



(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 30199 B1

(51) Cl. internationale :
C08J 11/08; C08L 25/06

(43) Date de publication :
02.02.2009

(21) N° Dépôt :
30656

(22) Date de Dépôt :
18.02.2008

(30) Données de Priorité :
22.07.2005 IT MI2005A001409

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/EP2006/006247 28.06.2006

(71) Demandeur(s) :
POLIMERI EUROPA S.P.A, VIA ENRICO FERMI, 4 I-72100 BRINDISI (IT)

(72) Inventeur(s) :
NOTARI, Marcello ; RIVETTI, Franco ; GHIRARDINI, Maurizio ; LOMBARDINI, Sergio

(74) Mandataire :
CABINET CHARDY

(54) Titre : **PROCEDE DE RECYCLAGE DE POLYSTYRENE EXPANSE.**

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à un procédé amélioré permettant le recyclage de polystyrène expansé. Ledit procédé consiste essentiellement à réduire le volume d'un polystyrène expansé, par dissolution dans un solvant, séparation des composants insolubles, précipitation sélective du polystyrène à l'aide d'un anti-solvant, séparation, séchage et extrusion du polystyrène précipité, récupération par distillation et recyclage du solvant. Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que l'anti-solvant utilisé est un butanol sélectionné parmi le n-butanol, l'isobutanol ou le sec-butanol, et le solvant utilisé est du carbonate de diméthyle, seul ou contenu dans un mélange renfermant jusqu'à 25 % de butanol.

ABREGE

La présente invention se rapporte à un procédé amélioré permettant le recyclage de polystyrène expansé. Ledit procédé consiste essentiellement à réduire le volume d'un polystyrène expansé, par dissolution dans un solvant, séparation des composants insolubles, précipitation sélective du polystyrène à l'aide d'un anti-solvant, séparation, séchage et extrusion du polystyrène précipité, récupération par distillation et recyclage du solvant. Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que l'anti-solvant utilisé est un butanol sélectionné parmi le n-butanol, l'isobutanol ou le sec-butanol, et le solvant utilisé est du carbonate de diméthyle, seul ou contenu dans un mélange renfermant jusqu'à 25 % de butanol.

12 FEV 2009

3 0 1 9 9

- 1 -

WO 2007/009559

PCT/EP2006/006247

PROCEDE DE RECYCLAGE DE POLYSTYRENE EXPANSE

5 La présente invention concerne un procédé amélioré de recyclage de polystyrène expansé.

10 Notamment, elle concerne un procédé qui comprend la réduction en volume de polystyrène expansé par le moyen de dissolution dans un solvant, la séparation des composants insolubles, la précipitation sélective de polystyrène avec un anti-solvant, la séparation, le séchage et l'extrusion du polystyrène précipité, la récupération par distillation et le recyclage du solvant.

15 Le polystyrène expansé est utilisé en grandes quantités, en raison de sa faible conductivité thermique et sa bonne résistance aux chocs, comme matériau d'emballage pour divers produits et comme matériau thermo-isolant pour les constructions et les réfrigérateurs. Les déchets dérivant de ces matériaux et les déchets de production de polystyrène expansé, étant donné que son poids spécifique est très faible, sont extrêmement volumineux et par conséquent son transport et sa destruction subséquente dans des décharges sont un problème.

25 L'élimination de ces déchets par incinération, d'autre part, est aussi un problème, étant donné qu'il peut interférer dans le procédé de combustion de l'incinérateur et peut également entraîner la production de gaz toxiques.

30 Certains types de polystyrène expansé, en fait, qui contiennent des additifs ignifuges bromés, peuvent, quand ils sont incinérés, entraîner la formation de dioxines

polybromées extrêmement toxiques. Pour ces raisons, les déchets de polystyrène expansé doivent être recyclés, réduisant le volume dans une première phase et par la suite régénérant le polystyrène.

5 Les méthodes conventionnelles pour la réduction de volume et le recyclage de polystyrène, qui incluent le traitement par compactage thermomécanique, ne permettent pas au polystyrène d'être séparé des autres produits présents dans le polystyrène expansé, et elles ont aussi l'inconvénient considérable d'entraîner la dégradation oxydative partielle du polymère, réduisant ainsi sa qualité (Kano, Suzuki, J. Jpn. Pack. Inst., 31, 33, 1993; Sasao, Harade et Al., Kagaku Kogyo, 66, 395 1992).

10 Une autre méthode pour la réduction du volume et le recyclage de polystyrène expansé décrite dans l'art connu, qui surmonte les inconvénients ci-dessus, inclut la dissolution du polymère dans un solvant organique.

15 La récupération du polystyrène à partir de la solution est alors effectuée par l'évaporation du solvant, ou par précipitation par l'addition d'eau ou d'un anti-solvant.

20 Ces types de procédés décrits dans l'art connu, cependant, ont également plusieurs inconvénients, qui menacent leur application industrielle, parmi lesquels:

- 25 • l'utilisation de solvants toxiques et dangereux pour les êtres humains et l'environnement, comme dans le cas de l'utilisation de composés aromatiques ou organo-halogénés.
- l'instabilité et la variabilité des caractéristi-

ques, de la qualité, de la disponibilité du marché et du prix; les caractéristiques organoleptiques inacceptables, comme dans le cas de l'utilisation de limonène en tant que solvant

- 5
- l'élimination insuffisante ou zéro des additifs contenus dans le matériau à traiter, suivie par une mauvaise qualité du polystyrène récupéré, comme dans le cas de récupération par évaporation à partir de la solution ou de la précipitation obtenue par l'addition d'eau ou d'anti- solvants organiques très peu sélectifs tels que des hydrocarbures saturés. Les exemples d'additifs qui doivent être séparés du polystyrène sont les additifs ignifuges bromés, tels que, par exemple, l'hexabromocyclododécane (HBCD) et les coadjuvants d'additifs ignifuges, tels que, par exemple, le dicumylpéroxyde (DCP). Ces additifs doivent être retirés du polystyrène afin d'éviter la formation de gaz toxiques, la dégradation et la coloration du polymère au cours de la phase d'extrusion ultérieure
- 10
- 15
- 20
- la difficulté dans la récupération et le séchage, suivie par la mauvaise qualité du polystyrène récupéré, comme dans le cas de récupération par évaporation à partir de solvants à point d'ébullition élevé ou précipitation à partir de solvants de faible volatilité tels que les alkylènes glycols
 - la difficulté dans la solubilisation (faible régime de dissolution et faible concentration ou viscosité élevée de la solution), comme dans le cas de l'utilisation de solvants de faible volatilité tels
- 25
- 30

que des esters bibasiques, des éthers et des esters de glycol

- la difficulté dans le fractionnement du mélange de solvant/anti-solvant après la récupération du polystyrène et la difficulté dans le recyclage du solvant dans la phase de la dissolution du polystyrène. En particulier, étant donné que l'anti-solvant est normalement utilisé en grand excès (jusqu'à 10-15 fois en poids par rapport au solvant), les procédés sont particulièrement compromis, lesquels, en utilisant des solvants à point d'ébullition élevé et des anti-solvants plus volatils, nécessitent, pendant la phase de séparation par distillation du mélange du solvant/anti-solvant, la distillation de tout l'anti-solvant contenu dans le mélange, afin de permettre au solvant d'être recyclé à la phase de dissolution du polystyrène, avec une consommation d'énergie et un fardeau économique énormes pour le procédé, ce qui rend l'application industrielle indésirable.

En vue de venir à bout de ces inconvénients et développer des procédés qui peuvent être appliqués à une échelle industrielle, des systèmes de solvants/anti-solvants ont été étudiés, ayant amélioré les caractéristiques par rapport à ceux décrits dans l'art connu.

Les demandes de brevets japonais JP 11-005 865, JP 11-080 418 et la demande de brevet international WO 2005/023922, par exemple, décrivent les propriétés excellentes en tant que solvants, en ce qui concerne le polystyrène expansé, de carbonates d'alkyle, en général.

Les demandes de brevets JP 11-080 418, DE 10207336, US 5,232,954 et WO 2005/023922 décrivent les propriétés optimales en tant qu'anti-solvants d'alcools de bas point d'ébullition, en général. Ces alcools sont caractérisés en étant des non-solvants du polystyrène et de bons solvants des additifs contenus dans le polystyrène lui-même, afin de permettre la précipitation sélective de polystyrène pur et sa séparation des additifs qui restent dans la solution.

Un procédé basé sur l'utilisation d'une combinaison particulière d'un solvant et d'un anti-solvant a été découvert à présent, lequel permet la récupération d'un polystyrène de bonne qualité, sans la difficulté dans le fractionnement du mélange de solvant/anti-solvant et sans aucune difficulté dans le recyclage du solvant à la phase de la dissolution du polystyrène.

En conformité avec ceci, un objectif de la présente invention se rapporte à un procédé pour la récupération du polystyrène à partir de déchets contenant du polystyrène expansé comprenant essentiellement:

- i. la réduction en volume de polystyrène expansé par le moyen de dissolution dans un solvant;
- ii. la séparation des composants insolubles;
- iii. la précipitation de la solution de polystyrène par le moyen d'un anti-solvant;
- iv. la séparation, le lavage et le séchage du polystyrène précipité;
- v. le fractionnement par distillation des composants de la liqueur mère utilisés pour la précipitation et le lavage, la récupération du solvant à partir de la tête de la colonne de distillation et son recyclage

à la phase i), la récupération de l'anti-solvant à partir du fond de la colonne de distillation, caractérisés en ce que l'anti-solvant est un butanol choisi parmi n-butanol, iso-butanol ou sec-butanol et le solvant est carbonate de diméthyle, tout seul ou dans un mélange contenant jusqu'à 25% en poids de butanol.

L'utilité particulière de l'utilisation de carbonate de diméthyle en tant que solvant, en combinaison avec le butanol en tant qu'anti-solvant, devrait être considérée comme plutôt étonnante.

Il est, en fait, bien connu que le carbonate de diméthyle forme avec des alcools de bas point d'ébullition contenant de 1 à 4 atomes de carbones, des mélanges azéotropes à point d'ébullition minimum, de résolution difficile, comme décrit, par exemple, dans Rodriguez et al., FLUID PHASE EQUILIBRIA 201, 187-201, 2002. C'était également légitime de s'attendre à ce que ces mélanges ne soient pas de bons solvants de polystyrène, en raison de la présence de l'alcool ayant connu des caractéristiques d'anti-solvant connus. Ceci se produit en fait et il a été démontré par les inventeurs dans le cas de mélanges azéotropes de carbonate de diméthyle avec l'alcool méthylique, éthylique, n-propylique, iso-propylique et tert-butylique.

Il est également étonnant qu'un mélange contenant du carbonate de diméthyle et jusqu'à 25% en poids de butanol, permet aussi la réduction en volume et la dissolution de polystyrène expansé à la température ambiante en très peu de temps et la production facile de solutions à

concentration élevée de polymère, dans des conditions et avec des résultats pratiquement comparables à ceux obtenus par l'utilisation de carbonate de diméthyle tout seul, et meilleurs que ceux obtenus avec l'utilisation d'autres carbonates d'alkyle.

5

Il est à signaler que l'utilisation du carbonate de diméthyle (ou du mélange contenant le carbonate de diméthyle et le butanol dans les proportions ci-dessus mentionnées) en tant que solvant et le butanol en tant qu'anti-solvant, selon l'invention, est essentielle pour une récupération facile du solvant par distillation à partir de la liqueur mère utilisée pour la précipitation et le lavage du polystyrène, après la séparation de ce dernier, sans nécessité d'avoir à effectuer la distillation de l'anti-solvant ajouté en grand excès pour obtenir la précipitation du polystyrène.

10

15

L'utilisation de carbonate de diméthyle en tant que solvant, et des alcools de bas point d'ébullition non conformes à l'invention, tels que le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol ou le tert-butanol, en tant qu'anti-solvants, nécessiterait des opérations de séparation coûteuses et peu économiques des composants du mélange azéotrope pour récupérer le carbonate de diméthyle.

20

25

30

L'utilisation de carbonates élevés tels que le carbonate de diéthyle, le carbonate de dipropyle ou le carbonate de dibutyle, à son tour, ne compromettrait pas seulement d'une manière significative la vitesse de dissolution du polystyrène, qui serait plus lente, mais nécessiterait également, dans la phase de séparation par distillation du mélange du solvant-anti-solvant, la

distillation de tout l'anti-solvant contenu dans le mélange pour permettre au solvant d'être recyclé à la phase de dissolution du polystyrène, avec une consommation d'énergie et un fardeau économique énormes pour le procédé, le rendant indésirable pour être utilisé à une échelle industrielle.

Le procédé, objet de l'invention a de nombreux avantages par rapport aux procédés de l'art connu, dans toutes les phases dans lesquelles il est articulé.

• Le carbonate de diméthyle et le butanol sont des composés stables, ils sont peu coûteux, généralement disponibles dans la pratique industrielle, ont une inflammabilité modérée et ont des propriétés favorables toxicologiques et éco-toxicologiques.

• La réduction en volume et la dissolution du polystyrène expansé dans le solvant ont lieu à la température ambiante en très peu de temps et les solutions sont obtenues avec une concentration élevée du polymère et avec une viscosité modérée, ce qui facilite l'opération de séparation de la fraction insoluble, par exemple par filtration.

• Le solvant utilisé dans la réduction en volume et la dissolution du polystyrène expansé peut être facilement récupéré par distillation de la liqueur mère utilisée pour la précipitation et le lavage du polystyrène, après séparation de ce dernier, sans la nécessité d'avoir à distiller l'anti-solvant ajouté en grand excès pour obtenir la précipitation du polystyrène, avec une économie considérable conséquente sur le prix et l'énergie.

• L'utilisation de butanol en tant qu'anti-solvant pour la précipitation du polystyrène à partir du solvant garantit

une sélectivité élevée d'élimination des additifs et une
séparation et un séchage faciles sous vide et des
conditions de température modérés de polystyrène, avec une
qualité supérieure conséquente du polymère récupéré, qui
peut être soumis à une extrusion ultérieure sans coloration
et sans diminution en poids moléculaire.

En opérant selon un mode de réalisation de
l'invention, le solvant dans lequel la réduction en volume
et la dissolution du polystyrène expansé sont effectuées,
contient en outre un hydrocarbure saturé aliphatique ou
cyclique ayant un nombre d'atomes de carbone égal ou
inférieur à 7, ou un mélange des dits hydrocarbures, à une
concentration allant de 0,1 à 35% en poids dans le mélange.
Ce hydrocarbure contient normalement 5 atomes de carbone et
il est introduit dans le procédé par les déchets contenant
le polystyrène expansé, objet du traitement, représentant
le résidu de l'agent d'expansion utilisé contenu encore
dedans. Le résidu de l'agent d'expansion est normalement
contenu dans les déchets contenant le polystyrène expansé,
objet du traitement, à une concentration comprise entre 0,1
et 1,5% en poids.

Il est surprenant que, lorsqu'il opère selon le mode
de réalisation ci-dessus de l'invention, le mélange de
solvant contenant le carbonate de diméthyle (ou le
carbonate de dimétyle et le butanol dans les proportions
indiquées ci-dessus) et en outre un hydrocarbure saturé
aliphatique ou cyclique, permet la réduction en volume et
la dissolution de polystyrène expansé à la température
ambiante en très peu de temps et la production facile de
solutions à concentration élevée de polymère, dans des

conditions et avec des résultats complètement comparables à et même meilleurs que ceux obtenus en l'absence des dits hydrocarbures. Il est connu en fait que, de façon similaire et en plus d'alcools, les dits hydrocarbures saturés aliphatiques ou cycliques sont également des anti-solvants qui précipitent le polystyrène à partir de ses solutions, comme décrit par exemple dans la demande de brevet international WO 2003/35729.

Il est à signaler une fois de plus que, lorsque le polystyrène à recycler contient un hydrocarbure saturé aliphatique ou cyclique tel que le pentane, en tant que résidu de l'agent d'expansion utilisé, normalement à une concentration variant de 0,1 à 1,5% en poids, qui est accumulé dans les courants du procédé suivant leur recyclage, l'utilisation du mélange de solvant contenant le carbonate de diméthyle (ou le carbonate de diméthyle et le butanol dans les proportions indiquées ci-dessus) et en outre l'hydrocarbure saturé aliphatique ou cyclique à une concentration allant de 0,1 à 35% en poids dans le mélange, permet à l'entité des courants de purge du procédé d'être minimisée avec un avantage considérable par rapport à sa manutention et son coût à la lumière de son utilisation à une échelle industrielle.

Le matériau à traiter peut être tous déchets contenant du polystyrène expansé, tel que, par exemple, des déchets issus de production industrielle avant utilisation, des déchets de coupeurs et transformateurs, des déchets d'emballage obtenus à partir du ramassage différencié des déchets urbains, du polystyrène expansé à partir d'applications en agriculture (germoirs) etc.. Le matériau

à traiter peut contenir également, et contient normalement en effet, un ou plusieurs additifs usuels, tels que des plastifiants, des antioxydants, des stabilisants, des colorants et, en particulier, des additifs ignifuges tels que les ignifuges bromés, par exemple l'hexabromocyclododécane (HBCD) et des coadjuvants d'additifs ignifuges, par exemple, le dicumylpéroxyde (DCP). Le matériau à traiter peut aussi avoir été soumis à une opération de compression mécanique antérieure jusqu'à l'obtention d'une densité, par exemple, d'environ 0,1 Kg/l.

En opérant selon l'invention, la dissolution du polystyrène expansé est effectuée à la pression atmosphérique, dans un appareil équipé de préférence avec un agitateur, à une température comprise normalement entre 20°C et 70°C.

La concentration du polystyrène dans la solution est comprise entre 5% et 50% en poids, de préférence dans les marges de 15% à 40% en poids.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la dissolution est précédée, si nécessaire, par le coupage du matériau à traiter, contenant du polystyrène expansé, selon des techniques conventionnelles, par exemple par le moyen de couteaux rotatifs, en morceaux de blocs ayant des dimensions maximum comprises normalement entre 0,1 et 100 cm, de préférence entre 1 et 50 cm.

Les composants insolubles éventuellement présents, sont séparés de la solution de polystyrène, par le moyen de méthodes conventionnelles de séparation solides/liquides, telles que, par exemple, la décantation, la filtration et la centrifugation.

La précipitation du polystyrène est effectuée à une température comprise entre 10⁰C et 70⁰C, de préférence dans les marges de 15⁰C à 50⁰C. La quantité d'anti-solvant utilisée est dans le rapport de poids avec le solvant allant de 2:1 à 20:1, de préférence dans les marges de 5:1 à 15:1.

La précipitation du polystyrène est effectuée de préférence en transmettant la solution de polystyrène à l'anti-solvant maintenu sous agitation par turbulence. La transmission de la solution de polystyrène est effectuée de préférence sur le fond du réacteur de précipitation, au-dessous du système d'agitation, avec une vitesse d'écoulement qui n'a aucune influence pertinente sur le processus, et qui est dans les marges de 50 à 8.000, exprimée en g/(heure*litre de non-solvant). L'agitation par turbulence durant la phase de précipitation du polystyrène, permet l'obtention d'un précipité solide, évitant la formation de gel et minimisant l'inclusion de solvant et d'additifs dans le précipité. En opérant de cette manière, un précipité est obtenu ayant une dimension particulaire moyenne de 30 µm (microns).

Le précipité de polystyrène est séparé par le moyen de méthodes conventionnelles, telles que la décantation, la centrifugation ou la filtration, de préférence la filtration. L'opération est effectuée à une température comprise entre 10 et 70⁰C, de préférence entre 15 et 50⁰C. Le solide séparé est lavé en utilisant l'anti-solvant adopté pour la précipitation. Le lavage est effectué à une température comprise entre 10 et 80⁰C, de préférence entre 15 et 70⁰C, en versant le liquide de lavage sur le filtre contenant la

matière solide; ou en mettant en suspension le solide dans le liquide de lavage, en laissant la suspension sous agitation pendant une période de 1 à 24 heures et puis en séparant le solide par décantation, centrifugation ou filtration; ou par une extraction en continu, utilisant un extracteur, par exemple, du type Soxhlet. La quantité de fluide de lavage utilisée est comprise entre 3 et 20 litres par Kg de produit solide, de préférence entre 5 et 10 litres par Kg de produit solide.

Le polymère est séché à une température comprise entre 50 et 180°C, de préférence entre 80 et 150°C, et à une pression de 760 à 10 mm Hg, de préférence entre 50 et 500 mm Hg.

Le polymère séché est extrudé avec des extrudeuses d'emploi courant.

Pour la séparation du solvant à partir de l'anti-solvant, le liquide venant de la séparation du polystyrène et le liquide de lavage sont mélangés ensemble et subissent la distillation selon des méthodes traditionnelles, normalement à la pression atmosphérique, récupérant le carbonate de diméthyle (ou un mélange de carbonate de diméthyle et de butanol dans les proportions mentionnées ci-dessus) qui représente le solvant, à partir de la tête de la colonne de distillation, et qui est recyclé à la phase de dissolution du polystyrène, et l'anti-solvant (butanol) à partir du fond de la colonne, qui est recyclé à la phase de précipitation du polystyrène.

Le courant de tête éliminé de la colonne de distillation en plus du carbonate de diméthyle (ou un mélange de carbonate de diméthyle et de butanol dans les

proportions mentionnées ci-dessus) peuvent contenir en outre un hydrocarbure saturé aliphatique ou cyclique, ayant un nombre d'atomes de carbone égal ou inférieur à 7, ou un mélange des dits hydrocarbures. Ce hydrocarbure contient normalement 5 atomes de carbone et il est introduit dans le procédé par les déchets contenant le polystyrène expansé objet du traitement, représentant le résidu de l'agent d'expansion utilisé contenu encore dedans.

Le résidu de l'agent d'expansion est normalement contenu dans les déchets contenant le polystyrène expansé objet du traitement, à une concentration comprise entre 0,1 et 1,5% en poids. Dans ce cas, un courant de purge est éliminé du courant de tête, avant le recyclage à la phase de dissolution du polystyrène, dans une quantité appropriée pour maintenir dans le courant recyclé, une concentration d'hydrocarbure, ou mélange d'hydrocarbures, allant de 0,1 à 35% en poids. Le courant de purge peut être convenablement traité en utilisant des techniques conventionnelles, par exemple par le moyen de distillation supplémentaire, pour la récupération d'hydrocarbures, lequel est éliminé, tandis que le carbonate de diméthyle (et le butanol possible) y contenu est récupéré et recyclé au procédé.

Le courant de fond récupéré à partir du fond de la colonne de distillation est traité pour la séparation d'additifs possibles, qui peuvent être récupérés ou éliminés.

La méthode décrite permet la récupération du polystyrène sans modification de ses propriétés, étant donné qu'elle permet la séparation d'additifs non désirés à partir du polymère.

Les exemples fournis ci-dessous sont destinés à des fins interprétatives et non limitatives de la présente invention.

Le polystyrène expansé utilisé dans les exemples est du type ignifuge, caractérisé par un poids moléculaire moyen en poids de 200.000, par une teneur en brome de 0,545% et une teneur en dicumylpéroxyde de 0,19%.

Exemple 1

Dans cet exemple, la capacité de solubilisation du polystyrène expansé par le carbonate de diméthyle a été évaluée.

Un cube de polystyrène expansé ayant un volume de 125 cm³ (longueur= 5 cm, largeur= 5 cm, hauteur= 5 cm) est immergé dans un bécher contenant 20 ml de solvant, à la température ambiante, et pendant le temps nécessaire pour que le polystyrène soit complètement dissous, est mesuré.

Le polystyrène se révèle être complètement dissous en 45 secondes environ.

Exemple 2

L'Exemple 1 est répété en utilisant un mélange contenant le carbonate de diméthyle et le n-butanol dans un rapport de poids de 90:10.

Le polystyrène se révèle être complètement dissous en 75 secondes environ.

Exemple 3

L'Exemple 1 est répété en utilisant un mélange azéotrope contenant le carbonate de diméthyle et l'iso-butanol (rapport de poids 92:10).

Le polystyrène se révèle être complètement dissous en 68 secondes environ.

Exemple 4

L'Exemple 1 est répété en utilisant un mélange azéotrope contenant le carbonate de diméthyle et le sec-butanol (rapport de poids 85:15).

5 Le polystyrène se révèle être complètement dissous en 103 secondes environ.

Exemple 5

L'Exemple 1 est répété en utilisant un mélange contenant le carbonate de diméthyle et le n-pentane dans un rapport de poids de 95:15.

10

Le polystyrène se révèle être complètement dissous en 40 secondes environ.

Exemple 6

L'Exemple 1 est répété en utilisant un mélange contenant le carbonate de diméthyle et le n-pentane dans un rapport de poids de 90:10.

15

Le polystyrène se révèle être complètement dissous en 46 secondes environ.

Exemple 7

L'Exemple 1 est répété en utilisant un mélange contenant le carbonate de diméthyle, le n-butanol et le n-pentane dans un rapport de poids de 80:10:10.

20

Le polystyrène se révèle être complètement dissous en 75 secondes environ.

25

Exemples 8-14 (comparés)

L'Exemple 1 est répété en utilisant différents mélanges de l'art connu. Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

30

Tableau 1

Exemple	Solvant	Temps de solubilisation (sec.)
8	di-éthyl carbonate	environ 110
9	di-n-propyl carbonate	environ 180
10	di-n-butyl carbonate	environ 290
11	diéthylène glycol diméthyl éther	environ 165
12	Limonène	environ 290
13	succinate de diméthyle	environ 440
14	adipate de diméthyle	environ 580

Exemples 15-19 (comparés)

L'Exemple 1 est répété en utilisant les mélanges azéotropes suivants:

ex. 15 carbonate de diméthyle/éthanol (55/45 en poids)

ex. 16 carbonate de diméthyle/n-propanol (75/25 en poids)

ex. 17 carbonate de diméthyle/isopropanol (44/56 en poids)

ex. 18 carbonate de diméthyle/méthanol (30/70 en poids)

ex. 19 carbonate de diméthyle/tert-butanol (33/67 en poids)

Dans les exemples 15, 16 et 17, le polystyrène expansé se révèle être réduit en volume (écrasé), mais non dissous après 30 minutes. Dans les exemples 18 et 19 le polystyrène expansé n'est ni réduit en volume ni dissous après 30 minutes.

Exemple 20

210 g de carbonate de diméthyle sont introduits dans un contenant en verre ayant un volume de 0,5 litres, équipé avec un agitateur à lames, un thermomètre, une vidange par le fond et une conduite d'arrivée pour l'addition de matière. 90 g de polystyrène expansé écrasé sont ajoutés, en aliquotes, au mélange du solvant, maintenus sous

agitation à la température ambiante, et le mélange entier est laissé sous agitation jusqu'à dissolution complète.

La solution obtenue, contenant 30% en poids de polystyrène, est filtrée pour éliminer les substances étrangères insolubles.

L'équipement utilisé pour la précipitation du polystyrène consiste en un réacteur en verre enveloppé, ayant un volume de 1 litre, équipé avec un condenseur d'eau, un thermomètre, une vidange par le fond, un agitateur-homogénéiseur Ultra-Turrax et un tuyau d'alimentation immergé, dont la forme et les dimensions sont telles que la solution de polystyrène puisse être introduite au-dessous du système d'agitation.

300 g de n-butanol sont chargés dans le réacteur décrit ci-dessus, et sont maintenus à une température d'environ 25°C par la circulation de l'eau du robinet dans l'enveloppe du réacteur. L'agitation est lancée (4.000 tours/min) et 50 g de la solution de polystyrène sont introduits à travers le tuyau immergé, par le moyen d'une pompe rotative à engrenages, à une vitesse d'écoulement de 100 g/heure.

Durant cette phase, le polystyrène se précipite sous la forme d'un solide floconneux. Après que l'introduction de la solution de polymère ait été terminée, le solide formé est filtré.

Le liquide filtré, ayant un poids de 290 g, a la composition suivante:

11,8% en poids de carbonate de diméthyle, 88,17% en poids de butanol, 139 mg/kg de brome et 57 mg/kg de dicumyl-péroxyde.

Le solide sur le filtre est lavé, à la température ambiante, avec 200 g de n-butanol. Le liquide de lavage ayant un poids de 221,6 g a la composition suivante:
0,32% 11,8% en poids de carbonate de diméthyle, 99,68% en poids de butanol, 39 mg/kg de brome et 27,5 mg/kg de dicumylpéroxyde.

Le solide sur le filtre, ayant un poids de 38,4 g, a la composition suivante:
38,8% en poids de polystyrène, 61,2% en poids de butanol, 857 mg/kg de brome et 148 mg/kg de dicumylpéroxyde.

Le produit solide, après séchage dans un four pendant 4 heures à une température de 120°C et une pression d'environ 50 mbar, a un poids de 14,94 g et la composition suivante:

99,76% en poids de polystyrène, 2,200 mg/kg de brome et 380 mg/kg de dicumylpéroxyde.

Les teneurs en brome et en dicumylpéroxyde dans le polystyrène récupéré ont été réduites de 59,7% et 80% respectivement, par rapport au polystyrène expansé de départ.

Le polystyrène récupéré est blanc et a un poids moléculaire moyen en poids, déterminé par GPC, égal à celui du polystyrène de départ.

Le liquide de filtration et le liquide de lavage sont joints et distillés. Le liquid à distiller, ayant un poids de 511,7 g, a la composition suivante:
6,84% en poids de carbonate de diméthyle, 93,14% en poids de butanol, 160 mg/kg de brome et 56 mg/kg de dicumylpéroxyde.

L'équipement utilisé pour la distillation consiste en les éléments suivants:

- Ballon en verre enveloppé ayant un volume de 1 litre, équipé avec un logement pour un thermocouple et chauffé par un bain thermostatique d'huile de graissage par circulation.
- Colonne de distillation en verre enveloppée et tracée électriquement en vue de minimiser les dispersions de chaleur, ayant un mètre de long et un calibre de 20 mm, équipée avec une remplisseuse Sulzer DX. Il a été déterminé par voie expérimentale que, à la pression atmosphérique, cette colonne a environ 20 étapes théoriques.
- Tête de distillation en verre, équipée avec un condenseur et un logement pour un thermocouple où toute la vapeur est condensée et une aliquote du liquide est éliminée au taux de reflux établi par l'intervention d'une soupape électromagnétique. Le liquide éliminé est recueilli dans un contenant enveloppé de 100 millilitres.

Le mélange à distiller est chargé dans le ballon et chauffé avec de l'huile jusqu'à la température d'ébullition. Après environ une heure du commencement du chauffage, la température de la vapeur à la tête de la colonne se stabilise à une valeur de 90,1°C, tandis que celle du fond de la colonne se stabilise à 117,5°C. Le condensat de la tête est éliminé avec un taux de reflux de 10:2, jusqu'à ce que la température à la tête reste constante. 17 g de produit distillé ayant une teneur en DMC supérieure à 99,9% sont recueillis pendant une période d'environ 40 minutes.

Par la suite, en opérant dans les mêmes conditions et dans environ 10 minutes, 11,4 g de distillat sont recueillis (température de tête de colonne = $90,3^{\circ}\text{C}$), ayant la composition suivante:

5 99,4% en poids de carbonate de diméthyle et 0,6% en poids de butanol.

Le taux de reflux est augmenté à 10:1, étant donné que la température à la tête de la colonne augmente rapidement, et le distillat est recueilli jusqu'à ce que la température de tête atteigne une valeur de $117,6^{\circ}\text{C}$. La fraction de distillat recueillie, pesant 19 g, a la composition suivante:

15 34% en poids de carbonate de diméthyle et 66% en poids de butanol. La température de tête se stabilise par la suite à une valeur de $117,8^{\circ}\text{C}$ et, maintenant le taux de reflux à 10:1, 27 g de distillat ayant la composition suivante sont recueillis:

19,2% en poids de butanol et 0,8% en poids de carbonate de diméthyle.

20 Le produit au fond de la colonne, ayant un poids de 437,3 g, a une teneur en butanol supérieure à 99,9%.

Exemple 21

25 350 g de n-butanol sont versés dans le réacteur décrit dans l'exemple 20 et sont maintenus à une température d'environ 50°C , par la circulation d'éthylène glycol dans l'enveloppe du réacteur, chauffés par un bain thermostatique. L'agitation est lancée (4.000 tours/minute) et 50 g de la solution de polystyrène (30% en poids dans le carbonate de diméthyle) sont introduits à partir du tuyau

immergé, par le moyen d'une pompe rotative à engrenages, à une vitesse d'écoulement de 3.000 g/heure.

Le polystyrène se précipite pendant cette phase. Une fois que l'introduction de la solution de polymère ait été terminée, le solide formé est filtré. Le liquide filtré, ayant un poids de 364 g, a la composition suivante: 9,15% en poids de carbonate de diméthyle, 90,8% en poids de butanol, 165 mg/Kg de brome et 59 mg/Kg de dicumylpéroxyde. Le solide sur le filtre est lavé, à la température ambiante, avec 100 g de n-butanol. Le liquide de lavage, ayant un poids de 117 g, a la composition suivante: 1,47% en poids de carbonate de diméthyle, 98,53% en poids de butanol, 35 mg/Kg de brome et 45 mg/Kg of dicumylpéroxye.

Le solide sur le filtre, ayant un poids de 19 g, a la composition suivante: 78,4% en poids de polystyrène, 21,4% en poids de butanol, 0,17% en poids de carbonate de diméthyle, 925 mg/Kg de brome et 78,5 mg/Kg de dicumylpéroxyde.

Le solide, après séchage dans un four pendant une période de 4 heures, à une température de 120°C et une pression d'environ 50 mbar, a un poids de 14,92 g et la composition suivante:

99,87% en poids de polystyrène, 0,0067% en poids de butanol, 1,180 mg/Kg de brome et 99,8 mg/Kg de dicumylpéroxyde.

Les teneurs en brome et en dicumylpéroxyde dans le polystyrène récupéré ont été réduites de 79% et 94,8%, respectivement, par rapport au polystyrène expansé de départ.

Le polystyrène récupéré est blanc et a un poids moléculaire moyen en poids, déterminé par GPC, égal au polystyrène de départ.

Le liquide de filtration et le liquide de lavage sont joints et distillés comme décrit dans l'exemple 20.

Exemple 22

5 210 g d'un mélange contenant 189 g de carbonate de diméthyle (90% en poids) et 21 g de n-butanol (10% en poids) sont chargés dans un contenant en verre ayant un volume de 0,5 litres, équipé avec un agitateur à lames, un thermomètre, une vidange par le fond et une conduite d'arrivée pour l'addition de matière. 90 g de polystyrène
10 expansé écrasé sont ajoutés, en aliquotes, au mélange du solvant, maintenus sous agitation à la température ambiante, et le mélange entier est laissé sous agitation jusqu'à dissolution complète.

15 La solution obtenue, contenant 30% en poids de polystyrène, est filtrée pour éliminer les substances étrangères insolubles.

20 350 g de n-butanol sont versés dans le réacteur décrit dans l'exemple 20, et sont maintenus à une température d'environ 25°C par la circulation d'eau de robinet dans l'enveloppe du réacteur. L'agitation est lancée (4.000 tours/minute) et 50 g de la solution de polystyrène sont introduits à partir du tuyau immergé, par le moyen d'une pompe rotative à engrenages, à une vitesse d'écoulement de 3.000 g/heure.

25 Le polystyrène se précipite durant cette phase, sous la forme d'un solide floconneux. Après que l'introduction de la solution de polymère ait été terminée, le solide formé est filtré. Le liquide filtré, ayant un poids de 310 g, a la composition suivante:

8,95% en poids de carbonate de diméthyle, 91% en poids de butanol, 145 mg/kg de brome et 52 mg/kg de dicumylpéroxyde.

Le solide sur le filtre est lavé, à la température ambiante, avec 100 g de n-butanol. Le liquide de lavage
5 ayant un poids de 166,95 g a la composition suivante:

2,04% en poids de carbonate de diméthyle, 97,95% en poids de butanol, 42 mg/kg de brome et 37,4 mg/kg de dicumylpéroxyde.

Le solide sur le filtre, ayant un poids de 23 g, a
10 la composition suivante:

64,8% en poids de polystyrène, 33,7% en poids de butanol, 1,49% en poids de carbonate de diméthyle, 1,300 mg/kg de brome et 250 mg/kg de dicumylpéroxyde.

Le produit solide, après séchage dans un four
15 pendant 4 heures à une température de 120⁰C et une pression d'environ 50 mbar, a un poids de 14,92 g et la composition suivante:

99,86% en poids de polystyrène, 2000 mg/kg de brome et 385 mg/kg de dicumylpéroxyde.

20 Les teneurs en brome et en dicumylpéroxyde dans le polystyrène récupéré ont été réduites de 63,1% et 79,6% respectivement, par rapport au polystyrène expansé de départ.

25 Le polystyrène récupéré est blanc et a un poids moléculaire moyen en poids, déterminé par GPC, égal à celui du polystyrène de départ.

Le liquide de filtration et le liquide de lavage sont joints et distillés, comme décrit dans l'exemple 20.

Exemple 23

350 g de n-butanol sont versés dans le réacteur décrit dans l'exemple 20, et sont maintenus à une température d'environ 50°C par la circulation d'éthylène glycol dans l'enveloppe du réacteur. L'agitation est lancée (4.000
5 tours/minute) et 50 g de la solution de polystyrène préparée dans l'Exemple 22 (30% en poids dans le mélange de carbonate de diméthyle/n-butanol 90-10 en poids) sont introduits à partir du tuyau immergé, par le moyen d'une pompe rotative à engrenages, à une vitesse d'écoulement de
10 3.000 g/heure.

Le polystyrène se précipite durant cette phase. Après que l'introduction de la solution de polymère ait été terminée, le solide formé est filtré. Le liquide filtré, ayant un poids de 360 g, a la composition suivante:
15 8,36% en poids de carbonate de diméthyle, 91,63% en poids de butanol, 184 mg/kg de brome et 66 mg/kg de dicumylpéroxyde.

Le solide sur le filtre est lavé, à la température ambiante, avec 100 g de n-butanol. Le liquide de lavage ayant un poids de 119,3 g a la composition suivante:
20 1,13% en poids de carbonate de diméthyle, 98,86% en poids de butanol, 17 mg/kg de brome et 27 mg/kg de dicumylpéroxyde.

Le solide sur le filtre, ayant un poids de 20,7 g, a la composition suivante:
25 72% en poids de polystyrène, 27,75% en poids de butanol, 0,18% en poids de carbonate de diméthyle, 637 mg/kg de brome et 75,5 mg/kg de dicumylpéroxyde.

Le produit solide, après séchage dans un four pendant 4 heures à une température de 120°C et une pression
30

d'environ 50 mbar, a un poids de 14,92 g et la composition suivante:

99,86% en poids de polystyrène, 0,007% en poids de butanol, 884 mg/kg de brome et 105 mg/kg de dicumylpéroxyde.

5 Les teneurs en brome et en dicumylpéroxyde dans le polystyrène récupéré ont été réduites de 83,8% et 94,5% respectivement, par rapport au polystyrène expansé de départ.

10 Le polystyrène récupéré est blanc et a un poids moléculaire moyen en poids, déterminé par GPC, égal à celui du polystyrène de départ.

Le liquide de filtration et le liquide de lavage sont joints et distillés, comme décrit dans l'Exemple 20.

REVENDICATIONS

1. Un procédé pour la récupération du polystyrène à partir de déchets contenant du polystyrène expansé comprenant essentiellement:

- i. la réduction en volume de polystyrène expansé par le moyen de dissolution dans un solvant;
- ii. la séparation des composants insolubles;
- iii. la précipitation de la solution de polystyrène par le moyen d'un anti-solvant;
- iv. la séparation, le lavage et le séchage du polystyrène précipité;
- v. le fractionnement par distillation des composants de la liqueur mère utilisés pour la précipitation et le lavage, la récupération du solvant à partir de la tête de la colonne de distillation et son recyclage à la phase i), et la récupération de l'anti-solvant à partir du fond de la colonne de distillation;

caractérisé en ce que l'anti-solvant est un butanol choisi parmi n-butanol, iso-butanol ou sec-butanol et le solvant est carbonate de diméthyle, tout seul ou dans un mélange contenant jusqu'à 25% en poids de butanol.

2. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel le solvant dans lequel la réduction en volume et la dissolution du polystyrène expansé sont effectuées, contient en outre un hydrocarbure saturé aliphatique ou cyclique ayant un nombre d'atomes de carbone égal

ou inférieur à 7, ou un mélange des dits hydrocarbures, à une concentration allant de 0,1 à 35% en poids dans le mélange.

3. Le procédé selon la revendication 2, dans lequel
5 l'hydrocarbure saturé aliphatique ou cyclique provient de polystyrène expansé à recycler, dans lequel il est contenu dans une concentration allant de 0,1 à 1,5% en poids.
4. Le procédé selon la revendication 3, dans lequel
10 l'hydrocarbure saturé aliphatique ou cyclique contient 5 atomes de carbone.
5. Le procédé selon la revendication 4, dans lequel l'hydrocarbure saturé aliphatique ou cyclique est n-pentane.
- 15 6. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel les déchets contenant le polystyrène contiennent aussi un ou plusieurs additifs.
7. Le procédé selon la revendication 6, dans lequel les additifs sont l'hexabromocyclododécane (HBCD) et/ou
20 le dicumylpéroxyde (DCP).
8. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel les déchets contenant le polystyrène sont soumis à une opération de compression mécanique préventive.
9. Le procédé selon la revendication 8, dans lequel la
25 compression mécanique est effectuée jusqu'à ce qu'une densité de l'ordre de 0,1 kg/l soit obtenue.
10. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel la dissolution du polystyrène expansé est effectuée à la pression atmosphérique, dans un appareil pourvu

d'agitation, à une température comprise normalement entre 20°C et 70°C.


- 5 11. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel la concentration de polystyrène dans la solution est comprise entre 5% en poids et 50% en poids.
12. Le procédé selon la revendication 11, dans lequel la concentration de polystyrène dans la solution est comprise entre 15% en poids et 40% en poids.
- 10 13. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel la précipitation de polystyrène est effectuée à une température comprise entre 10°C et 70°C.
14. Le procédé selon la revendication 13, dans lequel la précipitation de polystyrène est effectuée à une température comprise entre 15°C et 50°C.
- 15 15. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel la précipitation à partir de la solution de polystyrène est effectuée avec une quantité d'anti-solvant allant de 2:1 à 20:1 dans le rapport de poids avec le solvant.
- 20 16. Le procédé selon la revendication 15, dans lequel la précipitation est effectuée avec une quantité d'anti-solvant allant de 5:1 à 15:1 dans le rapport de poids avec le solvant.
- 25 17. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel la précipitation de polystyrène est effectuée en transmettant la solution de polystyrène à l'anti-solvant, maintenu sous agitation par turbulence, sous le système d'agitation.
18. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel la

séparation du polystyrène précipité est effectuée à une température comprise entre 10°C et 70°C.

19. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel la séparation du polystyrène précipité est effectuée à une température comprise entre 15°C et 50°C.

5

M. BOUSS

A handwritten signature in black ink, consisting of a vertical line with a horizontal stroke across it and a large loop at the bottom.

TRENTIEME ET DESSIN INDUSTRIEL
RABAT, le 17-01-2006