ÖZET

SİLİKA KATKILI PET ŞİŞE VE ÜRETİM YÖNTEMİ

Buluş, şişe tabanında çatlak oluşmasını önleyen ve ağırlıkça en fazla % 0,0125 oranında silika (SiO_2) katkısı içeren bir PET şişe bileşimi ile ilgilidir. Buluş özellikle, temel olarak ekstrüder prosesi ile PET/SiO_2 kompozitlerin üretimi, enjeksiyon prosesi ile preform üretimi ve gerdirme-şişirme-kalıplama yöntemiyle şişe üretimi olmak üzere üç aşamalı olarak gerçekleştirilen bir PET şişe üretim yöntemi ile ilgilidir.

İSTEMLER

1. Şişe tabanında çatlak oluşmasını önleyen bir PET şişe bileşimi olup, **özelliği;** ağırlıkça en fazla % 0,0125 oranında silika (SiO_2) katkısı içermesidir.

2. İstem 1'e uygun bir PET şişe bileşimi olup, **özelliği**; ağırlıkça ortalama % 0,0125 oranında silika katkısı içermesidir.

3. Şişe tabanında çatlak oluşmasını önleyen bir PET şişe üretim yöntemi olup, **özelliği;** aşağıdaki işlem basamaklarını içermesidir:

i. saf haldeki PET granüllerinin bünyesindeki nemi uzaklaştırmak amacıyla etüvde kurutulması,

ii. kurutulan PET granülleri ve SiO_2 tozu karışımının bir ekstrüdere beslenmesi,

iii. ekstrüderden elde edilen SiO_2 katkılı PET granüllerinin tekrar kurutulması,

iv. granül karışımının bir enjeksiyon cihazı ile preform kalıbına enjekte edilmesi,

v. elde edilen preformun fırın içindeki infrared lambalar vasıtasıyla ısıtılması,

vi. fırından alınan preformun gerdirme, şişirme ve kalıplama işlemlerine tabi tutulması.

4. İstem 3'e uygun bir PET şişe üretim yöntemi olup, **özelliği;** (i) işlem basamağında PET granüllerinin 90-140 ℃ arasında, yaklaşık 6 ila 24 saat süresince etüvde kurutulmasıdır.

5. İstem 3'e uygun bir PET şişe üretim yöntemi olup, **özelliği;** (ii) işlem basamağında çift vidalı bir ekstrüder kullanılmasıdır.

6. İstem 3'e uygun bir PET şişe üretim yöntemi olup, **özelliği;** (ii) işlem basamağında ekstrüder cihazındaki beslemeden kalıp çıkışına doğru olan altı bölgenin sıcaklıkları sırası ile 75, 230, 235, 240, 235 ve 230 ℃ olmasıdır.

7. İstem 3'e uygun bir PET şişe üretim yöntemi olup, **özelliği;** (iii) işlem basamağında kurutma işleminin 12 ila 24 saat boyunca, ortalama 80-140℃ arasında yapılmasıdır.

8. İstem 3'e uygun bir PET şişe üretim yöntemi olup, **özelliği;** (iv) işlem basamağında enjeksiyon cihazında kalıp sıcaklığının 10-20℃ arasında olmasıdır.

9. İstem 3'e uygun bir PET şişe üretim yöntemi olup, **özelliği;** (iv) işlem basamağında enjeksiyon cihazındaki nozul sıcaklıklarının sırasıyla ortalama 265℃, 270℃, 280℃ olmasıdır.

10. İstem 3'e uygun bir PET şişe üretim yöntemi olup, **özelliği;** (v) işlem basamağında preform boyunca sıcaklık 90-110 ℃ aralı ğındadır.

11. İstem 3'e uygun bir PET şişe üretim yöntemi olup, **özelliği;** (vi) işlem basamağında şişirme işlemi sırasında kalıp sıcaklığının ortalama 20 ℃ ve kalıpta kalma süresinin yaklaşık 2 saniye olmasıdır.

TARİFNAME

SİLİKA KATKILI PET ŞİŞE VE ÜRETİM YÖNTEMİ

Teknik Alan

Buluş, plastik sektöründe kullanılan, şişe tabanında çatlak oluşmasını önleyen ve ağırlıkça en fazla % 0,0125 oranında silika (SiO_2) katkısı içeren bir PET şişe bileşimi ile ilgilidir.

Buluş özellikle, temel olarak ekstrüder prosesi ile PET/SiO_2 kompozitlerin üretimi, enjeksiyon prosesi ile preform üretimi ve gerdirme-şişirme-kalıplama yöntemiyle şişe üretimi olmak üzere üç aşamalı olarak gerçekleştirilen bir PET şişe üretim yöntemi ile ilgilidir.

Tekniğin Bilinen Durumu

Günümüzde, PET polimerizasyon ve kondenzasyon (basamaklı reaksiyon) aşamaları ile etilen glikol, dimetil tereftalat ve saf tereftalik asit kullanılarak üretilir.

PET resin üretimi ile bu malzemeden nihai ürüne dönük prosesleri iki şekilde gerçekleşir:
a) Birinci yöntemde dimetil tereftalat ile etilen glikol kullanılır. Bu yöntemde sürekli ve kesikli olmak üzere iki şekilde üretim yapılır.
b) İkinci yöntemde ise saf terefitalik asit, etilen glikol ile tepkimeye tabi tutulur. Burada yine kesikli veya sürekli olarak üretim yapılmaktadır.

Polietilen Tereftalat Şişe Üretim Aşamaları aşağıda açıklanmıştır:

PET şişe üretiminde, gıda kanunlarına uygun ve kullanılacağı yere uygun, özel olarak hazırlanmış PET preform malzemesi kullanılmaktadır. PET şişe üretim prosesi oldukça karmaşıktır. Proses PET atıkları ya da hammaddeleri ile başlar.

Preform Hazırlanması:
PET reçineleri pellet şeklinde satılan küçük partiküllerden oluşmaktadır. Bu pelletler ilk olarak belli bir sıcaklıkta eritilir, daha sonra preform üretmek amacı ile enjeksiyon makinesine gönderilir. Preformlar genel olarak test tüpü görünümünde ve üretilecek

ürünün özelliklerine göre farklı renklendirilirler. Preformların ağırlığı genel olarak 14–103 gramdır. PET üretimi preformla başlar.

1. Aşama: Kullanılmamış ve reforme edilmiş pelletler kurutucu içerisinde karıştırılır. Bu reçine nem içeriği 50 ppm'in altında olacak şekilde kurutulur.
2. Aşama: Birkaç saat sonra, karıştırılmış reçine kalıba sokmak ve kenetlemek amacıyla preform içerisine enjekte edilir.

Enjeksiyon, ham plastik malzemenin eritilerek kalıba basılması işlemidir. Burada plastik soğuyarak kalıbın şeklini almaktadır. Plastik malzemeyi belirli bir sıcaklığa kadar ısıtıp kalıba enjekte eden ve malzemenin dolmasından sonra onun soğumasını temin eden mekanizmayı destekleyen, donduktan sonra kalıptan çıkarılmasını sağlayan mekanizmayı içeren makineler enjeksiyon makineleri olarak bilinir.

Enjeksiyon makinesinde uygulanan kaplama kuvveti ve basılan plastik miktarı makinenin sınıflandırılmasını sağlayan iki önemli parametredir. Kapama kuvveti 10 ton ile 5000 ton arası değişirken, basılabilen plastik miktarı birkaç gramdan 40 kilograma kadar çıkabilmektedir.

Enjeksiyon makinesi iki temel kısımdan oluşmaktadır; ilk kısmı plastik malzemeyi ergitip, kalıbın içine enjekte edebilecek basıncı sağlayan aksamları ihtiva eden kısımdır. Diğer kısmı ise kalıbı taşıyan ve üzerinde kalıbı açıp kapatabilecek, kapandıktan sonra kalıplama basıncını sağlayabilecek, iticileri harekete geçirebilecek, kalıbın soğutma kanalları için su takviyesi ve tahliyesi yapabilecek mekanizmaları içerir.

Şişenin Uflenmesi (Preformun Şişirilmesi):
Preformun oluşturulmasından sonraki aşama son aşamadır.
1. Aşama-
Preform "ısıtıcı kutular" olarak adlandırılan lambalarla ısıtılır. Bu lambaların kurulumu profil olarak adlandırılır.
2. Aşama-
Preform kalıp içerisine gönderilir. Sıcak preform sistemde sıkıştırılır.
3. Aşama-
Gergin rod, preformun içerisine girer ve uzunlamasına gerginleştirir.
4. Aşama-
Düşük basınçlı hava şişenin gerçek halini almasını sağlamak için preformun içerisine

üflenir.

5. Aşama-

Yüksek basınçlı hava logo gibi şişeye ait spesifik özellikleri oluşturmak amacıyla şişe içerisine üflenir.

PET malzemenin özelliklerinin yanı sıra şişe üretim parametreleri de şişe kalitesini ve özellikle gerilim çatlağı performansını etkiler. Bu bağlamda, ISBM işlem parametreleri ve preform tasarımının, şişe içinde üretilen gerilmeleri etkilediği bilinmektedir. Proses parametreleri; ön kalıp sıcaklığı, gerdirme ve üfleme aşamaları arasındaki zamanlama ilişkisi, gerdirme çubuğu hızı, ön üfleme ve son üfleme basınçlarıdır. Proses parametrelerinin şişe özellikleri üzerindeki etkisiyle ilgili oldukça az sayıda çalışma olmasına rağmen, sadece birkaç tanesi PET şişenin doğrudan tabanının çatlaması ile ilgilidir. Hanley ve arkadaşları preformun taban merkezinde iki eksenli olarak yönlendirilmiş amorf bölgelerin, PET şişe tabanının ayak ve çukurlarında yarı kristal bölgelerin varlığını tespit ederek gerilim çatlamasının PET'in molekül morfolojisi ile ilişkili olduğunu ortaya koymuşlardır. Lyu ve arkadaşları ise, şişe tabanına ait ayak uzunluğu, çukur genişliği ve açıklığı gibi temel parametreleri optimize ederek şişe tabanında gerilim çatlağı oluşumunu en aza indirmişlerdir. Yeni tasarımlar bazı iyileştirmeler gösterse de PET şişelerin gerilim çatlaması sorunu günümüzde tam olarak çözülememiştir.

PET şişenin tabanındaki gerilim çatlağının önlenmesi, ürün tasarımına ve proses parametrelerine bağlı olduğu bilinmekle birlikte, yukarıda da ifade edildiği üzere konu ile ilgili literatürde herhangi bir çalışma söz konusu değildir.

Literatürde, konu ile ilgili aşağıdaki başvuruya rastlanmıştır:

EP3512801B1 numaralı Avrupa patentinde, levhalar şeklinde katmanlı bir yapıya sahip olan ve levhalar arasında bir ardalanmış madde içeren bir filosilikat (intercalated phyllosilicate) sağlanmaktadır. Buradaki ardalanmış madde, 274 ila 30.000 g/mol moleküler ağırlığa sahip bir polyesterdir ve burada filosilikat iyonik değişim yoluyla modifiye edilmememiştir. Aynı zamanda, bir polietilen tereftalat (PET) polimeri ve yukarıda bahsedilen filosilikatı içeren bir polimer nanokompozit ve ayrıca ardalanmış filosilikat ve PET nanokompozitinin hazırlanması için hazırlama işlemleri de sağlanmaktadır. Söz konusu PET nanokompozit, özellikle yiyecek ve içecek ambalajları için ambalajlama için kullanılmaktadır. Bu buluş ardalanmış filosilikat içermesi sebebiyle farklıdır.

Sonuç olarak yukarıda anlatılan olumsuzluklardan dolayı ve mevcut çözümlerin konu hakkındaki yetersizliği nedeniyle ilgili teknik alanda bir geliştirme yapılması gerekli kılınmıştır.

Buluşun Kısa Açıklaması

Mevcut buluş, yukarıda bahsedilen gereksinimleri karşılayan, tüm dezavantajları ortadan kaldıran ve ilave bazı avantajlar getiren silika katkılı bir PET şişe ile ilgilidir.

Buluşun öncelikli amacı, PET şişelerde kullanılan silika katkısı sayesinde şişe tabanında gerilme kaynaklı meydana gelen çatlak oluşumunu önlemektir.

Buluşun bir amacı, kimyasal özelliklerde herhangi bir bozunma oluşmadan geliştirilen üretim yöntemi sayesinde şişe tabanlarında meydana gelen çatlama sorununu engellemektir.

Buluşun bir diğer amacı, PET şişelerin yük taşıma kapasite değeri ve basınç dayanım değerlerini iyileştirmektir.

Yukarıda anlatılan amaçların yerine getirilmesi için, buluş konusu silika katkılı PET şişe ağırlıkça en fazla % 0,0125 oranında silika (SiO_2) katkısı ihtiva etmektedir.

Buluşun yapısal ve karakteristik özellikleri ve tüm avantajları yazılan detaylı açıklama sayesinde daha net olarak anlaşılacaktır ve bu nedenle değerlendirmenin de detaylı açıklama göz önüne alınarak yapılması gerekmektedir.

Buluşun Detaylı Açıklaması

Bu detaylı açıklamada buluş konusu silika katkılı PET şişe ve üretim yöntemi sadece konunun daha iyi anlaşılmasına yönelik olarak ve hiçbir sınırlayıcı etki oluşturmayacak şekilde açıklanmaktadır.

Buluş, şişe tabanında çatlak oluşmasını önleyen bir PET şişe bileşimi ve üretim yöntemidir. Buluş konusu pet şişe bileşimi; ağırlıkça en fazla % 0,0125 oranında silika (SiO_2) katkısı içermektedir. Tercihen ağırlıkça ortalama % 0,0125 oranında silika katkısı içermektedir.

Buluş konusu PET şişe üretim yöntemi aşağıdaki işlem basamaklarını içermektedir:

i. saf haldeki PET granüllerinin bünyesindeki nemi uzaklaştırmak amacıyla etüvde kurutulması,

ii. kurutulan PET granülleri ve SiO_2 tozu karışımının bir ekstrüdere beslenmesi,

iii. ekstrüderden elde edilen SiO_2 katkılı PET granüllerinin tekrar kurutulması,

iv. granül karışımının bir enjeksiyon cihazı ile preform kalıbına enjekte edilmesi,

v. elde edilen preformun fırın içindeki infrared lambalar vasıtasıyla ısıtılması,

vi. fırından alınan preformun gerdirme, şişirme ve kalıplama işlemlerine tabi tutulması.

Buluşun tercih edilen bir uygulamasına göre, (i) işlem basamağında PET granülleri 90-140 ℃ arasında yakla şık 6 ila 24 saat süresince etüvde kurutulmaktadır.

Buluşun tercih edilen bir uygulamasına göre, (ii) işlem basamağında çift vidalı bir ekstrüder kullanılmaktadır.

Buluşun tercih edilen bir uygulamasına göre, (ii) işlem basamağında ekstrüder cihazındaki beslemeden kalıp çıkışına doğru olan altı bölgenin sıcaklıkları sırası ile 75, 230, 235, 240, 235 ve 230 ℃'dir.

Buluşun tercih edilen bir uygulamasına göre, (iii) işlem basamağında kurutma işlemi yaklaşık 12 ila 24 saat boyunca, 80-140℃ arasında yapılmakt adır.

Buluşun tercih edilen bir uygulamasına göre, (iv) işlem basamağında enjeksiyon cihazında kalıp sıcaklığı 10-20℃ arasındadır.

Buluşun tercih edilen bir uygulamasına göre,

Buluşun tercih edilen bir uygulamasına göre, (iv) işlem basamağında enjeksiyon cihazındaki nozul sıcaklıkları sırasıyla ortalama 265℃, 270℃, 280℃'dir.

Buluşun tercih edilen bir uygulamasına göre, (v) işlem basamağında preform boyunca sıcaklık 90-110 ℃ aralı ğındadır.

Buluşun tercih edilen bir uygulamasına göre, (vi) işlem basamağında şişirme işlemi sırasında kalıp sıcaklığı ortalama 20 ℃ ve kalıpta kalma süresi yakla şık 2 saniyedir.

Ticari olarak satılan SiO_2 tozları piyasadan satın alınarak deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. SiO_2 katkılı PET şişe üretimi; ekstrüder prosesi ile PET/SiO_2 kompozitlerin üretimi, enjeksiyon prosesi ile preform üretimi ve gerdirme-şişirme-kalıplama yöntemiyle şişe üretimi olmak üzere üç aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Aşağıda üretim yönteminin ayrıntıları açıklanmıştır:

1. SiO_2 katkılı PET malzemenin ekstrüder yöntemi ile üretimi:

SiO_2 katkılı PET malzeme aynı yönde dönen çift vidalı ekstrüder kullanılarak ergiyik harmanlama metodu ile üretilmiştir. Saf haldeki PET granüller ekstrüder ünitesine beslenmeden önce bünyesindeki nemi uzaklaştırmak amacıyla 110 ℃'de 12 saat etüvde kurutulmuştur. Kurutulan PET granüller ve SiO_2 tozları, 150 devir/dakika vida hızında çalışan ekstrüdere beslenmiştir. Ekstrüder cihazındaki altı bölgenin (beslemeden kalıp çıkışına doğru) sıcaklıkları sırası ile 75, 230, 235, 240, 235 ve 230 ℃ olarak ayarlanmı ştır. 0.0125'den fazla olmamak şartıyla PET içerisine SiO_2 katkılanarak elde edilen ürünler ekstrüderden granül halinde alınmıştır.

2. Enjeksiyon yöntemiyle preform üretimi:

Ekstrüderden alınan SiO_2 katkılı PET granüller, enjeksiyon kalıplamadan önce tekrar 12 saat boyunca 80℃'de kurutulmu ş ve homojen bir karışım elde edebilmek için granüller iyice karıştırılmıştır. Preform üretimi için hazırlanan karışımlar dikey enjeksiyon cihazı (YH-15V, Yuhdak Makine, Taiwan) ile preform kalıbına enjekte edilmiştir. Dikey enjeksiyon cihazında kalıp sıcaklığı 15℃, nozul sıcaklıkları sırasıyla 265℃, 270℃, 280℃ olarak seçilmiştir. Saf PET kullanılarak üretilen preform ağırlığı 9 gr olarak belirlenmiştir.

3. Gerdirme-Şişirme-Kalıplama Yöntemi ile Şişe Üretimi:

Gerdirme-Şişirme-Kalıplama makinesi yarı otomatik ve özel üretimdir. Isıtma işlemi fırın içinde değişik pozisyonlara monte edilmiş 8 adet IR lambalar vasıtasıyla sağlanmıştır. Preform boyunca sıcaklık 90-100 ℃ aralı ğındadır. Diğer bütün proses parametreleri sabit tutulmuştur. Basınç 0.5 saniye boyunca 0.9 bar'da tutularak, daha sonra 2 saniye aralıklarla 25 bara kadar kademeli olarak arttırılmıştır. Son olarak 2 saniye boyunca aynı basınçta tutulmuştur. Gerdirme çubuğu hızı 0.75 m/s alınarak, 0.375 saniyede şişe tabanına ulaşmıştır. Preformlar yeniden ısıtma fırınından alındıktan hemen sonra bir gerdirme ve şişirme işlemine tabi tutulmuştur. Şişirme işlemi sırasında kalıp sıcaklığı 20 ℃, kalıpta kalma süresi ise 2 saniye olarak belirl enmiştir.

Buluş konusu ürün sayesinde, PET içerisine %0,0125 oranında SiO_2 ilavesi ile bilinen teknikteki sorunlara çözüm üretilebilmiştir. Kimyasal özelliklerde herhangi bir bozunma oluşmadan şişe tabanlarında meydana gelen çatlama sorunu büyük ölçüde azaltılmıştır. Bununla birlikte yük taşıma kapasite değeri ve basınç dayanım değerlerinde iyileşme gözlemlenmiştir