

ÖZET

POLİETİLEN TEREFTALAT İŞLEMeye YÖNELİK YÖNTEM

- 5 Buluşlar, polietilen tereftalatın (PET) işlenmesi için bir metot ile ilgili olup, PET hammadde temini (S1), PET ham maddesinin (S4) hedef nem seviyesine kurutulması, PET (S5) 'in plastikleştirilmesi, ve plastikleştirilmiş PET'in (S6) bir kalıba enjekte edilmesini içermektedir. Bu yöntemde, hedef nem seviyesi, plastikleşme (S5) sırasında PET'in hidrolizini üretmek üzere PET'in kontrollü bir iç viskozitesinin düşmesine yol açan 60 ppm
- 10 ile 250 ppm arasındadır. Buluşun diğer yönlerine göre, bir şişe oluşturmak için bir yöntem ve bu şişede durgun içeceğin paketlenmesi için bir yöntem sağlanmaktadır.

İSTEMLER

1. Polietilen tereftalatın (PET) işlenmesinde kullanılan yöntem olup;

- 0,80 dL/g ila 0,85 dL/g arasında bir iç viskoziteye sahip olan PET hammaddesinin (S1) tedarik edilmesi;

- PET hammaddesinin (S4) 150 °C veya altındaki bir sıcaklıkta 60 ppm ila 250 ppm arasında bir hedef nem seviyesine kurutulması,

PET'in -40 °C veya daha yüksek, tercihen yaklaşık -30 °C çiğ noktası ve PET ham maddesinin bir kurutucuda bir ila dört saat, tercihen bir ila üç saat arasında kaldığı bir kalma süresi olan kurutma havası kullanarak kurutulması,

- plastikleşme sırasında PET'in bir hidrolizini üretmek için 60 ppm ile 250 ppm arasında bir nem seviyesine sahip olan PET'in (S5) plastikleştirilmesi (S5), ve sonuç olarak 0.70 dL/g ve 0.76 dL/g arasında hedeflenen içsel viskoziteye ulaşmak için PET'in kontrollü bir iç viskozitenin düşmesi;

- plastikleştirilmiş PET'in (S6) bir kalıba (6) enjekte edilmesi.

2. İstem 1'e göre bir yöntem olup, ayrıca PET ham maddesinin (S4) kurutulmasından önce, tedarik edilen PET hammaddesinin iç viskozitesine ve plastikleştirmeden sonra PET'in hedeflenmiş iç viskozitesine dayanan hedef nem seviyesinin (S3) belirlenmesini ihtiva etmektedir.

3. Önceki istemlerden herhangi birine göre yöntem olup, burada PET bir konteyner preformu oluşturmak için enjeksiyonla kalıplanmaktadır.

4. İstem 3'e göre bir yöntem olup, burada kap bir şişedir.

5. Bir şişe oluşturma yöntemi olup, bir şişenin ön formunu sağlamak için istem 4'e göre bir yöntem kullanılması ve şişenin üflemleri kalıplama kullanılarak elde edilmesini ihtiva etmektedir.

6. İstem 5'e göre bir şişe oluşturma yöntemi olup, buradaki şişe, yüzeyinin en az yüzde 50'sinde 100 mikrondan daha az bir duvar kalınlığına sahiptir.

7. Bir içecek paketleme yöntemi olup, bir şişenin temin edilmesi için istem 5 veya istem 6'ya göre bir usul kullanılması ve söz konusu şişenin sabit içecek ile doldurulmasını ihtiva etmektedir.

TARİFNAME

POLİETİLEN TEREFTALAT İŞLEMENE YÖNELİK YÖNTEM

5 Buluş PET (polietilen tereftalat) işlemeyle ilgilidir.

PET'in örneğın PET çıpları gibi ham formda sağlanması ile bir ön form ya da bir şişe gibi bir kap oluşturmak için kalıplanması arasında işlenmesiyle ilgilidir. PET kalıplama işleminde önceki işlem adımlarına ve daha özel olarak PET kurutma işlemine odaklanmaktadır.

10 PET, polyeşter ailesinin termoplastik bir polimer reçinesidir ve yaygın olarak içecek, yiyecek ve diğler sıvı kaplarında kullanılmaktadır. Şişe gibi bir kap oluşturmak için, bir veya iki aşamalı kalıplama yöntemleri kullanılabilir. Örneğın, iki aşamalı bir yöntemde bir ön form enjeksiyonla kalıplanmaktadır. Daha sonra, ikinci bir makinede, ön kalıp, germeli üflemleri kalıplama kullanılarak nihai şekline şişirilmektedir.

15 PET genellikle PET çıpları veya pulları şeklinde tedarik edilmektedir. PET çip malzemesi kalıplanmak üzere yüksek bir sıcaklığa getirilmektedir. Bir ekstrüderle bir ön kalıp kalıbına eritilmiş PET malzemesi sağlanmaktadır.

Bununla birlikte, PET çıpları gibi katı halde PET, yüksek higroskopik bir davranış sergilemektedir. PET çıpları, dengeye ulaşılana kadar atmosferdeki nemi emmektedir. İşlem için tedarik edilen PET çıpları suya doymuş olup, ağırlıkça % 0.6'ya kadar su içerebilir. Ekstrüderde plastikleştirme sırasında nemin varlığı polimer zincirlerini kırmaktadır. Bu aşamada mevcut olan herhangi bir su, polimeri hızla hidrolize etmektedir, böylece moleküler ağırlığını azaltmaktadır ve fiziksel özelliklerine zarar vermektedir.

Daha özel olarak, PET'in polimer zincirlerinin kırılması, PET'in IV'sinde (iç viskozite) bir düşüşe yol açmaktadır. İçsel viskozite genel olarak PET malzemesini karakterize etmek için kullanılmaktadır. Bu, polimer moleküler ağırlığın bir ölçüsüdür. Polimer zincirleri ne kadar uzunsa ve zincirler arasındaki dolaşma ne kadar fazlaysa, viskozite o kadar yüksektir. IV'deki bir düşüş, kalıplanmış ön form veya kapta kabarcıkların oluşması, çizgiler veya bulanık bir görünüm gibi kusurlara neden olabilir. Ek olarak, PET'in hidrolizi yoluyla bozunma, asetaldehit, benzen ve/veya formaldehit oluşumuna neden olabilir. Tipik olarak, asetaldehit şişelenmiş suda tatsız bir tada neden olabilir: bu yüzden oluşumundan kaçınılması gerekmektedir.

PET kalıplamada yaygın olarak kabul edilen iyi uygulamalara göre, PET, kalıplamadan önce çok düşük nem içeriğine kurutulmalıdır. Aslında, nem içeriği ağırlıkça maksimum % 0.005 (50 ppm) ve tercihen yaklaşık % 0.003'e (30 ppm) düşürülmektedir.

5 Kurutma, PET kurutucuda gerçekleştirilmektedir. Tipik PET kurutucular, sıcak ve kuru havanın dolaştığı kapalı bir halka kullanmaktadır. PET çipleri veya pulları bir hazneye yerleştirilmektedir ve sıcak kuru hava nemi emdiği malzemeye akmaktadır. Hava daha sonra, soğutulduğu ve nemsizleştirildiği bir kurutma ünitesine iletilmektedir. Nem alma işlemi, periyodik olarak yenilenmesi gereken kurutucu bir yatak (genellikle kurutma kulesinde) kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Nemli hava tekrar hazneden geçmeden önce tekrar 10 ısıtılmaktadır.

Kurutma havasının üç önemli parametresi hava sıcaklığı, hava akımı ve havanın çiylenme noktasıdır. PET'in haznede kalma süresi (kuruma süresi), PET kurutmasında dördüncü önemli bir parametredir. Aslında, PET'in higroskopik davranışı nedeniyle, PET çiplerinin içinde nem vardır. Genellikle, malzemeyi ağırlıkça 50 ppm'den az bir suya 15 getirmek için 180 °C'de yaklaşık altı saat kalma süresi ve -60 °C'lik bir çiylenme noktası gerekmektedir.

Yukarıdaki ayrıntılı hidrolitik bozunmaya ek olarak, PET oksidatif bozunma ve termal bozunma ile bozunabilir. Genel olarak kullanılan kurutma sıcaklığı yaklaşık 170 °C'dir ve geri dönüşümlü PET (rPET) çiplerinin veya pullarının kullanılmasına bağlı olarak 190 °C'yi 20 geçmemelidir. Kurutma sıcaklığı, PET'i kurutmak için kullanılan havanın sıcaklığıdır ve ayrıca hazne çıkışındaki PET'in sıcaklığına karşılık gelmektedir.

Gerekli PET kurumasını elde etmek için, hava çiylenme noktasının (hava kurumasını temsil eder) -60 °C civarında olması gerekmektedir.

PET çiplerinin kurutma parametreleri, sıkı ve iyi belirlenmiş kurallara göre dikkatlice 25 kontrol edilmelidir.

PET üreticileri PET'i çip veya pul şeklinde satmaktadır. Müşteriler (örneğin konteyner üreticileri), iç viskozitesi (IV) yüksek olan PET'e olan talep, son yıllarda artmıştır. Yüksek IV'ye sahip olan PET (bundan sonra "yüksek IV PET") daha iyi mekanik özelliklere sahiptir ve köpüklü içecekler içeren şişelerin yüksek IV PET'ten yapılması gerekmektedir. Piyasada 30 mevcut olan tipik yüksek IV PET, 0,80 dL/g veya daha yüksek bir IV değerine sahiptir.

Daha düşük bir IV'ye sahip olan, tipik olarak 0.72 dL/g ve 0.76 dL/g arasında olan PET, durgun su şişeleri gibi, içecek şişeleri için yeterlidir. Bununla birlikte, piyasada daha önce yaygın olarak bulunan bu PET şimdi nadir ve pahalıdır. Bunun nedeni, yüksek IV

PET'e olan talebin düşük IV PET'e olan talebin çok daha fazla olması ve ayrıca yüksek bir IV'ye sahip olan önemli miktarda geri dönüştürülmüş PET'in genellikle PET çipinin malzemesine dahil edilmiş olmasıdır. Ancak, düşük IV PET'in yüksek IV PET'e göre bazı avantajları vardır. Kalıplama için enjekte etmek daha kolaydır. Enjekte edildiği kalıpta daha iyi, daha homojen bir dağılım sağlamaktadır. Yüksek IV PET ile imkansız olmasa da zor olan, duvar kalınlığı 2 mm'den az olan ön formların üretilmesine izin vermektedir. Hafif, ince duvarlı bir şişe elde etmek için küçük duvar kalınlığına sahip bir ön kalıp gereklidir.

Ek olarak, ön formları enjekte etmek için (veya daha genel olarak PET'i bir kalıba enjekte etmek için) kullanılan bazı endüstriyel ekipmanlar, yüksek IV PET ile uyumlu değildir. Gerçekten de, yüksek IV PET enjekte etmek, daha düşük bir IV'e sahip bir PET enjekte etmekten daha yüksek bir enjeksiyon basıncı ve/veya daha yüksek bir enjeksiyon sıcaklığı gerektirmektedir. Pahalı düşük IV PET bu endüstriyel makinelerde kullanılmalı ya da yüksek IV-PET kullanımını mümkün kılmak için uyarlanmalıdır.

Başvuru sahibi, ortak uygulamaya göre her ne pahasına olursa olsun kaçınılması gereken IV kaybının bir ölçüde gönüllü olarak üretilbileceğini ve avantajlı bir şekilde kullanılabileceğini tespit etmiştir.

Buluşun bir birinci yönüne göre, istem 1'e göre olan polietilen tereftalatın (PET) işlenmesi için bir yöntem sağlanmıştır:

- PET hammaddesinin tedarik edilmesi;
- PET hammaddesinin hedef nem seviyesine kurutulması;
- PET'in plastikleştirilmesi;
- plastikleştirilmiş PET'in bir kalıba enjekte edilmesi;

burada hedef nem seviyesi, plastikleşme sırasında PET'in hidrolizini oluşturmak üzere PET'in kontrollü bir iç viskozite düşüşüyle sonuçlanan 60 ppm ile 250 ppm arasındadır.

Plastikleştirme sırasında PET'in hidrolizi ile elde edilen iç viskozitenin düşmesi, daha akışkan bir plastikleştirilmiş malzemenin daha kolay enjeksiyonunu sağlamaktadır. Hedef nem seviyesinde, PET'in (asetaldehit oluşumu, fiziksel özelliklerin kaybı, vb.) hidrolitik bozunmasının sakıncaları kabul edilebilir bir seviyede engellenmektedir veya korunmaktadır. Geleneksel bir PET işleme yöntemine kıyasla, enjeksiyonlu kalıplama daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleştirilebilir ve/veya kalıplanan kısım daha ince olabilir veya daha sabit bir kalınlığa sahip olabilir. Daha az enerji gerektirmektedir. Eski veya daha az güçlü enjeksiyon cihazları kullanılabilir.

Bu yöntemin özel bir uygulaması, PET hammaddesinin kurutulmasından önce, tedarik edilen PET hammaddesinin iç viskozitesine ve plastikleştirmeden sonra PET'in hedeflenmiş iç viskozitesine dayalı hedef nem seviyesinin belirlenmesini içerebilir.

Hedeflenen iç viskozite, 0,70 dL/g ve 0,76 dL/g arasındadır.

5 Tedarik edilen hammadde, 0.80 dL/g ile 0.85 dL/g arasında bir iç viskoziteye sahiptir.

Böyle bir yöntemde, kurutma 150 °C veya altında yapılmaktadır. Kurutma, -40 °C veya daha yüksek bir çiylenme noktasına sahip olan ve tercihen yaklaşık -30 °C olan bir kurutma havası kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Kurutma, bir ila dört saat arasında ve tercihen bir ila üç saat arasında bir kurutucuda PET hammaddesinin kalma süresi
10 kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

Özellikle, bir konteyner ön form oluşturmak için PET, enjeksiyonla kalıplanabilir. Böyle bir durumda, kap bir şişedir.

Buluşun ikinci bir yönüne göre, bir şişenin ön formunu sağlamak için daha önce tarif edildiği gibi bir yöntemin kullanılmasını ve şişenin üfleli kalıplama kullanılarak elde edilmesini içeren, bir şişe oluşturmaya yönelik bir yöntem sağlanmaktadır.
15

Elde edilen şişe, yüzeyinin en az yüzde 50'sinde 100 mikrondan daha az bir duvar kalınlığına sahip olabilir.

Buluş ayrıca, buluşun yukarıda açıklanan ikinci yönüne göre bir şişe sağlamaya yönelik bir yöntemin kullanılmasını içeren bir durgun içeceğin paketlenmesine yönelik bir yöntem ile ve daha sonra bahsedilen şişenin bir içecek ile doldurulması ile ilgilidir.
20

Burada kullanıldığı gibi, dL/g olarak ifade edilen "iç viskozite" (IV) terimi, polimerin ortalama molekül ağırlığının bir ölçüsüdür. Aslında, polimer kimyasında, iç viskozite, Mark-Houwink denklemi yoluyla molar kütle ile ilgilidir. Bir moleküler zincirin ortalama uzunluğunu belirtmektedir. İçsel viskozite, çözünmüş polimer konsantrasyonu sıfıra yaklaştığında spesifik viskozitenin sınırıdır; özel viskozite şöyledir:
25

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_0 - \eta}{\eta}$$

burada η çözünmüş polimer yokluğunda çözücü viskozitesidir ve η_0 , çözeltinin viskozitesidir.

Burada kullanıldığı üzere "çiylenme noktası", havadan gelen su buharının damlacıklar
30 oluşturmaya başladığı sıcaklığı ifade eder ve havanın çiylenme noktasından daha soğuk olan yüzeylerde yoğunlaşmaktadır. QF veya QC olarak ifade edilmektedir. Havanın kuruması çiğ

noktasında ifade edilebilir. Çiylenme noktası ne kadar düşük olursa, havanın kuruluğu o kadar yüksektir.

Bu tarifnamede kullanıldığı haliyle, PET'in "bağıl nem", "nem içeriği" veya "nem seviyesi", PET maddesinde bulunan suyun ağırlığının bahsedilen PET malzemesinin ağırlığına oranıdır. Milyon başına veya yüzde olarak (ppm) ifade edilmektedir.

Burada kullanıldığı gibi "kalma süresi" terimi, kurutulan malzemeden nemi almak için hazneye sıcak havanın gönderildiği süreyi belirtmektedir.

Burada kullanılan "hava sıcaklığı" terimi, madde kurutma için hazneye verilen havanın sıcaklığını belirtmektedir. Hava sıcaklığı tüm polimerler için temel bir kurutma parametresidir. Polimerler gibi higroskopik malzemeler su için güçlü bir çekiciliğe sahiptir, böylece su molekülleri malzemeye bağlanmaktadır ve su moleküllerini polimer zincirlerine bağlayan kuvvetler belirli bir sıcaklığın üzerinde zayıflamaktadır. Hava sıcaklığı, °C veya °F olarak ifade edilebilir.

Burada kullanılan "kristallik" terimi, bir katı, örneğin PET gibi bir polimerde yapısal düzen derecesini belirtmektedir. Kristallik derecesi, sertlik, yoğunluk, şeffaflık ve yayılma üzerinde büyük bir etkiye sahiptir.

- **Şekil 1**, bir PET işleme hattının şematik bir gösterimidir.
- **Şekil 2**, kurutmadan sonra PET nem içeriğine bağlı olarak, kurutmadan önce PET IV ile enjeksiyonla kalıplama ve PET ile IV arasında bir ilişki gösteren bir nomografıdır.
- **Şekil 3**, PET kurutma üzerindeki kurutma işleminde kullanılan havanın çiylenme noktasındaki etkisini şematik olarak göstermektedir;
- **Şekil 4**, kurutma süresinin PET kurutma üzerindeki etkisini şematik olarak göstermektedir;
- **Şekil 5**, farklı parametreler kullanılarak iki PET kurutma işlemi arasındaki bir karşılaştırmayı göstermektedir;
- **Şekil 6**, PET kurutması sırasında IV dalgalanma örneğini şematik olarak göstermektedir.
- **Şekil 7**, PET kurutması sırasında IV'in dalgalanmasının bir başka örneğini şematik olarak göstermektedir.
- **Şekil 8**, buluşun bir uygulamasına göre bir işlemi temsil eden bir blok şemadır.

Mevcut buluşun ve bunun avantajlarının tam olarak anlaşılması için, buluşun aşağıdaki detaylı tarifine atıfta bulunmaktadır.

Mevcut buluşun çeşitli uygulamalarının, buluşun diğer uygulamalarıyla birleştirilebildiği ve sadece buluşu yapmanın ve kullanmanın spesifik yollarını gösterdiği ve istemler ve aşağıdaki detaylı açıklama ile dikkate alındığında buluşun kapsamını sınırlamadığı anlaşılmaktadır.

5 Bu tarifnamede kullanıldığı haliyle, "ihtiva eden", "içeren" kelimeleri ve benzer kelimeler, özel veya ayrıntılı bir şekilde yorumlanmamalıdır. Başka bir deyişle, "dahil ancak bunlarla sınırlı olmamak üzere" anlamına gelmektedirler.

Buluş, aşağıdaki örneklerle referansla daha fazla açıklanmaktadır. Talep edilen buluşun bu örneklerle herhangi bir şekilde sınırlandırılmasının amaçlanmadığı takdir
10 edilecektir.

Şekil 1, bir PET işleme hattının şematik bir gösterimidir. PET, PET çipleri veya pulları şeklinde sağlanmaktadır. PET çipleri kurutuldukları bir hazneye (1) sokulmaktadır. PET kurutucusu, söz konusu hazne (1) ve bir kurutma ünitesini (2) ihtiva etmektedir. Kurutma birimi, haznedeki (1) çıkarılan havayı soğutmak ve nemini almak için düzenlenmiş aracı (3)
15 ihtiva etmektedir. Söz konusu araç (3), bir kurutma kulesi içerebilir. Kurutucular tipik olarak, hava akışını iki kuleden birine yönlendiren anahtarlama valflerine sahip iki kurutucu-dolu kuleye sahiptir: kulelerden biri havayı kuruturken, diğeri toplanan nemin ortam havasına boşaltıldığı bir rejenerasyon modundadır. Nemlendirilmiş havayı yüksek sıcaklığa getirmek için bir hava ısıtıcısı (4) yapılandırılmıştır. Sıcak ve kuru hava daha sonra PET çiplerinde
20 bulunan suyu aldığı hazneye (1) geri dönmektedir.

Böylece PET kurutucusunda kapalı bir hava döngüsü oluşturulmaktadır.

Birkaç saat boyunca kurutulduktan sonra, hazne (1) açılmaktadır ve PET bir ekstrüzyon presine (5) ulaşmaktadır. PET'in plastikleştirilmesi ekstrüderde gerçekleşmektedir. Plastikleştirilmiş malzeme daha sonra istenen formu aldığı bir kalıba (6)
25 sokulmaktadır. PET soğutulmaktadır ve kalıpta (6) bir katı hale dönmektedir.

Bu işlem özellikle şişeler gibi PET kapların ön formlarını elde etmek için kullanılmaktadır. Bu şekilde elde edilen bir ön kalıp daha sonra son şeklini (örneğin bir şişenin şekli, ince duvarlı bir kap vb.) almak için şişirilerek kalıplanmaktadır.

Şekil 2, kurutma ve enjeksiyonla kalıplama öncesi PET IV'si ile kurutma ve
30 plastikleştirmeden sonraki PET IV'si arasındaki, kurutma sonrası PET'in nem içeriğine bağlı olan ilişkiyi temsil eden bir nomograftır (ayrıca nomogram, hiza şeması veya abak olarak da adlandırılır). İyi bilinen bir bilgiyi uygun bir şekilde gösteren bu çizelge, Plastic Technologies, Inc. (PTI®) tarafından hazırlanmıştır.

Bu çizelge üç dikey ölçekten oluşmaktadır. Soldaki ölçek, işlemden önce PET'in IV'ünü, yani PET üreticisinden sağlanan PET çiplerini oluşturan PET'in IV (dL/g cinsinden) olarak temsil etmektedir. Merkez ölçek, ekstrüderdeki plastikleştirmeden sonra PET IV'sini (dL/g cinsinden) temsil etmektedir, bu aynı zamanda kalıplanmış PET'in son IV'sidir. Sağ 5 ölçek, kurutmadan sonra PET'in nem içeriğini temsil etmektedir, ağırlık yüzdesi olarak ifade edilmektedir.

Bu çizelge, iki farklı ölçeğin verilen iki değeri arasında düz bir çizgi çizerek okunmaktadır, böylece üçüncü ölçekte karşılık gelen değeri belirlemek mümkün olmaktadır. Örneğin (bkz. şekil 2'deki A çizgisi), eğer IV değeri 0.82 dL/g olan bir PET sağlanırsa ve 10 istenen son IV değeri 0.80 dL/g ise, kuruduktan sonra %0.002 (veya 20 ppm) maksimum nem içeriğine ulaşılmalıdır. Bunlar, içecek şişeleri, örneğin, yüksek IV PET kullanımı gerektiren soda şişeleri üretmek için kullanılan tipik değerlerdir.

Bu çizelgeden, kuruduktan sonra PET'te mevcut olan herhangi bir nem izinin IV değerinde bir düşüş meydana getireceği de çıkarılabilir. Sadece % 0 nem (pratikte imkansız) 15 IV'de herhangi bir düşüşü engellemektedir. Bu nedenle, nem içeriğinin kurutularak ağırlıkça en fazla yaklaşık % 0,003 (30 ppm) ve herhangi bir durumda % 0,005'ten (50 ppm) daha düşük bir değere düşürülmesi gerektiği kabul edilmektedir.

IV kaybı, çoğunlukla ekstrüderde PET'in plastikleştirilmesi sırasında meydana gelmektedir. Bu kayıp PET'in geri dönüşümlü ve/veya geri dönüşümsüz bir şekilde 20 bozunmasından (polimer zincirlerinin kırılması) kaynaklanmaktadır.

Bozunma, sadece polimerin kimyasal bileşimini değil aynı zamanda polimerin rengi, zincir yapısı, moleküler ağırlığı, moleküler ağırlık dağılımı ve kristalliliği gibi fiziksel parametreleri de etkileyen kimyasal bir işlemdir.

Bozunma üç kökene sahiptir: hidrolitik, termo-oksidatif ve termal.

25 Termal bozunma, enjeksiyon işlemi sırasında malzemenin aşırı ısınmasından kaynaklanmaktadır. Renk bozulmasına, molekül ağırlığının azalmasına, asetaldehit oluşumuna ve nihayetinde ürünlerin zayıf mekanik özelliklerine neden olan zincir parçalarına neden olmaktadır.

30 Termo-oksidatif bozunma, oksijen ile reaksiyona girmesinden kaynaklanmaktadır. IV kaybına, asetaldehit oluşumuna, renk bozulmasına ve mekanik özelliklerin kaybına neden olan malzemenin bozulmasına neden olmaktadır.

Hidrolitik bozunma, malzemede polimerin hidrolizine yol açan su (nem) varlığından kaynaklanmaktadır. Moleküler ağırlıkta azalma (iç viskozite azalması), mekanik özelliklerin

kaybı ve asetaldehit oluşumu ile sonuçlanmaktadır.

Ancak, aynı sıcaklıkta, hidrolitik bozunmanın etkisi oksidatif bozunmanın etkisinden 5000 kat, termal bozunumun etkisinden de 10 000 daha büyüktür.

5 Kurutma sonrası PET'in nem içeriğinin IV düşüşündeki en önemli faktör olmasının nedeni budur.

Hidroliz reaksiyonu ester bağında moleküler zincir kesilmesine yol açmaktadır. Polimer zincirleri kısalдықça moleküler ağırlık, eriyik viskozitesi ve iç viskozite de düşecek şekilde azalmaktadır. Karbonil uç gruplarının (asetaldehit; benzen ve formaldehit gibi) içeriği artmaktadır.

10 Ancak, başvuru sahibi, mevcut önyargıya rağmen, plastikleştirme sırasında PET'in iyi kontrol edilen bir hidrolitik bozulmasının, kalıplanmış PET nesnesinde kabul edilemez kusurlarla sonuçlanmadan üretilebileceğini keşfetmiştir.

Gerçekten, PET'in 50 ppm'nin üzerindeki bir nem içeriğine kurutulması, düşük bir IV'ye sahip olan PET'in (tipik olarak 0.70 dL/g ila 0.75 dL/g arasında) yüksek bir IV'ye sahip PET'ten elde edilmesini mümkün kılmaktadır.

Bu, bazı pazarlarda, düşük IV PET'in erişilebilir olmaması ve bu nedenle pahalı olmasına rağmen, yüksek IV PET'in, yaygın olarak dağıtılması ve dolayısıyla daha ucuz olmasından dolayı daha avantajlı olabilir. Ayrıca, bazı endüstriyel ekipmanlar yüksek IV PET enjeksiyonuyla uyumlu değildir.

20 Önemli derecede fakat kontrollü bir IV düşüşünün diğer avantajları aşağıda açıklanacaktır.

Örneğin, 0.82 dL/g'lik bir IV'e sahip olan PET'ten başlayarak, PET'in neminin %0.010'una kadar kurutulmasıyla son bir 0.74 dL/g'lik bir IV elde edilebilir (Şekil 2'deki B hattına bakınız). 0.74 dL/g durgun su içeren şişeler yapmak için yeterliyken, düşük IV değerine sahip olan PET'in kalıplanması daha kolaydır, çünkü enjeksiyon kalıplama için daha düşük bir basınç gerektirmektedir ve kalıpta daha homojen bir dağılıma sahiptir. Ön kalıpların, 2 mm'den daha az bir duvar kalınlığına sahip olarak üretilmesini mümkün kılmaktadır, üfleme kalıplamadan sonra, tipik olarak 200 mikrondan az veya hatta 100 mikrondan daha az bir duvar kalınlığına sahip küçük hafif ince duvarlı şişelerin elde edilmesini mümkün kılmaktadır.

Genel olarak düşünülenlerin aksine, IV'de böyle bir düşüş, kalıplanmış nesnede kusurlara neden olmadan ve kabul edilemez miktarda asetaldehit üretilmeden üretilebilir.

Standart enjeksiyon kalıplama parametreleri (enjeksiyon basıncı, enjeksiyon hızı vb.) bile korunabilir. Bu, hidrolizin negatif etkisinin, en azından kısmen malzemenin daha yüksek bir akışkanlığının, daha düşük bir saflığın ve daha düşük bir enjeksiyon sıcaklığının pozitif etkisiyle telafi edildiği gerçeğiyle açıklanabilir.

5 PET'in plastikleştirilmesi sırasında IV'de kontrollü bir düşüş tipik olarak, kurutmadan önce PET'in IV'sine ve istenen son IV'ye bağlı olarak kurutmadan sonra 60 ppm ila 250 ppm arasında bir nem muhtevası bırakılarak elde edilebilir.

Üçüncü bir örnek, Şekil 2'de gösterilmiştir. C ile gösterilen çizgi, 0.84 dL/g'lik bir IV değerine sahip bir PET'ten başlayarak, 150 ppm'lik bir nem içeriğinin, 0.72 dL/g'lik bir nihai
10 IV'ye yol açtığını göstermektedir.

Son IV'nin birçok değerine bu şekilde ulaşılabilir. Şekil 3 ila 5, kurutma parametrelerinin bir hedef nem seviyesi elde etmek için nasıl uyarlanabileceğini göstermektedir.

Şekil 3, kurutma için kullanılan havanın çiylenme noktasının PET kurutması
15 üzerindeki etkisini şematik olarak göstermektedir. Kurutma süresi (veya PET'in haznede kalma süresi) saat cinsinden apsiste gösterilmektedir. DL/g cinsinden iç viskozite, ordinat üzerinde gösterilmiştir.

Grafikte iki eğri gösterilmiştir. Eğri D, 170 °C sıcaklığa ve -40 °C çiylenme noktasına sahip hava ile kurumaya karşılık gelmektedir. Eğri E, aynı sıcaklıkta 170 °C ve -30 °C
20 çiylenme noktasına sahip hava ile kurumaya karşılık gelmektedir. Diğer tüm kurutma parametreleri eşittir.

Nem içeriği veya bağıl nem her saat ölçülmektedir. Bağıl nem değeri, karşılık gelen ölçüm noktasının yanına yazılmaktadır.

İlk ölçüm bir saatlik kuruma sonrası gerçekleştirilmektedir. Kurutma işleminin ilk bir
25 saatinde, IV'nin tekrar yükselmeden önce önemli ölçüde azaldığı ve daha sonra kurutma parametrelerine (esas olarak hava sıcaklığı ve çiylenme noktası) bağlı olarak bir değerde sabitlendiği bilinmektedir. D eğrisine karşılık gelen tipik bir kurutma aşamasında, 170 °C'lik bir hava sıcaklığı ve -40 °C'lik bir çiylenme noktası, beş saatlik bir kuruduktan sonra yaklaşık 30 ppm (burada 33.4 ppm) bağıl nem elde etmek için kullanılmaktadır. Kuruma beş
30 saat sonra devam ediyorsa bu değer sabit kalmaktadır veya çok yavaş düşmektedir.

Eğri E, -30 °C çiylenme noktasına sahip olan havanın kullanılması haricinde, aynı kurutma koşullarında PET kurumasını göstermektedir (bu, kurutma için kullanılan havanın D eğrisi ile gösterilen kurutma aşaması için kullanılan havadan biraz daha nemli olduğu

anlamına gelmektedir). Bu örnekte, -30 °C'lik bir çiylenme noktası ile PET'in bağıl nemi yaklaşık 60 ppm'de (5 saat kuruma sonrası burada 61.2 ppm) dengelenmiştir. Şekil 2'de gösterildiği gibi, PET'in 60 ppm'ye kadar su ile kurutulması, örneğin, 0.80 dL/g'lik bir başlangıç IV'si olan bir malzemenin, 0.75 dL/g'lik bir nihai IV'ye ulaşması için kullanılabilir.

Yukarıda belirtilen avantajlara ek olarak, daha yüksek çiylenme noktasına sahip olan havanın kullanılması ekonomik olarak uygundur, çünkü havayı kurutmak için kullanılan kurutucu yatağın daha az yenilenmesi gerekmektedir.

Şekil 4, kurutma süresinin PET kurutma üzerindeki etkisini şematik olarak göstermektedir. Kurutma süresi (veya PET'in haznede kalma süresi) saat cinsinden apsiste gösterilmektedir. Ppm cinsinden bağıl nem (RH), ordinat üzerinde gösterilmiştir. F eğrisi, PET'teki 1667 pmm'lik suyun bağıl neminden başlayarak beş saatlik kurumada PET'in Bağıl Nemindeki değişimi temsil etmektedir. G eğrisi, PET'teki 680 pmm suyun nispi neminden başlayarak beş saatlik kurumada PET'in bağıl Nemi'ndeki değişimi temsil etmektedir. Her iki kurutma işlemi de aynı koşullar altında gerçekleştirilmektedir (170 °C hava sıcaklığı ve -40 °C çiylenme noktası). Bu grafik, ilk bağıl nemden bağımsız olarak 25 ppm'lik aynı çok düşük bağıl nemi elde etmek için dört ila beş saatin gerekli olduğunu göstermektedir. Ancak, yaklaşık iki saatlik kuruma itibariyle çok benzer bağıl nem elde edilmektedir. Temsil edilen koşullarda, başlangıçtaki bağıl nemden bağımsız olarak iki saat içinde yaklaşık 100 ppm'lik bir bağıl nem elde edilmektedir. Bu, buluşta, iç viskozitede beklenen kaybı meydana getirecek olan bağıl bir nemi elde etmek için kuruma süresini kısaltmanın mümkün olduğunu göstermektedir. Daha genel olarak, kuruma süresi, PET'in istenen bağıl nemini elde etmek için uyarlanmış bir parametre olabilir. Örneğin, geleneksel kurutma koşullarında yaklaşık iki saat (bu süre ampirik olarak ince ayarlanmış) ile sınırlı bir kuruma süresi, 100 ppm suyun bağıl nemine sahip olan PET'i elde etmek için kullanılabilir.

Şekil 2'de gösterildiği gibi, PET'in 100 ppm'ye kadar su ile kurutulması, örneğin 0.82 dL/g'lik bir başlangıç IV'si olan bir malzemenin 0.74 dL/g'lik bir nihai IV'ye ulaşması için kullanılabilir. Başvuru sahibi, kuruduktan sonra 100 ppm suya sahip bir PET malzemenin kullanılmasının (ürünün hemen hemen kalıplanmasının) (enjeksiyonlu kalıplamadan ve uygunsu üflemleri kalıplamadan sonra) mekanik özelliklerini bozmadığını keşfetmiştir.

Şekil 5, farklı parametreler kullanılarak iki PET kurutma işlemi arasındaki bir karşılaştırmayı göstermektedir. Kurutma süresi (veya PET'in haznede kalma süresi) saat cinsinden apsiste gösterilmektedir. Ppm cinsinden bağıl nem (RH), ordinatta gösterilmiştir.

H eğrisi, 140 °C sıcaklığa ve -45 °C'lik bir çiylenme noktasına sahip kurutma havası kullanarak, 2147 ppm'lik bir bağıl nemden başlayarak, beş saatlik kurumada PET'in Bağıl Neminin gelişimini göstermektedir. I eğrisi, 160 °C sıcaklığa ve -25 °C'lik bir çiylenme noktasına sahip olan kurutma havasını kullanarak, 1957 ppm'lik bir bağıl nemden başlayarak, beş saatlik kurumada PET'in Bağıl Neminin gelişimini temsil etmektedir.

Kurutma için hava sıcaklığı ve hava çiylenme noktası en önemli parametrelerdir. Bununla birlikte, üç saat kurutulduktan sonra, PET'in bağıl nemi, nispeten yüksek bir sıcaklıkta (örneğin, 160 °C) kurutulmaktadır ve PET, daha düşük bir sıcaklıkta kurutulmaktadır, ancak çok düşük bir çiylenme noktası (örneğin, -45 °C) aynıdır.

Sıcak hava üretmek enerji tüketmektedir. Kuru hava üretmek, periyodik olarak yenilenmesi gereken etkili bir kurutucu gerektirmektedir. Ek olarak, genel bir şekilde, son sıcaklık dereceleri ve son kuruma yüzdesi, elde edilmesi en pahalı olanıdır. Bu yüzden, buluşta elde edilen kontrollü iç viskozite kaybının getirdiği avantajlara ek olarak, H eğrisi ile temsil edilen örnekteki gibi standart kurutma koşullarına kıyasla daha soğuk hava kullanılması (örneğin, 170 °C sıcaklık ve -40 °C çiylenme noktası) ve/veya eğri I ile temsil edilen örnekte olduğu gibi daha yüksek bir çiylenme noktasına sahip havanın kullanılmasının maliyeti düşük olabilir.

Bununla birlikte, genel olarak, yaklaşık olarak 170 °C'lik bir sıcaklığın kullanılması gerektiği düşünülmektedir, en azından ekstrüderde daha düşük bir sıcaklığın, PET'in tekrar ısıtılmasını gerektiren zorluklara yol açabileceği için kullanılması düşünülmektedir. Ancak, başvuru sahibi, buluşa göre bir işlemde, 150 °C'lik bir kurutma sıcaklığının (ve hatta biraz daha az) başarı ile kullanılabileceğini bulmuştur. Bu, ekstrüderde üretilen IV kaybının, daha düşük PET sıcaklığı nedeniyle daha yüksek viskoziteyi telafi etmesinden kaynaklanmaktadır.

Başvuru sahibi, 150 °C'de bir kurutma sıcaklığının ve -40 °C'lik bir çiylenme noktasına sahip havanın kullanılmasının, 100 ppm civarında bir nispi PET nemi elde etmek için uygun maliyetli bir uzlaşma olduğunu bulmuştur. Beş saat kurutma kullanılabilir.

Şekil 6, PET kurutması sırasında IV dalgalanma örneğini şematik olarak göstermektedir. Kurutma süresi (veya PET'in haznede kalma süresi) saat cinsinden apsiste gösterilmektedir. DL/g cinsinden iç viskozite, koordinat üzerinde gösterilmiştir. Nem içeriği veya bağıl nem her saat ölçülmektedir. Bağıl nem değeri, ilgili ölçüm noktasının yanına yazılmaktadır.

Şekil 6'da gösterilen grafik, -40 °C'lik bir çiylenme noktasına sahip 160 °C'deki havayı

kullanarak PET kurutmasına karşılık gelmektedir. Bu, 170 °C'lik genel olarak kullanılan sıcaklıktan biraz daha soğuktur. Kurutmanın ilk saatinde, iç viskozite sert bir şekilde düşmektedir. Takip eden kuruma saatlerinde, gerçek viskozite 5 ila 6 saat sonra yükselir ve stabilize olmaktadır. Bu aynı zamanda PET'teki nem içeriğinin stabilizasyonuna da karşılık gelmektedir. Bu örnekte, nem içeriği yaklaşık 74 ppm'de stabilize olmaktadır, 0,04 dL/g'lık bir IV kaybına neden olmaktadır (bu, genellikle kabul edilen maksimum 0,01 ila 0,02 dL/g'den çok daha fazladır).

Bu, örneğin, ilk IV değeri 0.80 dL/g olan PET'in, 0.76 dL/g'lık bir nihai IV'ye ulaşması için kullanılabilir.

Şekil 7, PET kurutması sırasında IV dalgalanma örneğini şematik olarak göstermektedir. Kurutma süresi (veya PET'in haznede kalma süresi) saat cinsinden apsiste gösterilmektedir. DL/g cinsinden iç viskozite, ordinat üzerinde gösterilmiştir. Nem içeriği veya bağıl nem her saat ölçülmüştür. Bağıl nem değeri, ilgili ölçüm noktasının yanına yazılmıştır.

Şekil 7'de gösterilen grafik, -40 °C'lik bir çiylenme noktasına sahip olan 150 °C'de havayı kullanarak PET kurutmaya karşılık gelmektedir. Bu, 170 °C genel olarak kullanılan sıcaklıktan daha soğuktur. Kurutmanın ilk saatinde, iç viskozite sert bir şekilde düşmektedir. Takip eden kuruma saatlerinde, iç viskozite yaklaşık 2 saat sonra artmaktadır ve stabilize olmaktadır. Bu aynı zamanda PET'teki nem içeriğinin stabilizasyonuna da karşılık gelmektedir. Bu örnekte, nem içeriği 100 ppm civarında stabilize olmaktadır, bu da 0.06 dL/g'lık bir IV kaybına neden olmaktadır (bu, genellikle kabul edilen maksimum 0.01 ila 0.02 dL/g'den çok daha fazladır).

Bu, örneğin, ilk IV değeri 0.80 dL/g olan PET'in 0.74 dL/g'lık bir nihai IV'ye ulaşmasını sağlamak için kullanılabilir.

Şekil 8, buluşun bir uygulamasına göre bir işlemi temsil eden bir blok şemadır. Temsil edilen uygulamada, birinci basamakta (S1) PET hammaddesi sağlanmıştır. PET, yaygın olarak suya doymuş olan PET çipleri şeklinde tedarik edilmektedir. Tedarik edilen PET malzemesinin iç viskozitesi bilinmektedir veya bir IV belirleme basamağında (S2) belirlenmektedir.

Daha sonra, S3 adımında hedef nem seviyesi belirlenmektedir. Hedef nem seviyesi tercihen, buluşun temsil edilen uygulamasının S2 aşamasında tespit edilen, tedarik edilen PET hammaddesinin iç viskozitesine ve plastikleştirmeden sonra PET'in hedeflenmiş bir iç viskozitesine dayanmaktadır. Tipik olarak, hedef nem seviyesi 60 ppm ile 250 ppm

arasındadır.

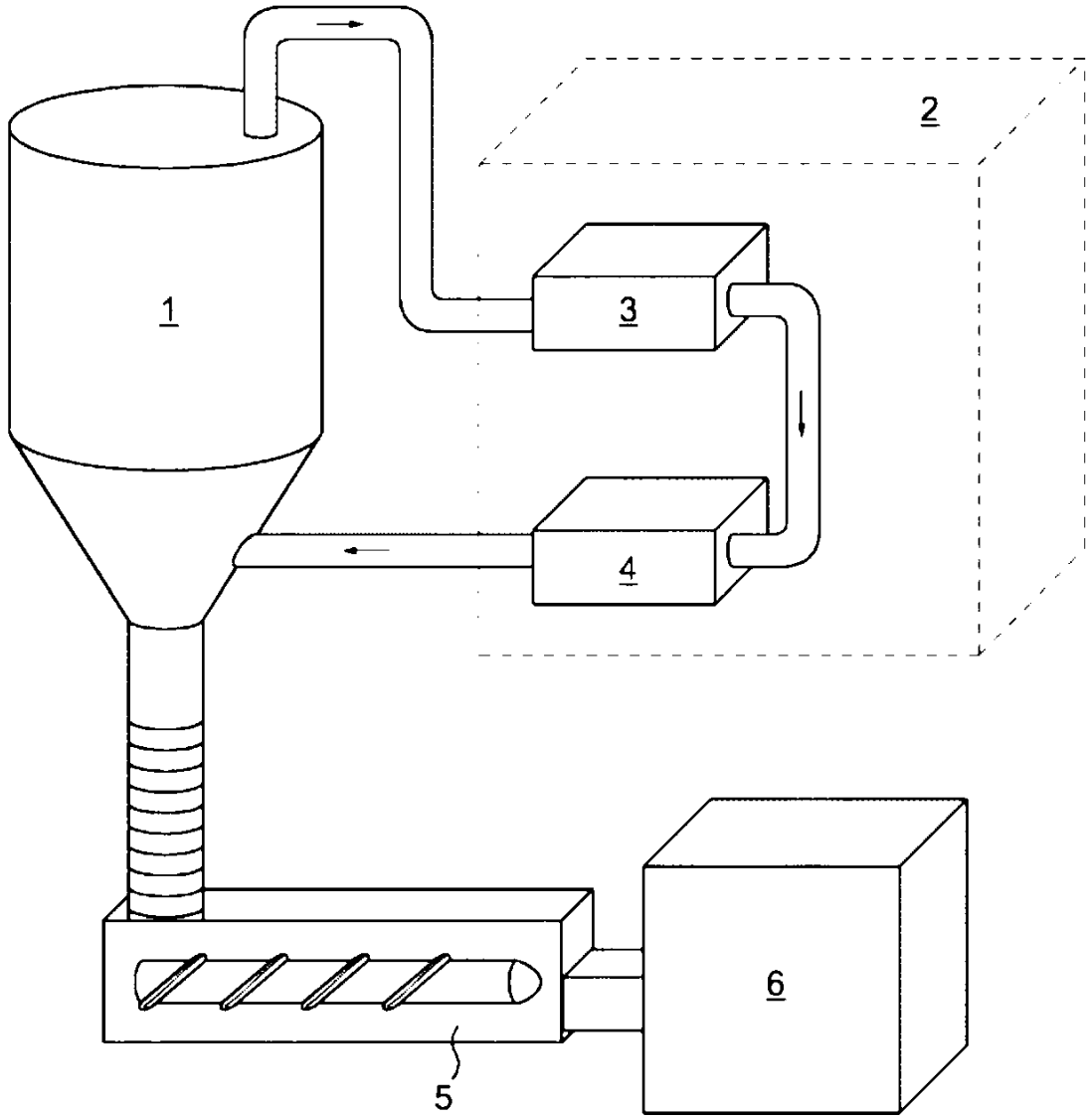
PET çipleri daha sonra S4 bir kurutma aşaması sırasında kurutulmaktadır. Kurutma aşamasından sonra, PET malzeme üçüncü aşama S3'te belirlenen hedef nem seviyesine ulaşmıştır.

5 Kurutulmuş PET daha sonra bir plastikleştirme adımında (S5) plastikleştirildiği bir ekstrüder içine yerleştirilmektedir. Plastikleştirme aşaması S5 sırasında, PET'in hidrolizi gerçekleşmektedir ve bu, kurutma aşaması S3'ten sonra PET'in nem seviyesine bağlı olarak bir iç viskozite düşüşüne yol açmaktadır.

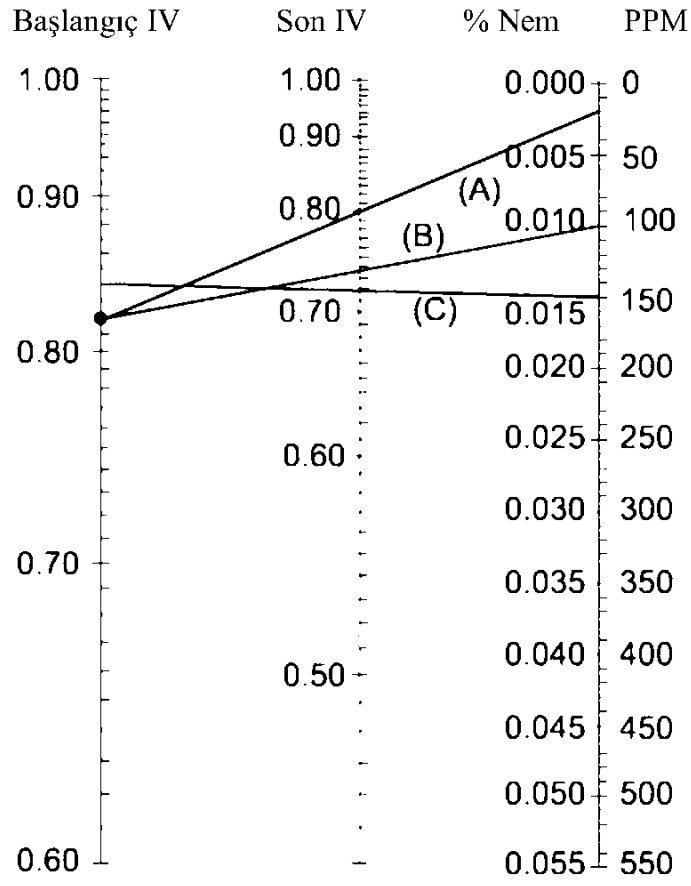
10 Daha sonra, bir enjeksiyon basamağında (S6), plastikleştirilmiş PET bir kalıba enjekte edilmektedir. Örneğin, bir ön kalıp enjeksiyonla kalıplanabilir; ön kalıp, şişeyle kalıplama yoluyla bir şişe elde etmek üzere yapılandırılmaktadır.

Ortak uygulamada her ne pahasına olursa olsun kaçınılan kontrollü bir IV kaybı oluşturarak, buluş, bu kadar yüksek IV gerekli olmadığında bile (örneğin su şişeleri yapmak için) ucuz yüksek IV PET kullanımını mümkün kılmaktadır. Yüksek IV'li PET'in standart işlemlerine kıyasla daha düşük maliyet, kurutma havasının daha soğuk olması ve/veya genellikle PET kurutmak için kullanılan kurutma havasından daha yüksek bir çiylenme noktasına sahip olmasıyla elde edilmektedir. Kurutma haznesinde PET kalma süresi de kısaltılabilir. Nispeten eski enjeksiyonlu kalıplama cihazları (bir ekstrüder ve bir kalıp içeren) modifikasyon veya güncelleme olmadan kullanılabilir. Böylece buluş, bir şişe gibi bir kabın üretim süreci boyunca enerji sağlama maliyetlerini azaltmayı mümkün kılmaktadır ve elde edilen kabın fiziksel özelliklerini korurken, kullanılan malzeme ile ilgili maliyetleri azaltmayı mümkün kılmaktadır.

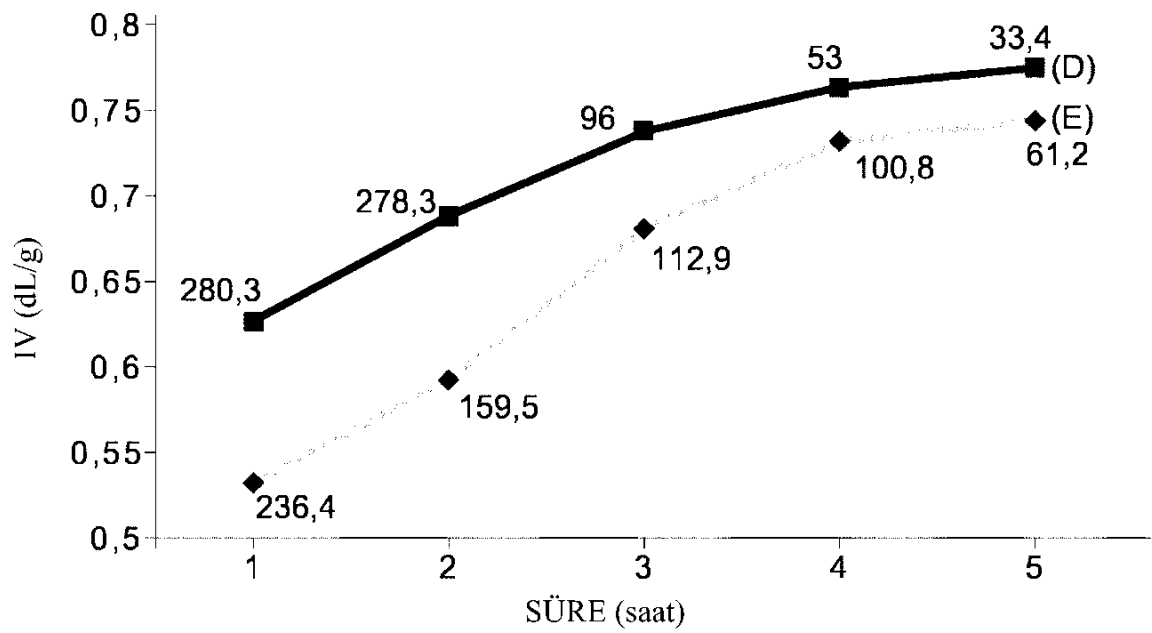
25 PET'in kontrollü bir IV kaybı da, 2 mm'den daha az gibi küçük bir duvar kalınlığına sahip ön formların elde edilmesini kolaylaştırabilir. Bu tür bir ön form, 200 mikrondan az ve tercihen 100 mikrondan az, örneğin 50 mikron ve 100 mikron arasında bir kalınlığa sahip duvarlara sahip hafif, ince duvarlı bir şişenin elde edilmesi için gereklidir. Böyle bir kalınlık tercihen şişe duvarlarının çoğu için, yani şişe yüzeyinin yüzde 50'sinden fazlası için mevcuttur.



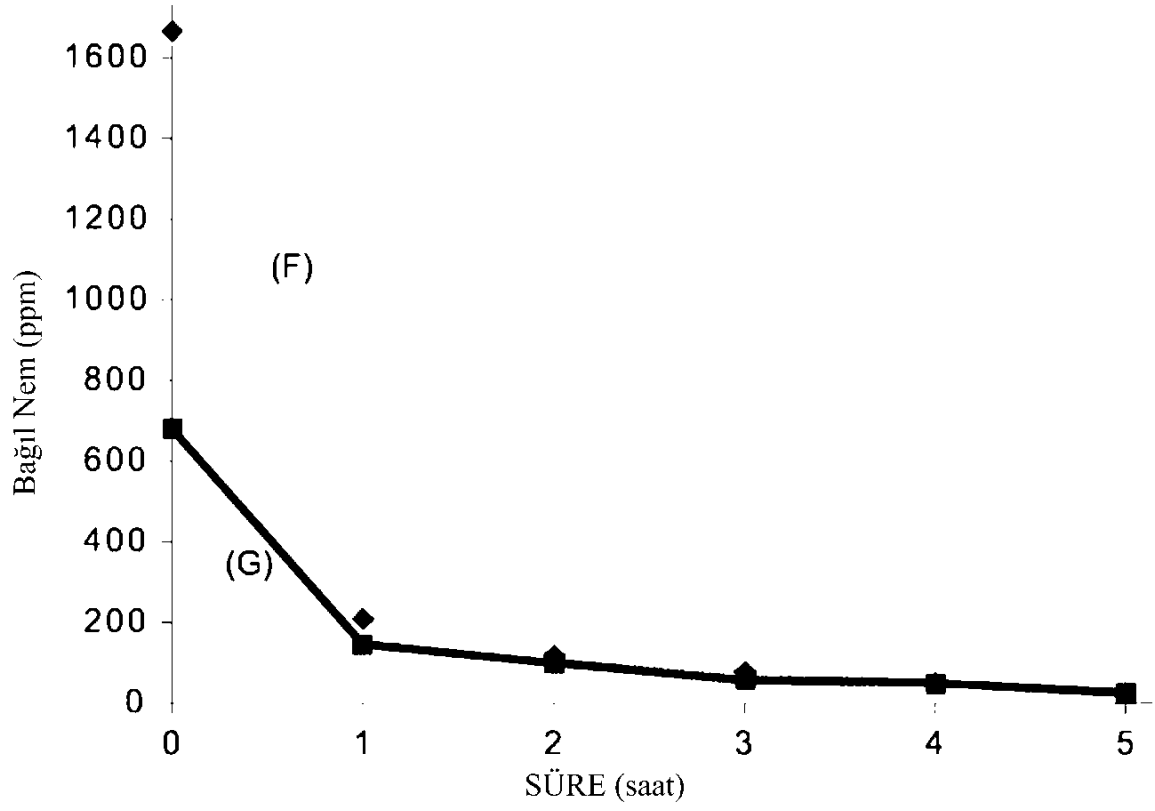
ŞEKİL 2



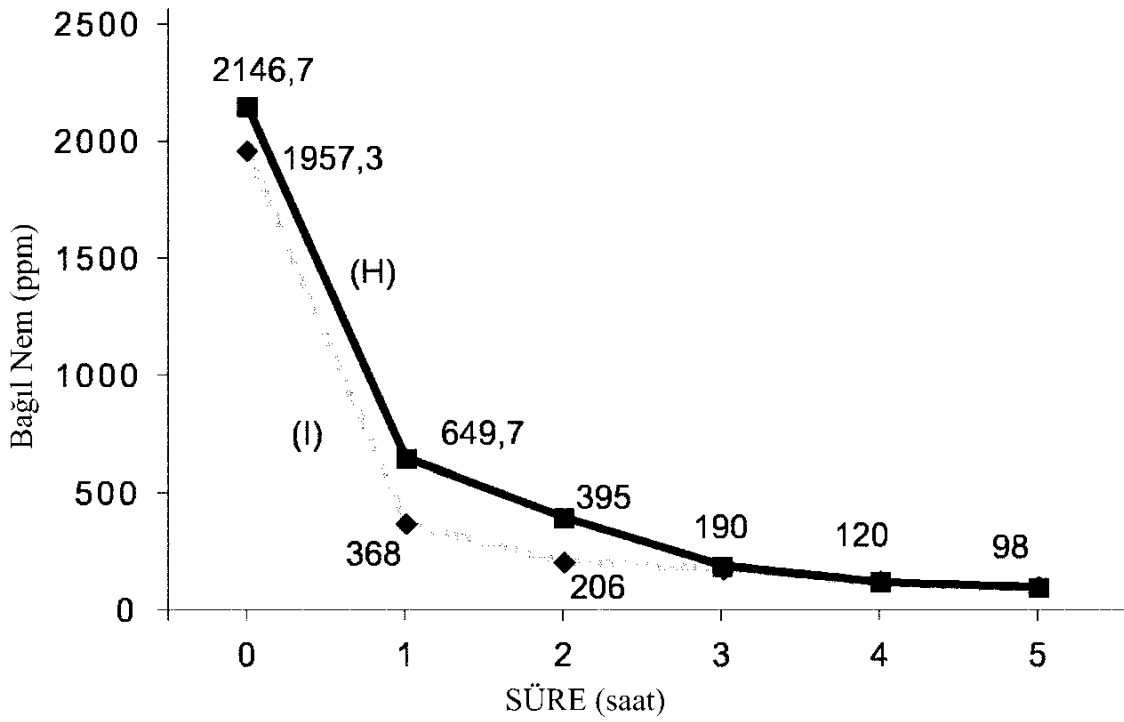
ŞEKİL 3



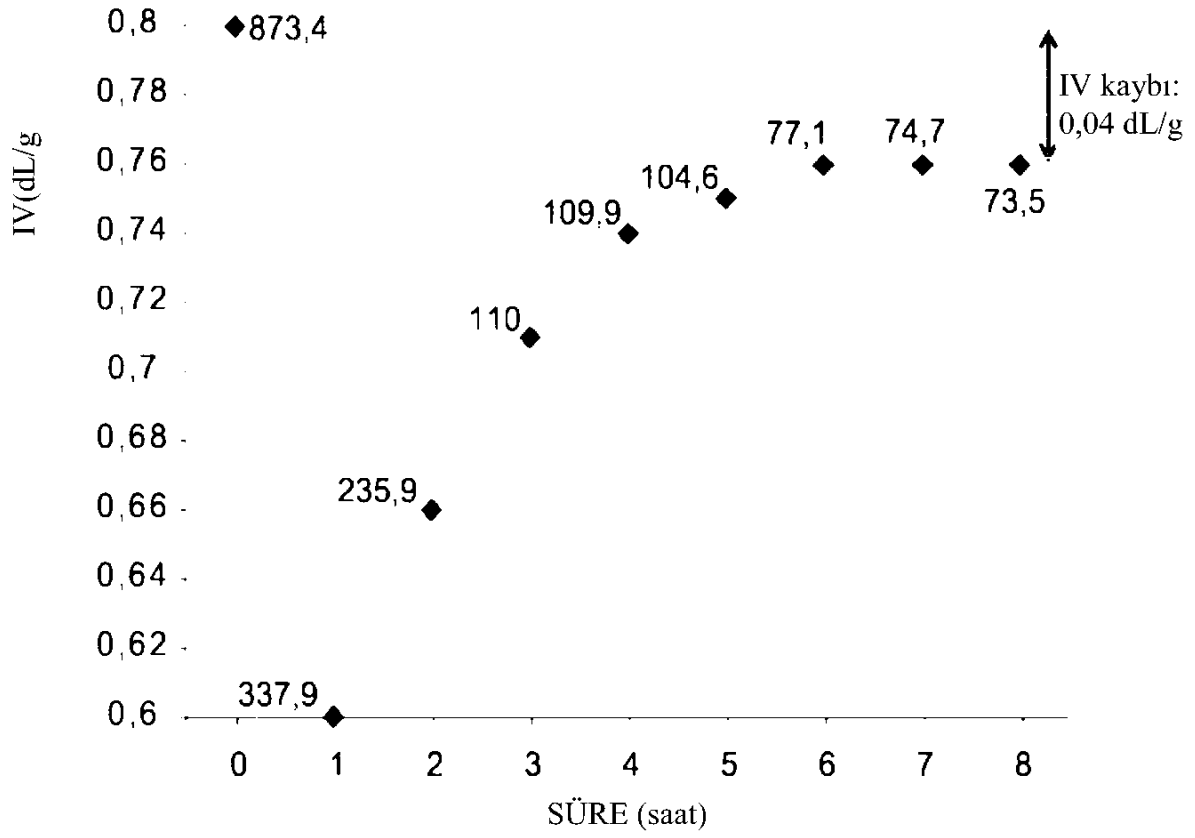
ŞEKİL 4



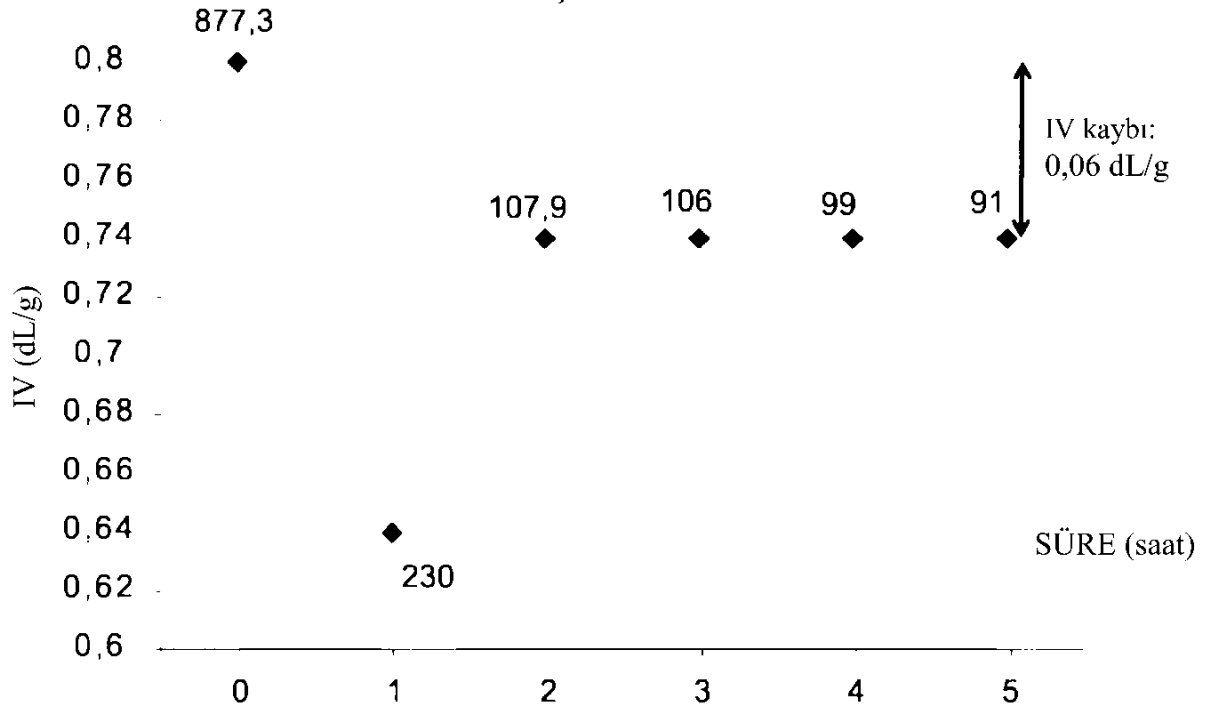
ŞEKİL 5



4/5
ŞEKİL 6



ŞEKİL 7



ŞEKİL 8

