

ÖZET**CEVHER TOZU BASKILAYICI BİR REÇİNEİN ELDE EDİLMESİ İÇİN İŞLEM,
CEVHER TOZU BASKILAYICI REÇİNE, CEVHER PARÇACIĞI EMİSYONUNUN
ÖNLENMESİ İÇİN İŞLEM VE REÇİNEİN KULLANIMI**

Önerilen buluş, Poli termoplastik polimer (Etilen Tereftalat) veya PET'in kimyasal geri dönüşümü ile cevher tozu baskılayıcı reçinenin elde edilmesi için bir işlemdir. Katyonik yüzey aktif madde heksadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) mevcudiyetinde, tüketim sonrası PET şişelerden elde edilen Poli polimer (Etilen Tereftalat)'ın depolimerizasyon reaksiyonu metodolojisini kullanarak reçinenin elde edilmesi için bir usul önerilmiştir. Bu şekilde elde edilen reçine, sonradan, reçinenin son viskozitesi üzerinde artış sağlayan yük olarak aynı PVP K-90'a (Polivinilpirolidon) ilave edilir. Yapraklar ve ağaç dalları gibi bitkilerden ekstrakte edilen linyin gibi diğer katkıları da, reçinenin daha hidrofobik hale getirilmesi için ilave edilebilir.

İSTEMLER

1. Cevher tozu baskılayıcı reçine olup özelliği, aşağıdaki aşamaları içeren bir işlemle elde edilen depolimerizasyon etilen tereftalat polimer ürününün bir reçinesi olmasıdır:
 - 5 i) tüketim sonrası polietilen tereftalatın (PETpc) temiz parçalarının, heksadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve bir alkalın ortam mevcudiyetinde, 1 ila 2 saatlik bir süre boyunca, 90 ila 110°C aralığında bir sıcaklıkta depolimerizasyonu;
 - ii) depolimerizasyon reaksiyonunun tamamlanmasından sonra reaksiyon ortamının
10 nötralizasyonu ve tereftalik asit monomerinin (TPA) çökeltilmesi;
 - iii) etilen glikol içeren geri kalan ortamın filtrasyonu ve fazla tamamlayıcı tuzun, alkollü çözücü ile ekstraksiyonu;
 - iv) aşama iii)'te elde edilen çözeltinin, fazla suyun çıkarılması için bir buharlaştırma işlemine tabi tutulması, bu şekilde bir ara reçinenin elde edilmesi;
 - 15 v) aşama iv)'te elde edilen ara reçineye, pirolidonlardan oluşan gruptan, tercihen polivinilpirolidondan seçilen bir viskozite arttırıcı maddenin ilavesi, bir cevher tozu baskılayıcı reçinenin elde edilmesi ve isteğe bağlı olarak
 - vi) aşama v)'te elde edilen cevher tozu baskılayıcı reçinenin hidrofobikliğin arttırılması için bir maddenin ilavesi.
- 20 2. İstem 1'e uygun reçine olup özelliği, enfraruj bölgesinde (IV), sırasıyla 3373, 1457, 1296, 1075 ve 1037 cm^{-1} olan beş emme zirvesinde karakteristik fonksiyonel gruplardan oluşmasıdır.
3. Cevher parçacığı emisyonlarının önlenmesi için bir işlem olup özelliği, istem 1 ila 2'den birinde tanımlanan cevher tozu baskılayıcı reçineyi kullanmasıdır.
- 25 4. İstem 1 ila 2'den birinde tanımlanan reçinenin kullanımı olup özelliği, cevher tozunun baskılanması için olmasıdır.

TARİFNAME

CEVHER TOZU BASKILAYICI BİR REÇİNEİNİN ELDE EDİLMESİ İÇİN İŞLEM, CEVHER TOZU BASKILAYICI REÇİNE, CEVHER PARÇACIĞI EMİSYONUNUN ÖNLENMESİ İÇİN İŞLEM VE REÇİNEİNİN KULLANIMI

Açıklama

BULUŞUN ALANI VE KISA AÇIKLAMA

Bu buluş, polimer malzemenin teknik olarak çıkarılmasına ve geri dönüşümüne ilişkindir. 5 Daha özel olarak, buluş, cevher tozu baskılayıcı olarak kullanılan bir reçinenin elde edilmesi için bir işleme ilişkindir. İşlem, polietilen tereftalat termoplastik polimerin (veya PET) kimyasal geri dönüşümünden kaynaklanır. Cevher tozu baskılayıcı reçinenin elde edilmesi için bir usul, tüketim sonrası PET şişelerden (PETpc) elde edilen polietilen tereftalat polimerin, bir katyonik yüzey aktif madde olan heksadesiltrimetilamonyum 10 bromür (CTAB) mevcudiyetinde depolimerizasyon reaksiyonu metodolojisini kullanarak açıklanmıştır. Bu buluşta elde edilen cevher tozu baskılayıcı reçinenin kullanılmasıyla cevher parçacığının emisyonunun önlenmesi için bir işlem de, buluşun bir parçasını oluşturur.

TEKNIĞİN BİLİLEN DURUMU

15 Madencilik endüstrisi, birçok ülkenin ekonomisi açısından büyük önem taşır. Mevcut teknikte bilinen gerçeklere göre, cevherler (özellikle demir cevheri), doğal formda veya örneğin topaklar formunda sıkıştırılmış olarak pazarlanır. İkinci durumda, bu topaklar nakliye öncesi, fabrika fırınlarında ısı işlemine maruz bırakılır ve daha sonra elden geçirilir, paketlenir ve taşınır. Bu prosedürün sürekli olarak kullanılmasına rağmen, 20 topaklar arasındaki sürekli sürtünmeye bağlı olarak büyük miktarlarda ince taneciklerin veya cevher tozu veya cevher parçacığının oluşması dahil, bu üretim işleminden kaynaklanan birçok dezavantaj olduğu bilinen bir gerçektir.

Bu cevher tozu, çevreye bırakılır ve limanlardaki tesislere ve cevherlerin çıkarılmasının ve pelet haline getirilme işlemlerinin önemli bir ekonomik role sahip olduğu kentlerde

limanlara ve fabrikalara yakın çevre halkına ulaşır. Bu taneciklerin emisyonu, sağlık sorunlarına ilave olarak, çevre halkının günlük yaşamının bozulmasına ve çevre sorunlarına neden olur.

5 Mevcut teknikte, su, polimerler, madeni yağlar ve alkol türevleri gibi çeşitli parçacık emisyonu inhibitörleri anlatılmıştır; bununla birlikte, etkili, çevre dostu ve ekonomik olarak uygulanabilir toz baskılayıcıların geliştirilmesi, güncel bir zorluk olarak kalmıştır.

Polietilen tereftalat, poliesterler olarak bilinen, ana zincirinde ester fonksiyonlu grup içeren polimerler sınıfının bir termoplastik polimer üyesidir. Yüksek şeffaflığı ve direnci nedeniyle, birincil olarak meşrubat için plastik ambalajların imalatında yaygın olarak kullanılır. Son yıllarda, bu plastikler için talep, büyük artış göstermiştir; bu da, PET üretim zincirinde iki ana potansiyel soruna yol açmıştır. Bu sorunların birincisi, bütün polimerler gibi, poliesterler, arıtma ve petrol reforming malzemesi (petrokimyasal hammaddeler) türevlerinden yapıldığından ve hammadde, yüksek maliyetlerden ve kaynağının yenilenebilir olmaması gerçeğinden etkilendiğinden, PET üretimi için hammaddenin kaynağıyla ilgilidir. İkinci sorun, çevreyle ilgilidir ve PET'den imal edilen ürünlerin, özellikle büyük miktarlarda üretildiklerinden ve atıldıklarından ciddi kirletici maddeler olan plastik şişelerin ve diğer plastik kapların imhasıyla ilgilidir. Plastik atığın imhası, dünya çapında kronik bir sorundur. Dolayısıyla, ekonomik, çevresel ve sürdürülebilirlik motivasyonları, PET'in geri dönüşümü ve bunun alt ürünlerinin kullanımıyla ilişkili gelişmeler ve yenilikler için arayışı harekete geçirmektedir. Bu buluş, şaşırtıcı bir şekilde plastiklerin, özellikle tüketim sonrası PET'in (PETpc) geri dönüşüm alt-ürünlerini kullanarak bir cevher tozu baskılayıcı reçinenin elde edilmesinin mümkün olduğunu açıklar.

25 Polimer imalatının üretim zincirine geri döndürülebilir veya ticaretle ilgili diğer amaçlar için kullanılabilen geri dönüştürülmüş hammaddelerin elde edilmesi için hem bu maddelerin yeniden kullanımı ve hem de ayrıştırılmaları arayışında olan bazı plastik geri dönüştürme işlemleri veya polimerik maddeler, mevcut teknikten bilinmektedir.

Her polimerik madde tipi için, özel geri dönüşüm usulleri mevcuttur. Genel olarak, plastiklerin ayrılması, geri dönüşüm işlemini başlatır ve polimerlerin, diğer özelliklerin yanı sıra yoğunluk, ısı iletkenliği, yumuşama sıcaklığı gibi fiziksel özelliklerini gözönünde bulundurarak yapılmalıdır.

Plastiğin sınıflandırılması, dört tipte tanımlanan, geri dönüşüm için ihtiyaç duyulan değişim tiplerine bağlı olarak yapılır: endüstriyel polimer atığının yeniden kullanımını ve orijinal ürünün benzer özelliklerine sahip ürünlerin elde edilmesini hedefleyen **birincil veya tüketim öncesi**; kentsel katı atıktan elde edilen polimerik atığın dönüştürülmesini ve el değmemiş polimere kıyasla daha az talepkar olan ve diğer maddelerin üretiminde kullanılan ürünlerin elde edilmesini hedefleyen **ikincil veya tüketim sonrası**; polimerik maddeden yakıtların veya kimyasal ürünlerin üretimini içeren ve son tüketici atık plastiklerinin, monomerler halinde işlemde geçirildiği ve orijinal polimere benzer kaliteye sahip plastiklerin üretiminde yeniden kullanıldığı **kimyasal geri dönüşüm** olarak da bilinen **üçüncül**; ve son olarak kontrollü yakma ile polimer atığının enerji geri kazanımının olduğu **enerji geri dönüşümü** olarak da adlandırılan **dördüncül geri dönüşüm**. Bu geri dönüşüm tiplerinde, plastiklerin ekstrüzyonla yeniden işlemde geçirilmesiyle, peletler (plastik taneler) haline dönüştürülen polimerik maddenin elde edilmesiyle gerçekleştirilen **mekanik geri dönüşüm** de mevcuttur.

Tüketim sonrası PET tipi plastikler durumunda, ayrıştırma için güncel olarak kullanılan başlıca dönüştürme tipi, aynı zamanda kimyasal depolimerizasyon veya ayrıştırma olarak da bilinen üçüncül veya kimyasal geri dönüşümdür. PET'in kimyasal olarak ayrıştırılması, tersinir polimerizasyon reaksiyonuna dayanır ve kimyasal hidroliz, glikoliz, metanoliz ve aminoliz işlemleriyle gerçekleştirilebilir ve asitlerle, bazlarla veya nötr katalizörlerle katalizlenebilir.

Hidroliz için, PET, monomerlerine, tereftalik asite ve etilen glikole depolimerize edilir. Arıtma sonrası, bu maddeler, polimerizasyon için veya ticari öneme sahip diğer amaçlar için kullanılabilir; bu şekilde tasarruf sağlanır ve yenilenmeyen hammaddeler olan petrol ürünleri için talep azalır.

Kaynakçada yer alan bazı araştırmalar, depolimerizasyon reaksiyonunda sadece sodyum hidroksit çözeltisi ve metanol kullanır ve diğer araştırmalar, bir katalizör olarak çinko asetat kullanır; ancak genel olarak işlemler, yüksek bir enerji maliyeti olan 3 ila 6 saatlik bir ortalama süreye sahip reaksiyonla vasıflandırılır.

Bu buluş, PET'in kimyasal ayrışmasından toz baskılayıcı reçinenin elde edilmesi işleminde katyonik yüzey aktif maddelerin, tercihen heksadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) kullanımının, işlemin ve son ürünün özellikleriyle ilişkili şartıcı neticeler sergilediğini açıklamaktadır.

Daniel Passion ve Tadeusz Spychaj'nın derleme makalesi [Ind. Eng. Chem. Res. 1997, cilt.36, s.1373-1383, 1997], 80'lerde başlayan PET geri dönüşümü için ilerlemeleri sunar. Bu gelişmeler, işlem maliyetlerinin azaltılması için önemliydi; bununla birlikte diğer katalizörlerden de bahsedilmiş, ancak hiçbir işlem, katalizör olarak yüzey aktif maddeleri kullanmamıştır.

PET depolimerizasyonu işlemini optimize etmeye çalışan SOUZA ve diğ., anyonik yüzey aktif madde sodyum dodesil sülfat (DDS) ve noniyonik yüzey aktif maddeler Tween™ tipini (yağ asitlerinden elde edilen polietoksillenmiş sorbitan esterleri), yeniden polimerizasyon amacıyla tereftalik asit elde edilmesi için bazik ortamda hidrolizle, PET kimyasal dönüşümündeki verimliliği arttırmaya çalıştı [SOUZA, L.; TORRES, M.C.M.; RUVOLO SON, A.C. Depolymerization of Poly (Ethylene Terephthalate) - PET: Efeitos de Tenssoativos e Excesso de Solução Alcalina. Polymers: Ciência e Tecnologia, cilt.18, No. 4, s.334-341, 2008]. Gözlenen netice, yüzey aktif maddelerin kullanımının, işlem verimliliğinin yanı sıra, geri kazanılan tereftalik aside ilave edilen katışkıllarda da bir artışa yol açmasıydı.

PET'in depolimerizasyonuna ilişkin şu ana kadar sunulan işlemler, geri dönüşüm zincirinde büyük bir maliyet talebiyle sonlanacak şekilde, son ürün olarak tereftalik asit ve etilen glikol elde etmek için uzun reaksiyon süreleri ve yüksek enerji tüketimi gerektirme sakıncasına yol açmıştır.

Brezilya patenti PI0200325, örneğin, 15 atm olan bir maksimum basınç altında ve 15 ila 25°C/dk'lık bir ısıtma hızıyla elde edilen 198°C'ye değin sıcaklıklarda, sodyum hidroksitle bir polimer reaksiyonundan hazırlanan PET'in kimyasal geri dönüşümü vasıtasıyla tereftalik asidin elde edilmesini anlatır. Reaksiyonun sonunda, reaktör soğutulur ve katı reaksiyon ürünü olan disodyum tereftalat, filtrasyon ile ayrılır. Disodyum tereftalat çözeltisi, çözeltinin pH'ı, 3 değerine erişene değin sülfürik asitle reaksiyona sokulur; bu değere erişildiğinde, bütün tereftalik asit çökelerek, bunun filtrelenmesini, kurutulmasını, öğütülmesini ve elekten geçirilmesini gerektirir.

SOUZA ve diğ. tarafından başlatılan çalışmanın bilgisine dayalı olarak, patent talebi BR102013001662-4'te anlatılan buluş, tereftalik asit monomerinin elde edilmesi için alkali hidrolizde katyonik yüzey aktif madde heksadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) kullanarak tüketim sonrası PET şişenin depolimerizasyon reaksiyonunu anlatır.

Bu buluş, sonradan ara reçineden, ilgili toz baskılayıcı reçinenin elde edilmesinin mümkün olduğu etilen glikol içeren bir ara reçinenin elde edilmesi için, katalizörlerin ve özel reaksiyon şartlarının kullanımıyla, PET'in kimyasal ayrıştırılmasının, hızlı, etkili bir metodoloji ve düşük maliyetle gerçekleştirilmesini imkan veren bir işlemi açıklar.

- 5 Şaşırtıcı olarak, bu buluşta, PET'in kimyasal olarak ayrıştırılması, modern teknikte anlatılanlardan daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir ve basınç ve ısıtma hızının kontrolü ihtiyacı söz konusudur. Ayrıca, bu buluşun işlemi, reaksiyon sırasında işlemin soğutulması ve reaktantların uçucu hale gelmesiyle kayıpların önlenmesi için sadece bir geri akış bağlantı parçasına ihtiyaç duyan basit bir reaksiyon sistemini kullanır. Bu buluşta
- 10 diğer bir ilginç faktör, katalizör olarak CTAB yüzey aktif maddenin kullanılması ve depolimerizasyon reaksiyon süresinin azaltılmasıdır.

Bu buluşun uygunluğu, ayrıştırılan bir ton PET'in, ortalama 300 litre etilen glikol üretmesi gerçeğiyle de vurgulanabilir.

BULUŞUN AMAÇLARI VE AVANTAJLARI, MEVCUT SORUN İÇİN ÖNERİLEN ÇÖZÜM, MEVCUT TEKNİKLE İLİŞKİLİ AVANTAJLAR

- 15 Buluş, PET termoplastik polimerin kimyasal geri dönüşümü vasıtasıyla maden tozu baskılayıcı reçinenin elde edilmesi için bir işleme ilişkindir. Bu buluşun işlemi, birincil olarak tüketim sonrası PET şişe atığından elde edilen PET polimerin, bir katyonik yüzey aktif madde, tercihen heksadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) mevcudiyetinde
- 20 depolimerizasyon reaksiyonu metodolojisini kullanır.

Bu buluşun amaçlarından biri, maden tozu baskılayıcı bir reçinenin elde edilmesi için polimer maddelerinin sürdürülebilir geri kazanımı ve geri dönüşümüdür.

- Bu buluşun işlemi, tüketim sonrası PET'in kimyasal geri dönüşüm işleminin bir alt-ürünü olarak elde edilen etilen glikol içeren bir ara reçinenin üretilmesinden oluşur; bu reçine,
- 25 vagonlarda ve cevher istiflerinde toz üretiminin neden olduğu dezavantajın ortadan kaldırılması amacıyla sonradan bir maden tozu baskılayıcının elde edilmesi için kullanılır.

- Bununla birlikte, bir katalizör olarak katyonik yüzey aktif madde mevcudiyetinde gerçekleştirilen bu buluşun depolimerizasyon işlemi, sunulan teknik avantaja ilave olarak, ayrıca PET'in ayrışmasının bir alt ürünü olarak tereftalik asit üretimini de sağlar ve
- 30 tereftalik asidin, ekstraksiyonu sonrası önemli bir ticari değerde agregata sahip olduğu dikkate değerdir.

- Buluşun diğer bir avantajı, şirketlerin ve çevre halkının atığı için maliyet açısından etkin alternatif bir imhayı temsil eden bir geri dönüşüm işleminin neticesinde ticari olarak uygun bir ürünün elde edilmesidir. Yine, önerilen buluşun işleminde, PET'in, el değmemiş madde granülleri, endüstriyel yassı atık parçaları veya tüketim sonrası formun yanı sıra çeşitli tanecik boyutlarında ve renklerinde olabileceğinden de bahsedilmelidir. PET kaynağının rengi alakasızdır ve örneğin reaksiyon süresinde ve son ürünün kalitesinde veya saflığında bir kayıp olmadan yeşil veya şeffaf renkte olan PET şişeler kullanılabilir. Bu aynı zamanda, kaynak renklerine göre ilave PET ayırma aşamaları gerekli olmadığından, hızlı işleme de katkıda bulunur.
- 5
- 10 Ayrıca, bu buluş, işlemde elde edilen cevher tozu baskılayıcının veya hatta ara ürünler olan tereftalik asit ve etilen glikolün piyasa değerleri, orijinal hammaddenin (ilave işlemler olmadan seçme ve geri kazanım işlemlerinden sağlanan brüt polimer, özellikle PET kütlesi) piyasa değerinden çok daha yüksek olduğundan, geri kazanım ürününün ticari değerinin toplanmasına imkan verir.
- 15 Bu buluşun diğer bir avantajı, buluşun işlemi, hammadde olarak plastik atık kullandığından ve bu işlemin kullanımı, ayrıca hammadde elde etmek için atık toplayıcıların ve bunların ailelerinin (genellikle vasıfsız iş), bu kişilere temel çalışma şartlarının ve gelir elde etmenin sunulmasıyla vasıflı hale gelmesine de imkan verdiği için, çevresel gelişme ve sürdürülebilirliğe katkıda bulunmasıdır.
- 20 Buluşun diğer bir avantajı, buluşun işlem amacının kullanılmasıyla, geri dönüşümden elde edilen ürünlerin ve toz baskılayıcının satışıyla, seçici toplama ve geri dönüşüm zincirinde yer alan çevre halkının ve toplayıcıların kooperatiflerine fayda sağlamaya ilave olarak, büyük şirketlerin civarında bulunan çevre halkının ve imha edilmek üzere büyük miktarlarda polimer atığına sahip üretim topluluklarının gelişiminin desteklenmesinin mümkün olmasıdır.
- 25 Bu buluşun işleminin bir başka avantajı, açık cevher istifi depolarını kullanan veya cevherini demiryoluyla taşıyan herhangi bir şirket tarafından kullanılmasını mümkün kılan basit bir şekilde yürütülen bir işlem olması gerçeğidir. Özellikle, lojistik maliyetlerin, polimerik artıkların çıkarılması için bir engel teşkil ettiği endüstriyel merkezlerden uzaktaki bölgelerde teşkil edilen projeler, bu buluştan fayda sağlayabilir.
- 30

ŞEKİLLERE YÖNELİK ÖZET AÇIKLAMA

Şekil 1, bu buluşun işlem amacıyla gerçekleştirilen PETpc depolimerizasyonunun kimyasal reaksiyonlarının, CTAB ilavesi olmadan (Reaksiyon I) ve CTAB ilavesiyle (Reaksiyon II) gösterilen bir temsildir.

5 Şekil 2, transmisyon modunda enfraruj spektroskopisiyle PET reçinesinin vasıflandırılmasını gösterir.

Şekil 3, ürünün termogravimetrik analizini (TGA) ve 30 ila 450°C aralığında bir sıcaklıkta, N₂ tesirsiz atmosferinde ve oksidanda (sentetik hava), 10°C·dk⁻¹'lık bir ısıtma hızında gerçekleştirilen deneyleri gösterir. Şek. 3(a), TPA'dan bahseder ve 10 Şekil 3(b), PETpc'den bahseder.

Şekil 4, (a) PETpc ve (b) TPA numuneleri için DCS eğrilerini gösterir.

BULUŞUN DETAYLI AÇIKLAMASI

Bu buluşun gerçekleştirilmesi için, tüketim sonrası PET plastiğın (PETpc), depolimerizasyon reaksiyonu öncesi, aşağıdakileri içeren bir ilk geri dönüşüm ve 15 temizleme işlemine maruz bırakılması yaygındır: i) seçici olarak toplanan üründen PETpc'den oluşan atık plastiğın seçilmesi; ii) atık plastiklerden PETpc'den farklı malzeme kısımlarının çıkarılması (örn., şişenin üstü ve tabanı); iii) yıkama; iv) kurutma; v) öğütme ve parça boyutunun standardizasyonu.

Temizleme işleminden sonra, aşağıdaki aşamaları içeren PETpc kimyasal geri dönüşüm 20 işleminin kendisi başlatılır: i) bir katyonik yüzey aktif madde ve bir alkali ortam mevcudiyetinde PETpc temiz parçaların depolimerizasyonu; ii) depolimerizasyon reaksiyonunun tamamlanmasından sonra reaksiyon ortamının nötralizasyonu ve tereftalik asit monomerinin (TPA) çökeltilmesi; iii) etilen glikol içeren geri kalan ortamın filtrasyonu ve tamamlayıcı tuz fazlalılığının, alkollü bir çözücü ile ekstraksiyonu; iv) aşama iii)'te 25 elde edilen çözeltinin, fazla suyun çıkarılması için ilave bir buharlaştırma işlemine maruz bırakılması; bu şekilde bir ara reçinenin elde edilmesi; v) aşama iv)'te elde edilen ara reçineye bir viskozite arttırıcı maddenin ilave edilmesi, bu şekilde bir cevher tozu baskılayıcı reçinenin elde edilmesi ve isteğe bağlı olarak vi), aşama v)'te elde edilen cevher tozu baskılayıcı reçinenin hidrofobikliğinin arttırılması için bir maddenin ilavesi.

Aşama i)'de kullanılan katyonik yüzey aktif madde, heksadesiltrimetilamonyum bromürdür (CTAB).

Aşama i)'de anlatıldığı gibi olan depolimerizasyon reaksiyonu, sıcaklık 90 ila 110°C aralığında muhafaza edilirken, 1 ila 2 saat boyunca gerçekleştirilir.

5 Aşama iii)'te fazla tamamlayıcı tuzun, alkollü çözücü ile ekstraksiyonunda, kullanılan ekstraksiyon alkollü çözücüsü, herhangi bir alkollü çözücü olabilir; tercihen izopropil alkol, etanol ve metanolden oluşan gruptan seçilir ve tercihen izopropil alkoldür. Kullanım sonrası, alkol çözücü, damıtma ile geri kazanılabilir ve diğer bir evrede tuz çıkarmada yeniden kullanılabilir. Alkol çözücünün atılması söz konusu değildir ve bütünüyle
10 tüketilene değin birçok kez yeniden kullanılabilir.

Aşama v)'de ilave edilen vizkozite arttırıcı madde, pirolidonlardan oluşan gruptan seçilir; tercihen polivinilpirolidondur.

Aşama vi)'da isteğe bağlı olarak ilave edilen hidrofobikliği arttırıcı madde, tercihen, % 50 etanol-su karışımıyla ekstraksiyon vasıtasıyla ağaçların yapraklarından ve dallarından elde edilen linyinle beraber, bitkisel ve polietilen vaksından elde edilen linyinden oluşan
15 gruptan seçilir.

Reçine ürünü, yapısal terimlerle aşağıdaki gibi vasıflandırılır.

PET reçinesinin enfraruj spektroskopisiyle vasıflandırılması, tranmisyon modunda bir FTIR, FTLA 2000-102 (ABBBOMEM) spektrometrede gerçekleştirildi. Analizler, 500
20 cm^{-1} 'in 4000 olan bir dalga uzunluğu aralığında 4 cm^{-1} 'lik bir çözünürlükle ve 32 taramanın bir ortalaması ile kaydedildi. Elde edilen spektrum, Şekil 2'de gösterilmiştir; burada reçinenin, sırasıyla beş emme zirvesi 3373 , 1457 , 1296 , 1075 ve 1037 cm^{-1} 'de karakteristik fonksiyonel gruplar içerdiği gözlemlendi.

Zirve atamaları, O-H grubu için 3373 cm^{-1} ; C=O grubu için 1639 cm^{-1} ; etilen glikol (EG) için 1457 ve 1296 ve (C=O)-O grubu için 1075 bölgesinde aksenal deformasyon içindir; burada 3373 cm^{-1} bölgesinde, yoğun ve geniş emmenin görünüşünde farklar gözlenmiştir. Bu spektrum, PET reçinesinin spesifikliğini gösterir; burada PET depolimerizasyon ürünlerinin gözlenmesi mümkündür.

Termogravimetrik analiz (TGA), bir Shimadzu TG-50 ekipmanında gerçekleştirildi; burada analiz için 10 mg numune kullanıldı ve deneyler, Şekil 3'te gösterildiği gibi N2
30

tesirsiz atmosferinde ve oksitleyicide (sentetik hava) $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$ olan bir ısıtma hızında gerçekleştirildi.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analizi (DSC), Universal V4.7 yazılımı (TA Instruments) ile kontrol edilen bir Q100 ekipmanında (TA Instruments) gerçekleştirildi.

5 Veriler, Şekil 4'te gösterildiği gibi, 25 ila 260°C 'lik sıcaklık aralığında, $50\text{ mL}\cdot\text{dk}^{-1}$ olan bir N_2 akışıyla, dakikada 10°C 'lik ısıtma ve soğutma hızlarında elde edildi.

Bu neticeler, Şekil 3 (a,b)'nin, 250 ila 350°C aralığında bir ısıl ayrışma aralığına sahip olduğunu gösterir. Bununla birlikte, PETpc, oksitleyici atmosferde 310 ila 600°C aralığında ve tesirsiz atmosferde 370 ila 500°C aralığında daha büyük bir ısıl stabiliteye sahiptir. Birinci kütle kaybı, dietilen glikol (DEG) gibi komonomerlerin bulunmasından kaynaklanır. İkinci kütle kaybı, PETpc'nin karbon zincirinde EG'nin bulunmasıdır.

DSC Kalorimetrisi'nin neticeleri olan Şekil 4, sırasıyla PETpc ve TPA için soğutma ve ısıtma eğrilerini temsil eder.

Elde edilen reçine, PET pc'den sağlandı ve dolayısıyla bileşiminde, depolimerizasyon reaksiyonu sonrası TPA üretti; burada soğutma eğrisi, tanımlanmış bir kristalizasyon zirvesi (T_c) sergilemez; dolayısıyla madde, yüksek moleküler kütlelerini ve kristalizasyon süresini geciktiren kopolimerlerin bulunmasını (enjeksiyonlu üfleme ile işlemde geçirme sırasında PET'e arzulan şeffaflığı kazandıran özellik) doğrulayan yavaş bir kristalizasyon kinetiğine sahiptir, Şekil (4a). PETpc'nin kristalizasyonu, sadece ikinci ısıtma eğrisi gerçekleştirildiğinde tamamlanır ve $T_c = 158^{\circ}\text{C}$ gözlenir, Şekil (4a). İkinci ısıtma eğrisi, Prof. group De Paoli (Spinace, M.A.; De Paoli, M-A., J. Appl. Polym. Sci, 78, s.20 (2001)) tarafından yayımlanan çalışmaya uygun olarak, PET_{pc} için $T_g = 81^{\circ}\text{C}$ olan bir cam geçiş sıcaklığı ve $T_m = 247^{\circ}\text{C}$ olan bir erime sıcaklığı sergiledi. Diğer taraftan, Şekil 4(b)'de, PETpc'nin depolimerizasyonundan geri kazanılan TPA numuneleri ve bu buluşun reçine preparatı ürünleri için tipik olan bir $T_c = 190^{\circ}\text{C}$ ve $T_m = 225^{\circ}\text{C}$ zirvesi mevcuttu.

Manuel usulle reçinenin dökülme noktası da saptandı; burada PET-UFES reçine için dökülme noktasının saptanan değeri, -22°C idi ve bu, PET reçinenin, kritik düşük sıcaklık şartlarında iyi stabilite sergilediğini gösterir.

30 Tercih edilen bir düzenlemede, bu buluşun işleminin i) aşamasında anlatılan depolimerizasyon reaksiyonu, sıcaklık, basınç, zaman ve pH kontrolü altında paslanmaz

çelik bir reaktörde 100°C'lik bir sıcaklıkta bir alkali ortamda (NaOH, 7.4 mol/L) gerçekleştirilir.

Aşağıdaki örnekler, buluşun kapsamını sınırlandırmadan bu buluşun tercih edilen düzenlemelerinin daha iyi anlaşılması için sunulmuştur.

5 **Örnek 1: CTAB yüzey aktif madde mevcudiyetinde PETpc depolimerizasyon reaksiyonu.**

Depolimerizasyon reaksiyonu, önceden suyla ve deterjanla temizlenen ve kurutulan, daha sonra 1 cm X 1 cm'lik bir boyutta öğütülen PETpc kullanarak gerçekleştirilir. PETpc parçaları, 100°C'de 60 dakika boyunca sabit karıştırma altında tutulan 160 mL katyonik yüzey aktif madde CTAB mevcudiyetinde 7.5 mol/L'lik bir konsantrasyonda, 650 ml sodyum hidroksit çözeltisi (NaOH) mevcudiyetinde, 1000 mL'lik bir kapasiteye sahip üç bağlantılı düz tabanlı bir şişeye ilave edilir.

60 dakikalık depolimerizasyon reaksiyonu sonrası, NaOH'un nötralizasyonu için konsantre hidroklorik asit ilave edildi ve monomer tereftalik asit (TPA), sodyum klorür tuzuyla (NaCl) çökeltildi; bunlar, filtrasyonla çıkarılır. Etilen glikol içeren geri kalan ortam, vakum altında filtre edilir ve fazla sodyum klorür tuzunun (NaCl) çıkarılması için izopropil alkol ilave edilir. Elde edilen çözelti, fazla suyun çıkarılması için 100°C'de bir buharlaştırma işlemine maruz bırakılır; 200 mL ara reçine elde edilir.

Örnek 2: Toz baskılayıcı reçinenin hazırlanması.

Örnek 2'de anlatıldığı gibi elde edilen 200 ml ara reçineye, son viskozitenin artırılması için 10 g PVP K-90 ürünü (polivinilpirolidon) ilave edildiğinde, $d=1.17\text{g/mL}$ olan bir yoğunluğa ve $\eta=55.6\text{ mm}^2/\text{s}$ veya 55.6 cSt olan bir viskoziteye sahip cevher tozu baskılayıcı reçine elde edildi.

Örnek 1 ve 2'de sunulan neticeler, reaksiyon ortamında katyonik yüzey aktif madde bulunmasının, ara reçinenin elde edilmesi için reaksiyonun, katyonik yüzey aktif madde bulunmadan olan reaksiyon süresine (modern tekniğe göre ortalama süresi 6 saat) kıyasla, çok daha kısa bir sürede (Örnek 1'e uygun olarak 2 saat) gerçekleştirilmesine imkan verdiğini gösterirken, bu buluşun uygunluğunu ve yeniliğini gösterir. Reaksiyon süresinde önemli bir azalmanın dışında, bu buluşun işlemiyle yüksek saflıkta ürünlerin elde edildiği vurgulanmıştır. Şekil 1, katalizör olarak CTAB yüzey aktif maddenin kullanımı ile veya kullanımı olmadan PETpc depolimerizasyonunun kimyasal reaksiyonlarının şemalarını gösterir.

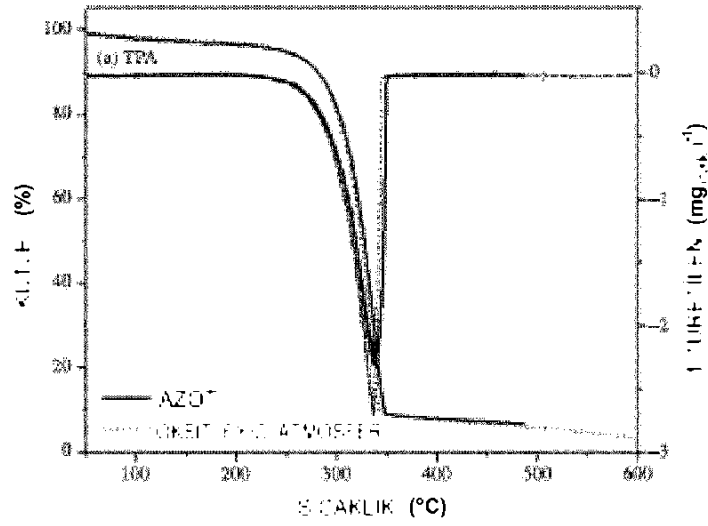
Alternatif olarak, yine buluşun bir parçası olarak, cevher tozu baskılayıcı reçineye, reçinenin daha hidrofobik kılınması için diğer bileşenler ilave edilebilir. Bir katkı örneği olarak, ancak bu buluşun kapsamının anlaşılmasını sınırlandırmadan, % 50 etil alkol ve 5 % 50 damıtık su karışımıyla ekstraksiyonla elde edilen bitki linyini (örneğin yapraklar ve ağaç dalları) ilave edilebilir.

Bu buluşun, tercih edilen düzenlemeler ve örnekler formunda anlatılmış olmasına rağmen, olası eşdeğer modifikasyonlar dahil, diğer olası varyasyonların, sadece istemlerin içeriğiyle sınırlandırılan bu buluşun kapsamıyla kapsandığı anlaşılmalıdır.

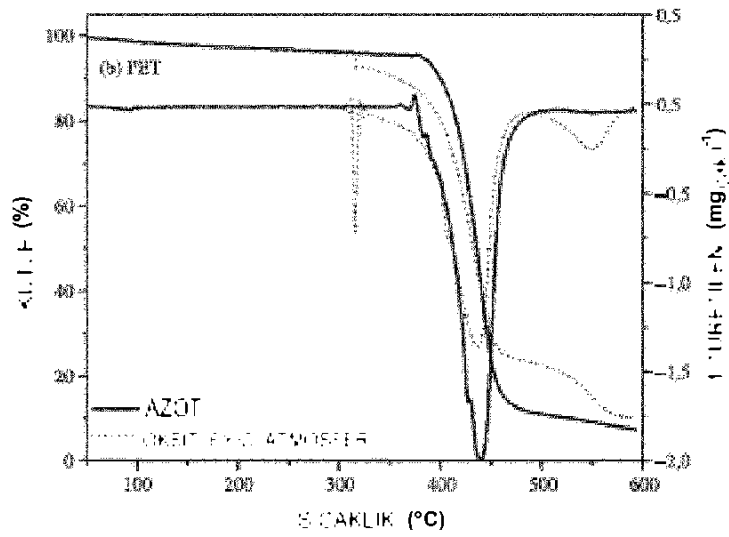
EP 3 225 655 B1

ŞEKİL 3

(a)



(b)



EP 3 225 655 B1

ŞEKİL 4

