.11	29.55
Deformasyon- 70 % sıkıştırma ile (%)	< 5.5	4.42	5.3	5.5
Elastikiyet	> 40	45	41	40
Hava geçirgenliği	>80	90	59	130
Çekme dayanımı	> 0.08	0.11	0.09	0.08
Kopma uzaması (%)	> 150	160	142	150

Tablo-3’de verilen sütunlardaki her bir tanımlamanın karşılığı, numaralandırma yapılmak sureti ile aşağıda açıklanmıştır:

5

(1) Standart değer aralığı, kalite kontrol yaparken olması gereken aralıklardır.

(2) Geri dönüştürülmüş poliol kullanmadan normalde üretilen poliüretan köpüğün özellikleridir.

10 (3) Yağ kullanmadan asidoliz ile elde edilen poliölün, 25% olarak kullanılarak elde edilen poliüretan köpüğün özellikleridir.

(4) Buluş ile elde edilen poliol, 45% olarak kullanıldığında elde edilen poliüretan köpüğün özellikleridir.

15 Köpüğün özelliklerine bakıldığında % 45 geri dönüştürülmüş poliol kullanımında bile standart poliol özelliklerine sahip köpük üretimi sağlanmıştır. Eski yöntemle elde edilen poliol 25 % oranında kullanıldığında hava geçirgenliğinde azalma olduğu fakat yeni yöntemle elde edilen poliol % 45 oranında kullanıldığında bile gözeneklerin daha açık olduğu gözlenmiştir. Eski yöntem ile üretilen poliol kullanımında sertliğin arttığı da gözlenmiştir.

20 Elde edilen geri-dönüştürülmüş poliölün esnek PUR köpük içerisindeki kullanımı ne kadar artarsa, firelerin geri kazandırılma oranı da o kadar artmaktadır. Bu nedenle kullanım miktarının artırılması önemlidir. Bunun yanında, geri-dönüştürülmüş poliol maliyeti esnek PUR köpük

içerisinde kullanılan baz poliole göre çok ekonomiktir. Yine buluş sayesinde esnek PUR köpük içerisinde kullanılan geri-dönüştürülmüş poliöl miktarının artması ile hem daha ekonomik hem de aynı standart ve kalitede esnek PUR köpük üretimi mümkün hale gelmiştir.

5 **Buluşun Sanayiye Uygulanabilirliği**

Buluş, poliüretan köpük üretiminde kullanılmak üzere geliştirilmiş bir poliöl üretim yöntemi, sanayiye uygulanabilir niteliktedir.

- 10 Buluş yukarıdaki örnek uygulamalar ile sınırlı olmayıp, teknikte uzman bir kişi kolaylıkla buluşun farklı diğer uygulamalarını ortaya koyabilir. Bunlar buluşun istemler ile talep edilen koruma kapsamında değerlendirilmelidir.

Şekil-1

