

ROYAUME DE BELGIQUE



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1002326A3

NUMERO DE DEPOT : 8800872

Classif. Internat.: C08F

Date de délivrance : 11 Décembre 1990

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 27 Juillet 1988 à 15h40
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : FINA TECHNOLOGY INC.
North Central Expressway 8350, DALLAS TEXAS 75206(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)(s) par : DETRAIT Jean-Claude, FINA RESEARCH S.A. Dept.
BREVETS, Zone Industrielle C - 7181 FELUY.

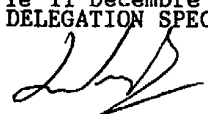
un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE CONTINU DE PRODUCTION DE POLYSTYRENE RESISTANT AU CHOC AVEC TRAITEMENT DU COURANT DE RECYCLAGE.

INVENTEUR(S) : Sosa Jose M., P.O. Box 1311, Big Spring, Texas 79721(US); Morris Jeffrey, Berkshire Court 1100, Roanoke, Texas 76262(US)

Priorité(s) 24.12.87 US USA 137743

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 11 Décembre 1990
PAR DELEGATION SPECIALE :


WATS
Circuler

Procédé continu de production de polystyrène résistant
au choc avec traitement du courant de recyclage

La présente invention se rapporte à un procédé de production de polystyrène résistant au choc. Plus particulièrement, la présente invention se rapporte à un procédé continu de production de polystyrène dans lequel on a incorporé des particules discrètes de caoutchouc.

Il est bien connu que les polymères de composés monovinyl aromatiques renforcés avec du caoutchouc, comme le styrène, l'alpha-méthylstyrène, les styrènes substitués sur le noyau, sont utiles dans beaucoup d'applications. Par exemple, les polymères de styrène renforcés au caoutchouc, obtenus par dispersion de particules discrètes de caoutchouc réticulé, comme du polybutadiène, dans la matrice de polymère de styrène, peuvent être utilisés dans beaucoup d'applications, comme les garnitures de réfrigérateur, l'emballage en général, les meubles, les appareils électroménagers et les jouets. Ces polymères renforcés au caoutchouc sont généralement appelés "polystyrène résistant au choc" ou "HIPS".

On sait que l'on produit du HIPS par un procédé discontinu ou procédé en suspension selon lequel on réalise la polymérisation dans un seul réacteur. L'avantage du procédé en discontinu réside dans la facilité avec laquelle on peut régler et contrôler la production de HIPS grâce au fait que l'on utilise un seul réacteur pour tout le procédé de polymérisation. Cependant, le procédé discontinu présente un certain nombre de désavantages inhérents, comme des faibles rendements et de longues périodes d'arrêt, ce qui ne le rend pas pratique pour une utilisation commerciale.

De manière à pallier les inconvénients du procédé discontinu, beaucoup de procédés continus ont été proposés pour la production de HIPS.

Ces procédés continus utilisent plusieurs réacteurs disposés

en série dans lesquels le degré de polymérisation augmente successivement d'un réacteur à l'autre. De tels procédés sont décrits dans les brevets US 3,658,946 de Bronstert et al., US 3,243,481 de Ruffing et al., US 4,451,612 de Wang et al. et US 4,567,232 de Echte et al.

Beaucoup de ces brevets décrivant des procédés en continu, suggèrent généralement d'utiliser une zone de dévolatilisation et un circuit de recyclage pour renvoyer les solvants et le monomère qui n'a pas réagi dans l'une des zones de polymérisation. Cependant, le courant de recyclage quittant la zone de dévolatilisation contient une quantité substantielle d'impuretés qui peuvent affecter défavorablement le procédé continu de production de HIPS lorsqu'on les introduit dans une zone de polymérisation. En fait, ces impuretés détruisent l'efficacité de l'initiateur générateur de radicaux libres et inhibent la réaction de polymérisation pour une période de temps non négligeable, parfois même indéfiniment, lorsque le courant de recyclage est introduit dans la zone de polymérisation initiale. De plus, de telles impuretés peuvent donner aux HIPS des caractéristiques physiques non désirables, par exemple en ce qui concerne la coloration.

Aucun de ces brevets ne reconnaît ni la cause ni les effets d'un recyclage des impuretés. Aucun de ces brevets non plus ne donne des moyens pour pallier les effets néfastes de ces impuretés dans un procédé continu de production de HIPS.

Le but de la présente invention est de remédier aux inconvénients des procédés connus de production de HIPS en continu. En particulier la présente invention se rapporte à un procédé à flux continu selon lequel on enlève des types spécifiques d'impuretés ayant un effet inhibiteur, hors du courant de recyclage, avant d'introduire ce dernier dans une zone de polymérisation.

La présente invention concerne également un procédé selon lequel on règle l'acidité du courant de recyclage.

D'autres objets et caractéristiques de la présente invention apparaîtront clairement dans la description ci-après qui fait également appel à des dessins dans lesquels :

- La Figure 1 est une représentation schématique des réacteurs et de l'appareillage utilisé selon un mode d'exécution du procédé de l'invention;
- la Figure 2 est une représentation schématique des réacteurs et de

l'appareillage utilisé selon un autre mode d'exécution du procédé de l'invention;

- la Figure 3 est un graphique représentant l'effet de l'acide benzoïque sur la polymérisation du styrène en présence d'un générateur de radicaux libres.

Le procédé continu de la présente invention pour produire du polystyrène résistant au choc est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à :

- polymériser un mélange d'au moins un monomère vinylaromatique et d'un caoutchouc, en présence d'un initiateur générateur de radicaux libres, dans au moins un réacteur de polymérisation;
- introduire ce mélange dans un préchauffeur, pour le chauffer et produire ainsi un mélange chauffé;
- introduire ce mélange chauffé dans un dévolatiliseur pour éliminer les composés volatils de ce mélange chauffé, produisant ainsi un polystyrène;
- introduire ces composés volatils comme courant de recyclage dans un réacteur de traitement du courant recyclé;
- enlever hors du courant de recyclage et dans le réacteur de traitement les impuretés qui inhibent l'initiateur, pour produire un courant de recyclage traité contenant moins de 0,08% en poids de sous-produits acides résultant de la décomposition de l'initiateur générateur de radicaux libres; et
- introduire ce courant de recyclage traité dans le réacteur de polymérisation.

En se référant aux Figures 1 et 2, on montre une représentation schématique de réacteurs disposés en série et d'appareillages utilisés dans le procédé de l'invention pour la production en continu de HIPS.

On introduit dans le réacteur de polymérisation 10 par la ou les conduites d'alimentation 15, le styrène, le polybutadiène, un initiateur de radicaux libres et les autres composés comme les solvants, les antioxydants et autres additifs. Comme utilisé dans ce texte, le terme styrène comprend une variété de styrènes substitués, par exemple, l'alpha-méthylstyrène, les styrènes substitués sur le noyau comme le para-méthylstyrène, et le para-chlorostyrène, ainsi que le styrène non substitué.

Généralement, le mélange dans le réacteur 10 comprend environ

de 85 à 99% en poids de styrène, de 1 à 15% en poids de polybutadiène, de 0,001 à 0,2% en poids d'initiateur de radicaux libres et environ de 0,1 à 6% en poids de composés supplémentaires.

Le réacteur de polymérisation est de préférence un réacteur de type cuve, agité en continu et dans lequel on travaille à un pourcentage en matières solides supérieur au point d'inversion du système polymère. En d'autres termes, dans le réacteur de polymérisation 10, on travaille à un pourcentage en matières solides tel que le système possède une phase continue polystyrène et une phase discontinue de gouttelettes dispersées de caoutchouc, ou encore de préférence les gouttelettes sont un mélange de polystyrène et de caoutchouc.

De préférence, l'appareillage utilisé dans la présente invention comprend en plus un réacteur 11 supplémentaire de polymérisation, dans lequel on travaille dans des conditions de pré-inversion, c'est-à-dire que la phase continue est une solution styrène-caoutchouc et la phase discontinue est constituée de polystyrène. Ce réacteur de pré-inversion 11 est situé directement avant le réacteur de polymérisation 10, de telle sorte que le styrène, le polybutadiène, l'initiateur générateur de radicaux libres et les autres composés soient introduits dans le réacteur 11 de pré-inversion et que le mélange sortant du réacteur de préinversion soit alors introduit dans le réacteur de polymérisation 10. Le réacteur de pré-inversion est de préférence de type "cuve", agité en continu.

Le courant de sortie du réacteur de polymérisation 10 est introduit dans un autre réacteur de polymérisation par la conduite 25 et on réalise dans ce réacteur l'étape de post-inversion. De préférence, ce réacteur de polymérisation est un réacteur à flux linéaire, tel qu'un réacteur à écoulement avec effet bouchon, mais il peut également être un réacteur de type "tour" ou d'un autre type connu. Sur la Figure 1, on montre un seul réacteur 20 à flux linéaire; à la Figure 2, on montre deux réacteurs 21 et 22 à flux linéaire; on peut connecter encore d'autres réacteurs à flux linéaire en série, avec augmentation successive du degré de polymérisation en passant d'un réacteur au suivant. Le courant de sortie du réacteur 20 ou des réacteurs 21 et 22 est dirigé vers un préchauffeur 30 et ensuite vers un dévolatiliseur 40 conventionnel, via les conduites 35 et 45 respectivement. On enlève le polystyrène résistant au choc ainsi formé

du dévolatiliseur 40 par la conduite 55 et on le dirige vers une unité usuelle de granulation (non représentée) ou autre analogue.

Le polystyrène résistant au choc ainsi produit a une résistance

au choc Izod de 100 à 160 N.m/m, une résistance au choc par chute de poids (Gardner) de 9,04 à 18,08 N.m et une résistance à la traction de 17,93 à 31,03 MPa. Ces HIPS ont une excellente couleur et brillance et sont appropriés pour beaucoup d'applications.

Le monomère de styrène qui n'a pas réagi ainsi que les autres composés volatiles résiduels quittent le dévolatiliseur 40 par la conduite 65 comme courant de recyclage. On le recycle de préférence dans le système après condensation dans un dispositif de condensation 66, stockage et traitement dans la cuve 67 et ensuite traitement dans le dispositif 50 pour traiter le courant recyclé, et enfin on le renvoie au réacteur de polymérisation 10 par la conduite 75, comme décrit à la Figure 1. A la Figure 2, on montre qu'à côté du courant de recyclage normal qui est réintroduit dans le système au réacteur de polymérisation 10 via la conduite 77, le courant de recyclage peut alternativement être recyclé dans le système soit au réacteur de pré-inversion 11, soit au réacteur à flux linéaire 21 via les conduites 76 et 78 respectivement. Le courant de recyclage contient une variété d'impuretés. Les impuretés importantes dans le courant de recyclage peuvent être classées en produits de réaction entre les espèces nécessairement présentes dans le courant de recyclage, comme le styrène monomère et l'antioxydant, et les impuretés provenant du caoutchouc, et finalement les espèces non désirées dans le système, comme l'oxygène. Bien que certaines impuretés du courant de recyclage soient inoffensives, on a trouvé d'une manière inattendue que certaines impuretés dans le courant de recyclage avaient un effet néfaste sur le procédé de polymérisation ou sur le HIPS résultant, lorsque le courant de recyclage est introduit dans le système.

Selon le procédé continu de la présente invention, on initie la réaction de polymérisation du styrène monomère par la décomposition d'un initiateur générateur de radicaux libres. Les radicaux d'initiation de la réaction de polymérisation sont générés par la décomposition de l'initiateur générateur de radicaux libres en un ou plusieurs radicaux primaires. Le radical primaire réagit ensuite avec le styrène monomère pour initier la polymérisation.

Typiquement, l'initiateur générateur de radicaux libres est introduit dans le premier réacteur de polymérisation 10, qui est maintenu dans des conditions telles que l'initiateur générateur de radicaux libres se décompose; il peut également être introduit dans le réacteur de pré-inversion 11 ou dans le réacteur à flux linéaire 21. L'initiateur de radicaux libres peut être alternativement choisi de manière telle qu'il ne se décomposera pas dans le premier réacteur de polymérisation 10, mais bien dans les conditions maintenues dans un des réacteurs ultérieurs de polymérisation. Dans ce cas, la polymérisation du styrène monomère dans le réacteur de polymérisation 10 sera initiée thermiquement. On peut également utiliser une combinaison de deux ou plusieurs initiateurs de radicaux libres de telle sorte que l'un se décompose dans le réacteur de polymérisation 10 et un autre dans le réacteur à flux linéaire 20 (21, 22).

La décomposition de l'initiateur générateur de radicaux libres, qui initie la polymérisation du styrène monomère, produit également des sous-produits de décomposition qui ne participent pas à la réaction de polymérisation. Dans le présent procédé à flux continu, ces sous-produits de décomposition de l'initiateur générateur de radicaux libres sont retirés du polystyrène résistant au choc dans le dévolatiliseur 40 et apparaissent dans le courant de recyclage.

Après avoir investigué les effets de divers composés du courant de recyclage sur la polymérisation du styrène, on a trouvé que les sous-produits acides de décomposition des initiateurs de radicaux libres réagissent avec ces initiateurs, inhibant de la sorte la polymérisation du styrène. On croit que ces sous-produits acides de décomposition affectent de manière néfaste l'efficacité de l'initiateur générateur de radicaux libres en provoquant la décomposition de l'initiateurs de radicaux libres et/ou en piégeant les radicaux libres produits spontanément, par opposition à ceux dont la formation a été provoquée par décomposition de l'initiateur générateur de radicaux libres. Par conséquent les sous-produits acides de décomposition réduisent le nombre de radicaux libres disponibles pour initier la polymérisation du styrène monomère et réduisent l'efficacité de l'initiateur générateur de radicaux libres.

L'acide benzoïque est un exemple de sous-produit acide de décomposition ayant un effet néfaste. L'identification de l'acide benzoïque dans le courant de recyclage comme étant un inhibiteur de la

polymérisation du styrène est particulièrement significative, car l'acide benzoïque est un sous-produit de décomposition du t-butyl peroxybenzoate et du peroxyde de benzoyle, deux des initiateurs de radicaux libres les plus couramment utilisés dans le procédé continu de production de HIPS.

L'acide benzoïque est également formé par oxydation par l'air de la benzaldéhyde, qui est en fait produite par l'oxydation du styrène. D'autres espèces acides peuvent être présentes dans le polybutadiène. Il est bien connu que les antioxydants phénoliques, les composés sulfurés et les phosphites substitués sont ajoutés au caoutchouc pour le protéger de l'oxydation.

Des exemples d'initiateurs à radicaux libres produisant des acides, ainsi que les sous-produits acides de décomposition correspondants sont donnés dans le Tableau 1. Ces exemples montrent que les initiateurs de radicaux libres de type peroxy sont appropriés comme initiateurs pour ce type de procédé, mais que les sous-produits acides de décomposition de tels initiateurs produisent des effets non désirables, auxquels la présente invention permet de remédier.

L'identification par la Demanderesse de ces sous-produits acides comme la source du problème pour la production de HIPS est un aspect significatif de la présente invention.

Tableau 1

Peroxyde de dilauryle	Acide laurique
Peroxyde de dioctanoyle	Acide caprylique
Peroxyde de didecanoyle	Acide n-decanoïque
Peroxyde de di-n-propionyle	Acide propionique
Peroxyde de bis(3,5,5-triméthyl hexanoyle	Acide 3,5,5-triméthyl hexanoïque
Peroxyde de dibenzoyle	Acide benzoïque
Peroxyde de bis(2,4-dichlorobenzoyle)	Acide 2,4 dichlorobenzoïque
Peroxyde de bis(o-méthylbenzoyle)	Acide o-méthyle benzoïque
Peroxyde d'acétyle cyclohexane-sulphonyle	Acide cyclohexane sulphonique
peroxy-pivalate de t-butyle	Acide pivalique
peroxy 2-éthylhexanoate de t-butyle	Acide 2-éthyle hexanoïque
peroxy isobutyrate de t-butyle	Acide isobutyrique
peroxybenzoate de t-butyle	Acide benzoïque

On croit que tous les sous-produits acides de décomposition indiqués dans la liste ci-dessus ont un effet néfaste sur l'efficacité de l'initiation de la polymérisation du styrène par radicaux libres.

Le graphique de la Figure 3 montre les effets néfastes et inattendus de l'acide benzoïque sur la polymérisation du styrène en présence de peroxybenzoate de t-butyle (TBP) comme initiateur générateur de radicaux libres. Cet effet inhibiteur de l'acide benzoïque dans le courant de recyclage est particulièrement surprenant, puisque l'acide benzoïque est un sous-produit de décomposition du TBP et du peroxyde de dibenzoyl, des initiateurs qui depuis longtemps ont été largement utilisés pour catalyser les réactions de polymérisation du styrène. Au Tableau 2, ci-dessous on donne la liste des temps d'inhibition et le pourcentage de polymérisation après des intervalles de temps spécifiés pour des rapports variables entre le TBP et l'acide benzoïque comme indiqué dans le graphique de la Figure 3.

Tableau 2
Polymérisation du styrène en présence de TBP et d'acide
benzoïque à 120°C sous N₂

Rapport TBP:Acide	0	% polymerisation après (min.)						Temps d'inhi- bition (min.)
		10	20	30	40	50	60	
1:0	0	1.0	3.4	4.7	6.7	8.2	9.9	7.5
1:1	0	0.84	2.4	3.9	4.9	6.6	7.5	7.0
1:2	0	0.21	2.0	3.8	5.0	6.4	6.8	13.0
1:4	0	0.42	2.2	4.2	4.4	7.5	8.8	11.0

Il ressort clairement de ce Tableau 2 et de la Figure 3 que le temps d'inhibition de la polymérisation pour des rapports TBP:Acide de 1:1 et 1:0 est significativement moindre qu'à des rapports 1:2 et 1:4. Initialement, l'acide benzoïque contribue apparemment à un procédé d'inhibition (voir la quantité de polymère formé après 10 minutes). Après que l'effet d'inhibition ou de retard soit circonvenu, la réaction de polymérisation se déroule normalement. Cependant, dans un système à recyclage en continu, l'effet d'inhibition pourrait être présent constamment puisque un courant de recyclage frais est

continuellement introduit dans le réacteur de polymérisation.

Une réduction de temps d'inhibition a un effet marqué sur tout le procédé continu de production de HIPS. Une réduction du temps d'inhibition a pour avantage d'accroître l'efficacité de les initiateurs de radicaux libres, de réduire le temps de séjour dans la zone de polymérisation initiale et à accroître le débit de production sans devoir faire appel à de l'équipement supplémentaire.

Selon le procédé de la présente invention, on remédie aux effets néfastes des sous-produits acides de décomposition des initiateurs de radicaux libres, tels que le TBP, le peroxyde de dibenzoyl, et les autres indiqués dans le Tableau 1, en dirigeant le courant de recyclage vers un réacteur 50 pour traiter le courant recyclé, ce réacteur étant situé entre le dévolatiliseur 40 et la conduite 75 d'alimentation de réacteur de polymérisation en courant de recyclage. Le réacteur 50 de traitement du courant recyclé comprend au moins un matériau absorbant, comme l'alumine ou une argile, qui est capable d'enlever les composés acides du courant de recyclage. A titre d'exemple de ces matériaux, on peut citer l'alumine, l'attapulгите, le carbone, les gels de silice, et une alumine vendue sous la marque Porocel.

La dimension et la forme du réacteur de traitement du courant recyclé sont déterminées selon les pratiques habituelles du génie chimique. On préfère cependant une tour remplie d'argile, maintenue à 80-120°C et à une pression de 0,138 à 0,172 MPa.

Bien que le réacteur de traitement du courant recyclé doive être capable d'enlever pratiquement tous les composés acides du courant de recyclage, il est souhaitable que l'adsorbant utilisé soit également capable de retenir d'autres impuretés. Les effets combinés de toutes les impuretés, incluant les sous-produits acides de décomposition, sur la vitesse de réaction de polymérisation du styrène et sur la dimension moyenne des particules de caoutchouc dans le polymère HIPS résultant, sont terriblement néfastes et s'amplifient lorsque la quantité d'impuretés augmente.

Selon un mode d'exécution préféré de la présente invention, le procédé continu de production de HIPS comprend également une étape de réglage de l'acidité et/ou de la pureté du courant de recyclage traité avant de le renvoyer dans le système de polymérisation. On doit

contrôler et régler l'acidité du courant de recyclage traité pour s'assurer que le réacteur de traitement du courant de recyclage a effectivement éliminé les composés acides du courant de recyclage. On considère que l'activité du courant de recyclage est appropriée lorsque celui-ci contient moins de 0,08%, de préférence moins de 0,03 % et plus particulièrement moins de 0,01% de composés acides. On doit réajuster le réacteur de traitement du courant de recyclage après une période d'utilisation, soit régulièrement, soit sur base des résultats du contrôle de la pureté du courant de recyclage. Par exemple, on devrait remplacer l'argile du réacteur "tour", lorsque la pureté du courant de recyclage diminue.

Selon la présente invention, on peut utiliser de nombreux moyens pour régler et contrôler l'acidité et/ou la pureté du courant de recyclage traité.

Il y a trois procédures de contrôle préférées : un test du pH de l'eau de lavage, un test de pureté du courant de recyclage, et un test de l'indice d'acide total.

Le test du pH de l'eau de lavage comprend les étapes qui consistent à verser des quantités égales d'eau distillée ou déionisée et d'un échantillon du courant de recyclage traité, dans une ampoule à décanter, agiter l'ampoule à décanter pendant au moins 15 secondes, laisser ensuite les phases se séparer pendant environ 5 minutes, laisser s'écouler l'eau formant la couche inférieure de l'ampoule de décantation dans un bécher et déterminer le pH de l'eau en utilisant un pH-mètre conventionnel. Si le pH de l'eau est inférieur à 6,5, le courant de recyclage traité a une teneur élevée en acide qui est inacceptable et l'on doit remplacer l'adsorbant dans le réacteur de traitement du courant de recyclage pour s'assurer que le courant de recyclage traité n'aura pas d'effets néfastes sur la polymérisation du styrène dans le système de polymérisation. De préférence, le pH doit être compris entre 6,8 et 7,0.

Le test de pureté du courant de recyclage consiste à détecter la présence de composés phénoliques qui réagissent avec des peroxydes pour donner des composés colorés qui sont des inhibiteurs potentiels. On le réalise comme suit. On prépare du styrène traité à l'argile en remplissant une ampoule à décanter avec de l'argile, et puis avec du styrène en laissant se reposer le styrène et l'argile pendant environ 5 minutes; on soutire ensuite le styrène et on le filtre pour enlever les

fines particules d'argile. Pour réaliser le test de pureté, on prépare un témoin contenant environ 40 ml de styrène traité à l'argile et 4 gouttes de TBP,

on prend ensuite un échantillon de 40 ml de courant de recyclage traité et on y ajoute 4 gouttes de TBP. On chauffe le témoin et l'échantillon dans un four à une température de 130 à 135°C pendant environ 10 minutes. On inspecte visuellement le témoin et l'échantillon pour déterminer la présence ou l'absence de coloration jaune. Ensuite on détermine le pourcentage de transmittance de l'échantillon en utilisant un spectrophotomètre. La longueur d'onde du spectrophotomètre est placée à 400 nm et 0% de transmittance, sans aucune cellule dans l'instrument. On insère le témoin dans le spectrophotomètre et la transmittance est de 100%. Ensuite, on insère l'échantillon dans le spectrophotomètre et on détermine le pourcentage de transmittance de l'échantillon. Un courant de recyclage traité qui est propre sera comme de l'eau, c'est-à-dire qu'il n'y aura pas mise en évidence d'une coloration jaune et le pourcentage de transmittance sera supérieur à 95%.

La méthode préférée pour contrôler la teneur en acide du courant de recyclage traité est le test de l'indice d'acide total. Le test de l'indice d'acide total est adapté de l'ASTM D 974-80 et comprend les étapes suivantes. On prépare un solvant de titrage en ajoutant 500 ml de toluène et 5 ml d'eau déionisée à 495 ml d'alcool isopropylique anhydre.

On prépare une solution de p-naphtolbenzéine comme indicateur en dissolvant 1,0 g de p-naphtolbenzéine dans 100 ml de solvant de titrage. Pour préparer l'échantillon de titrage, on introduit dans un récipient environ 20 g de courant de recyclage traité, 100 ml de solvant de titrage, et 10 gouttes de la solution d'indicateur. On fait tourner la solution sans arrêt jusqu'au moment où l'échantillon est complètement dissous dans le solvant. On titre alors immédiatement la solution à une température inférieure à 30°C, en y ajoutant des quantités successives d'une solution alcoolique de KOH 0,01 N tout en agitant afin de les disperser dans la solution. On poursuit le titrage jusqu'au moment où la couleur orange de la solution tourne au vert ou vert-brun. On définit le point final du titrage lorsque le changement de coloration persiste pendant 15 secondes. On enregistre la quantité de KOH alcoolique 0,01 N requise pour atteindre ce point. On effectue

un témoin de titrage sur 100 ml de solvant de titrage contenant 10 gouttes de la solution d'indicateur par ajout de quantités successives d'une solution alcoolique de KOH 0,01 N jusqu'à obtenir le passage de la couleur orange au vert ou vert-brun, indiquant le point final. On enregistre la quantité de solution alcoolique de KOH 0,01 N requise pour atteindre ce point avec le témoin. L'indice d'acide total (T) du courant de recyclage traité exprimé en mg KOH/g est calculé au moyen de la formule suivante :

$$T = ((A - B)N \times 56,1) / W \text{ dans laquelle}$$

A est le nombre de ml de solution de KOH requis pour le titrage de l'échantillon de solution

B est le nombre de ml de solution de KOH requis pour le titrage du témoin,

N est la normalité de la solution de KOH,

W est le poids de l'échantillon utilisé.

Le courant de recyclage traité est considéré comme propre ou comme ayant une teneur en acide suffisamment faible si l'indice d'acide total est de 0,08 ou moins.

De préférence l'indice d'acide total devrait être inférieur à 0,03 et de préférence inférieur à 0,01.

Il est entendu que la présente invention a été décrite au moyen de modes d'exécution préférés, sans pour autant qu'elle y soit limitée, et dès lors que des modifications peuvent y être apportées sans pour autant sortir du cadre de celle-ci.

Revendications

1. Procédé continu pour produire du polystyrène résistant au choc et caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à :
 - polymériser un mélange d'au moins un monomère vinylaromatique et d'un caoutchouc, en présence d'un initiateur de radicaux libres, dans au moins un réacteur de polymérisation;
 - introduire ce mélange dans un préchauffeur, pour le chauffer et produire ainsi un mélange chauffé;
 - introduire ce mélange chauffé dans un dévolatiliseur pour éliminer les composés volatiles de ce mélange chauffé, produisant ainsi un polystyrène;
 - introduire ces composés volatils comme courant de recyclage dans un réacteur de traitement du courant recyclé;
 - enlever hors du courant de recyclage et dans le réacteur de traitement les impuretés qui inhibent l'initiateur, pour produire un courant de recyclage traité contenant moins de 0,08% en poids de sous-produits acides résultant de la décomposition de l'initiateur de radicaux libres; et
 - introduire ce courant de recyclage traité dans le réacteur de polymérisation.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le courant de recyclage traité contient moins de 40% du total des impuretés.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en plus le contrôle de la teneur en acide du courant de recyclage traité.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la teneur en acide du courant de recyclage traité est contrôlée par le test de l'indice acide total.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la teneur en acide est maintenue à un niveau tel que l'indice acide total est inférieur à environ 0,08, de préférence à environ 0,03 et particulièrement à 0,01.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le courant de recyclage contient moins de 0,03% de sous-produits acides, et de préférence moins de 0,01%.
7. Procédé continu de production de polystyrène résistant au choc, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à :

- introduire dans un réacteur de type cuve agitée en continu au moins un monomère vinylaromatique, un caoutchouc et un initiateur de radicaux libres, pour y former un premier mélange;
- polymériser ce premier mélange dans ce premier réacteur agité en continu jusqu'à un degré de polymérisation inférieur au point d'inversion de ce premier mélange;
- introduire ce premier mélange dans un second réacteur de type cuve, agitée en continu;
- polymériser ce premier mélange dans ce second réacteur agité en continu jusqu'à un degré de polymérisation supérieur au point d'inversion du premier mélange, et produire ainsi un second mélange;
- introduire ce second mélange dans au moins un réacteur à flux linéaire pour poursuivre la polymérisation de ce second mélange et augmenter le degré de polymérisation de ce mélange dans le réacteur et produire ainsi un troisième mélange;
- introduire ce troisième mélange dans un préchauffeur pour chauffer ce troisième mélange et produire un mélange chauffé;
- introduire ce mélange chauffé dans un dévolatiliseur pour en enlever les composés volatiles et produire ainsi un polystyrène résistant au choc;
- introduire ces composés volatiles comme courant de recyclage dans un réacteur de traitement de courant de recyclage;
- enlever de ce courant de recyclage et dans ce réacteur de traitement les impuretés qui inhibent l'initiateur, pour produire un courant de recyclage traité contenant moins de 0,08% en poids de composés acides; et
- introduire ce courant de recyclage traité dans au moins un de ces réacteurs.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on utilise au moins deux réacteurs à flux linéaire, en série.

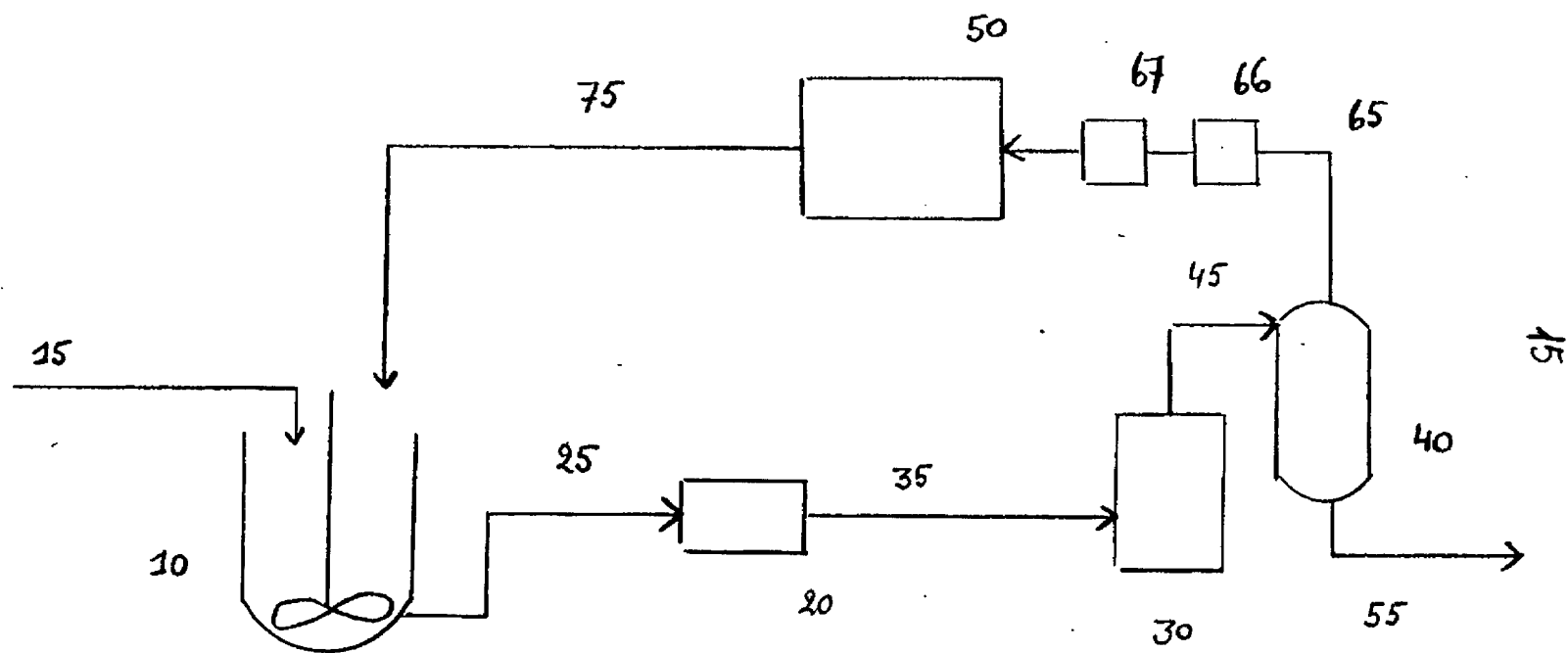


Fig 1

08800872

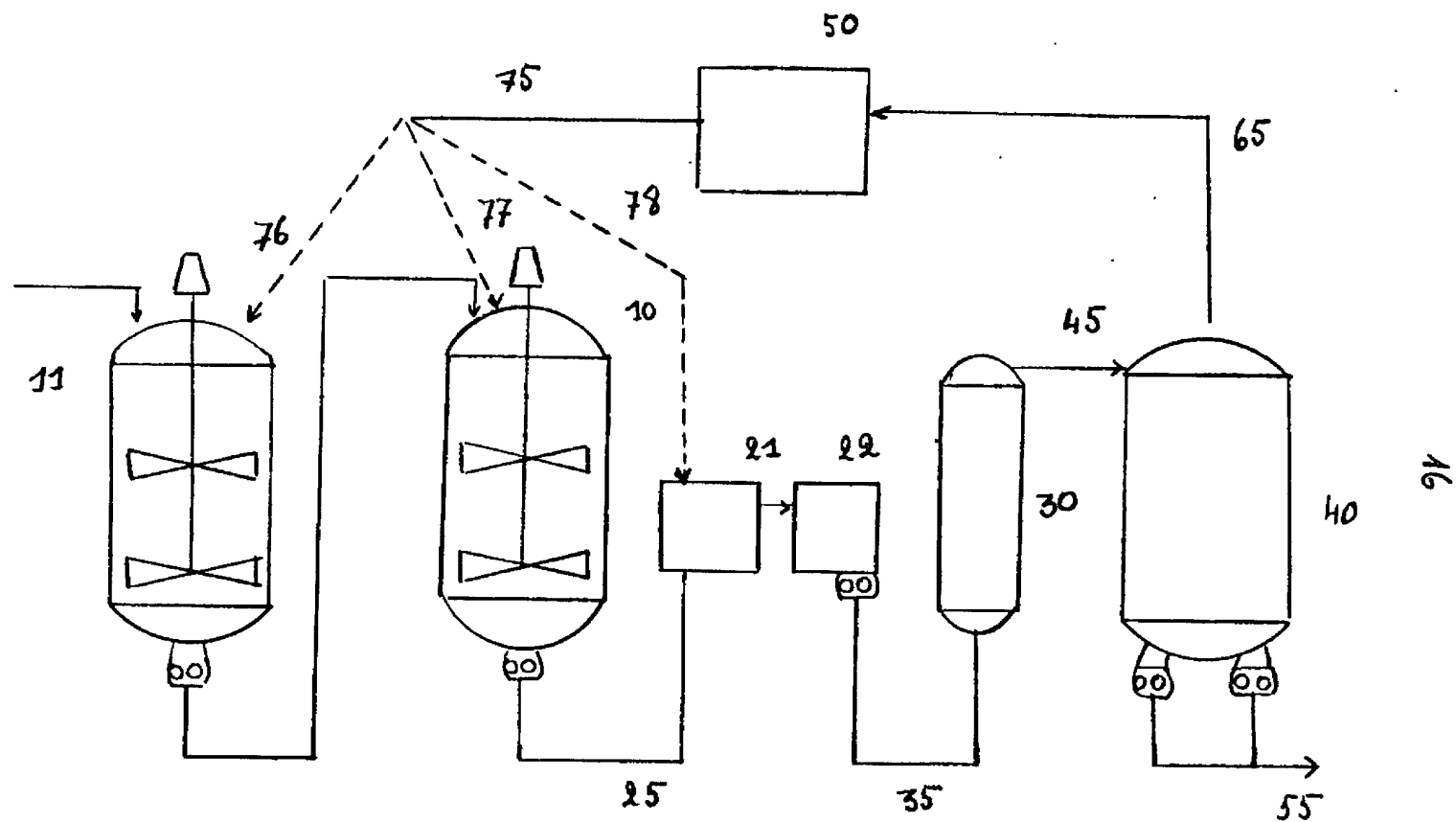


Fig 2

08200872

14

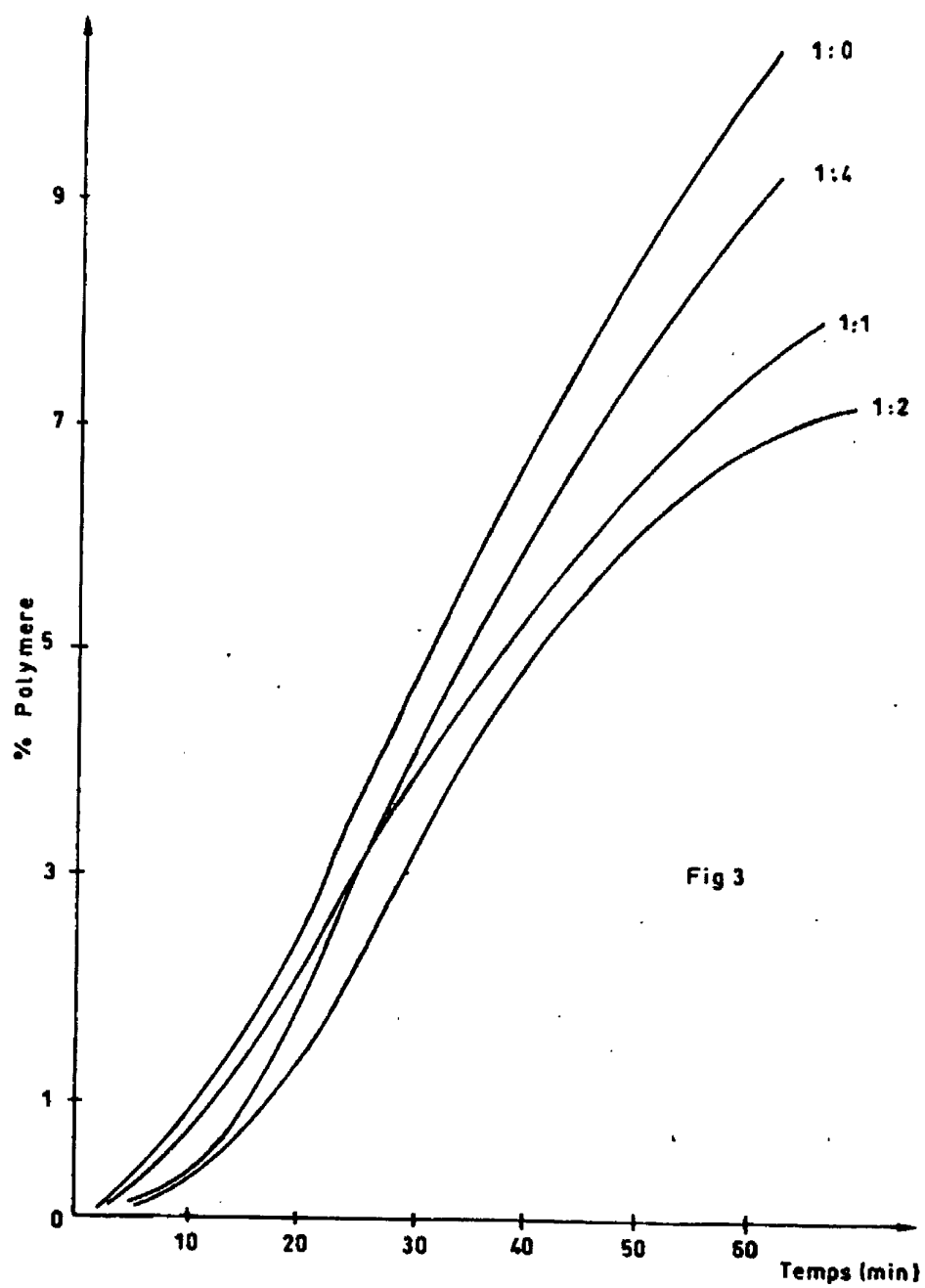


Fig 3



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8800872
BO 1438

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
Y	EP-A-0 143 500 (DOW CHEMICAL) * Revendications 1-7; pages 12,13, exemple 1 * ---	1-8	C 08 F 279/02
Y	FR-A-2 073 011 (ESSO) * Revendications 1-12; page 7, tableau III * ---	1-8	
A	US-A-3 981 944 (OKAMOTO) * Revendications 1-9 * ---	1-8	
A,D	US-A-4 567 232 (ECHTE et al.) * Revendications 1-2 * -----	1-8	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 08 F
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
22-11-1989		OUDOT R.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8800872
BO 1438

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 08/12/89

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0143500	05-06-85	NL-A- 8304029	17-06-85
		AU-B- 565023	03-09-87
		AU-A- 3577384	30-05-85
		CA-A- 1233285	23-02-88
		JP-T- 61500497	20-03-86
		WO-A- 8502406	06-06-85
FR-A- 2073011	24-09-71	BE-A- 759962	07-06-71
		CA-A- 946544	30-04-74
		DE-A, C 2059981	09-06-71
		GB-A- 1308924	07-03-73
		NL-A- 7017537	10-06-71
		US-A- 3652515	28-03-72
US-A- 3981944	21-09-76	Aucun	
US-A- 4567232	28-01-86	DE-A- 3047303	29-07-82
		CA-A- 1188021	28-05-85
		EP-A, B 0054144	23-06-82