

| | |
|---|----|
| S.U.C.R.P. RHÔNE-POULENC (Rhodopas, Lucofyl) - Saint-Fons, Roussillon, Chalampé | 1 |
| Période 1928-1938 | 1 |
| Période 1939-1944 | 2 |
| Le monomère | 5 |
| Clients et concurrents | 7 |
| Période 1945-1968 | 8 |
| Homopolymère..... | 8 |
| L'équipement industriel de l'usine de Roussillon. Evolution | 11 |
| Copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle (AX) | 11 |
| Les terpolymères | 12 |
| Les polymères en suspension | 13 |

S.U.C.R.P. RHÔNE-POULENC (Rhodopas, Lucofyl) - Saint-Fons, Roussillon, Chalampé¹

Période 1928-1938

La première mention d'essais de synthèse du chlorure de vinyle, à la Société Chimique des Usines du Rhône (S.C.U.R.), apparaît, en décembre 1928, dans le rapport mensuel du Laboratoire Central de l'Usine de Saint-Fons, en appliquant la procédure de synthèse décrite dans le brevet BF 462.711 de la Chemische Fabrik Griesheim Electron: fixation d'acide chlorhydrique sur l'acétylène, en milieu liquide. L'objectif des essais n'est pas explicité, mais, au vu du contexte, il semble bien qu'ils rentraient dans le cadre d'études générales exploratoires de la réaction de vinylation par l'acétylène consécutivement à la déchéance des brevets de la société allemande. (A la même époque, on travaille également sur les esters vinyliques: acétate, butyrate, crotonate). Les résultats sont mauvais; on ne s'attarde guère sur le sujet.

Pratiquement, l'intérêt n'est manifeste qu'au début de l'année 1936 lorsque la S.C.U.R. (devenue la S.U.C.R.P. Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc) s'intéresse à l'acétate de vinyle et recherche un accord avec la société allemande Dr Alexander Wacker G.m.b.H. sur les vinyliques en général. L'accent est mis, au départ, essentiellement sur l'acétate de vinyle, son polymère et les produits dérivés (acétals, alcools polyvinyliques) qui rentrent parfaitement dans le cadre des activités acétiques de la Société, mais on pense qu'il est utile de ne pas négliger le polychlorure de vinyle (PVC) sur lequel travaille plus modestement Wacker qui a déposé quelques brevets. Plusieurs informations y incitent. Le service commercial du Rhodoïd a rapporté d'Allemagne des échantillons de Mipolan, copolymère de chlorure de vinyle et d'ester méthacrylique fabriqué depuis 1935 par l'I.G. Farben. Cette dernière vend également maintenant l'homopolymère sous le nom d'Igelit. Aux Etats-Unis, depuis plusieurs années, Carbide and Carbon Corporation commercialise une gamme de copolymères voire terpolymères à base de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle, les Vinylites. On a d'ailleurs eu l'occasion de recevoir les représentants de la société américaine qui proposaient une collaboration. En France même, Meunier directeur de la société Résines et Vernis Artificiels (RVA), filiale de Progil pour les résines synthétiques, a sollicité, en avril 1936, une rencontre avec la Direction Technique de la S.U.C.R.P. "pour parler des dérivés vinyliques" et expliquer "qu'il s'intéressait très fortement à ces produits qu'il n'étudie pour le moment qu'à l'échelon du laboratoire, mais pour lequel il voudrait, dès à présent, s'assurer de la matière première". Les gens de Rhône-Poulenc jugent nécessaire d'apporter une réponse favorable alors que, "nous n'avons par retrouvé que l'on ait étudié très sérieusement cette question au (Laboratoire) Central et qu'on ait établi une procédure". Mais, "pour lui éviter la tentation de monter la fabrication des dérivés vinyliques (ils utilisent déjà l'acétylène pour la fabrication des dérivés chlorés de l'acétylène à Pont de Claix), nous lui avons dit que nous fabriquions régulièrement le chlorure de vinyle et l'acétate ". Mensonge oblige: l'atelier de Saint-Fons est invité à " fabriquer rapidement () sans s'occuper du rendement, ni du prix de revient, les quelques kg que cette société () demandera de temps en temps, et cela, soit au départ d'acétylène, d'acétate de vinyle ou de chlorure d'éthylène". Les premiers kilogrammes sont préparés par

saponification du dichloréthane. On sait que RVA produira un peu de polychlorure de vinyle avec ces échantillons, mais aussi avec d'autres que la société fabriquera elle-même par la voie dichloréthane, dans son usine de Vaise.

Ces informations rendent attentifs les responsables de Rhône-Poulenc. On insiste auprès de Wacker, avec lequel on est en négociation sur les "vinyliques", pour que les produits à base de chlorure de vinyle soient bien inclus dans le projet d'accord.

Pour des raisons inexplicables, quelques mois plus tard, au moment de signer le contrat concernant les polymères vinyliques, la position de la Direction de la S.U.C.R.P. apparaît très en retrait. Le Dr Altwegg demande à Wacker que "*momentanément, nous n'incluons pas les halogénures de vinyle dans l'accord en question*" sachant que "*si nous décidions les inclure dans l'accord vous n'y verriez de votre côté aucune difficulté*". Wacker accepte de laisser un délai d'option de 6 mois, soit jusqu'au 30 juin 1937. Les mois se passent sans décision, sans d'ailleurs que Wacker en prenne ombre et considère caduc son engagement. "*Le Dr Hess est d'accord pour prolonger aussi longtemps qu'il le faudra l'option qui nous a été donnée pour le chlorure de vinyle. Non seulement il ne nous en veut pas de ne pas avoir donné suite à cette option, mais même, il n'aurait pas voulu se mettre d'accord avec nous tant que, de son côté, il n'aurait pas suffisamment avancé son travail. Or son effort principal est actuellement porté sur le polychlorure de vinyle surchloré qu'il considère représenter la qualité de l'avenir, en raison notamment de la solubilité dans l'acétone et des qualités plastifiées. Il a l'espoir de mettre au point des qualités indépendantes de l'I.G. Il nous tiendra au courant de la suite de son travail.*" A cette époque, à Burghausen, l'atelier de PVC est en cours de construction; on étudie la plastification de l'homopolymère par l'huile de ricin. La production est de l'ordre de 25 à 30 kg par semaine, obtenue en suspension aqueuse, sous 5 bars, en réacteur acier.

Pourquoi tant d'hésitations de la part de la S.U.C.R.P. ? Aucun document n'en apporte les raisons. On ne peut, ici, que suggérer quelques commentaires:

- La S.U.C.R.P. est informée des développements concurrents en cours, en Allemagne, à l'I.G., aux Etats-Unis. On a reçu des échantillons de Vinylites. L'Union Carbide étudie également le filage du polychlorure de vinyle (Vinyon). On a pu examiner (juin 1938) ces "*films préparés à partir de copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle renfermant environ 85% de chlorure de vinyle. Les propriétés mécaniques de ces films sont bonnes, mais la résistance à la chaleur insuffisante*". En France, la question est agitée par plusieurs sociétés, Progil-RVA comme on l'a vu plus haut, mais également chez Nobel (Révilite), Kuhlmann qui vend des polyacétates de vinyle et prétend aussi savoir faire du polychlorure de vinyle, du moins d'après Chotard, son directeur scientifique.

- La Société est en relation avec Du Pont (qui a contracté, elle-même, des accords avec Wacker sur l'acétate de vinyle): échange de propositions, échanges d'informations, échanges d'opinions. Si Du Pont est intéressé par les dérivés de l'acétate de polyvinyle, par contre, s'agissant du polychlorure de vinyle, il en va différemment: "*Concernant (les applications) plastiques, Union Carbide a fait des efforts pour vendre les plastiques de polychlorure de vinyle pendant les dix dernières années avec un succès limité. Nous considérons ce produit en général comme non satisfaisant*" (juin 1938).

- Enfin, il faut souligner que ni le chlorure de vinyle, ni ses précurseurs (dichloréthane¹, acide chlorhydrique, acétylène) ne rentrent dans la stratégie industrielle de la S.U.C.R.P. qui n'a pas de source interne de chlore, ni d'acétylène.

Période 1939-1944

L'option est quand même levée. La Société Wacker est informée, probablement au début du mois de janvier 1939. En mars 1939, trois directeurs de la S.U.C.R.P. (Bô, Altwegg, Clouzeau) visitent l'atelier de monomère et de polymère de Burghausen. Les accords avec Wacker apportent à

¹ Dans une note de 1940, on apprend que le dichloréthylène est un sous produit de la fabrication du sulfol fabriqué à Saint-Fons. Il est vendu au Service des Poudres

la S.U.C.R.P. quelques récents brevets² de cette société et les procédures de fabrication tant pour le monomère (dont Wacker produit 200 kg/jour à cette époque) que pour le polymère sous forme d'homopolymère préparé en suspension, (nom commercial Vinnol HH) ou de copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle (Mischpolymerisat 50, ou M 50). Les visites à Burghausen se succèdent aussitôt ; après la Direction celles des techniciens du pilote et de la polymérisation (avril 1939), et les décisions s'enchaînent rapidement:

- Echantillonnage de la clientèle française avec des produits achetés à Wacker. Dès le mois de juin on fournit de petites quantités de Vinnol aux transformateurs, essentiellement des câbliers: Câbles de Lyon, Compagnie des Câbles, Etablissements G.Bouchery, Le Fil Dynamo.

- Mise en place d'une installation permettant de fournir 20 kg par semaine de monomère,

- Etablissement d'un devis pour fabriquer 300 kg/jour de monomère (à partir de dichloréthane) et pour acquérir un polymérisateur de 2.200 litres (identique à celui de Wacker), devis qui sera approuvé en janvier 1940,

- Etude de la transformation, toujours avec du Vinnol: moulage par compression, malaxage, boudinage, plastification, sur les appareils du laboratoire des produits celluloseux (RTFCO), Dès juillet on commente les essais: *"Nous avons fait sur notre petite boudineuse des essais de boudinage, joncs et tubes de PVC Rhodopas X, plastifié à 45 % par un mélange tricrésylphosphate (2 parties), chlofène (1 partie). Pour obtenir de bons résultats, sans décomposition du produit, il faut maintenir le corps de la boudineuse vers 165°C et le nez vers 210°C"*.

- Enfin, on essaye de donner un nom à cette nouvelle famille:

"Pour le PVC, on avait prévu de l'appeler Vinnol, comme Wacker, puis on a essayé d'autres noms Chloropas, Sympas, Mixpas, Rhodoprène, Polyprène, Synprène, Acétoprène, soit de conserver Rhodopas et d'y adjoindre une lettre. Finalement, comme l'adoption d'un nom était urgente, nous nous sommes arrêtés à l'appellation suivante

Rhodopas X

Rhodopas AX, pour le copolymère avec l'acétate.

On verra ultérieurement s'il y a lieu de changer ces appellations".

Pratiquement ces dénominations seront conservées sans changement, au risque de confusion avec les autres Rhodopas appartenant, eux, à la famille de l'acétate de vinyle.

La fabrication des quantités de monomère souhaitées par le laboratoire est rapidement assurée. Pour l'instant, on conserve la voie dichloréthane que l'atelier de demi-grand avait utilisée quelques années auparavant pour fournir RVA. Les premiers essais sont réalisés dans un ballon de verre de 2 litres: la réaction de déhydrochloruration demande un peu plus de deux heures. Puis, dès juillet, on dispose d'un réacteur métallique. On profite de ces essais pour améliorer la réaction en vue de l'extrapolation future en fabrication.

Au Laboratoire Central, à qui est confié l'étude de la polymérisation, les outils d'étude sont mis en place à partir de décembre 1939. Il est décidé de travailler dans un réacteur de capacité relativement importante, 9 litres, en acier inoxydable NS20, qui est opérationnel à partir de mars. Un second, de 8 litres, en ICN 164, est installé en juillet. On applique exactement la formule de Wacker. La polymérisation a lieu en suspension aqueuse; l'agent de dispersion est le Polyviol (2,4‰) (alcool polyvinylique de Wacker), l'amorceur, le peroxyde de benzoyle (1,1‰).

Les premières opérations se déroulent d'une façon irrégulière. Les taux de transformations sont faibles (de l'ordre de 26%). La responsabilité n'en appartient pas seulement à la qualité du chlorure de vinyle. Vu l'importance numérique des paramètres incriminables, il est décidé, pour aller plus vite, d'effectuer parallèlement des essais de polymérisation en petits tubes scellés *"pour vérifier l'influence de l'air, de la lumière, de la chaleur, du peroxyde de benzoyle et du solvant éventuel"*. Les critères sont

² BF 801.034, 806.325, 824.935, 837.223

le taux de conversion, la viscosité en solution selon le rapport Staudinger et la stabilité thermique. Parallèlement des fractionnements par précipitation sont effectués sur certains échantillons.

Outre la résolution de ces problèmes de reproductibilité, l'objectif recherché est double : raccourcir significativement la durée des cycles, obtenir une granulométrie plus fine, homogène et non pas grossière, irrégulière comme c'est le cas avec cette formule de Wacker. Pour obtenir une poudre plus fine, la formule est modifiée tant au niveau du système amorceur (remplacement du peroxyde de benzoyle par le persulfate de potassium ou l'eau oxygénée) que du système protecteur-dispersant (addition d'un agent émulsifiant, Enerpon, Igepon, styrolène sulfonate, ajouté, voire substitué à l'alcool polyvinylique). Les documents ne permettent pas d'apprécier cependant quelle stratégie scientifique et quelles informations extérieures ont guidé les chercheurs. Quoiqu'il en soit, de ces études systématiques, une nouvelle formule se dessine avec le persulfate de potassium comme amorceur et le stéarate de soude comme émulsifiant. Avec cette formule, la productivité est améliorée; il ne s'agit plus de suspension mais d'une dispersion de particules microniques, sous forme d'un latex, qui doit être coagulée par l'addition d'une petite quantité d'acide sulfurique. La lecture du rapport mensuel de juillet-août 1942, apporte ce commentaire intéressant :

"Nous essayons d'accroître cette concentration (ndlr : de 35%, en autoclave de 8 litres). Le latex lui-même n'a pas encore d'emplois commerciaux mais par coagulation ou séchage direct, il permet d'obtenir une poudre plus fine et d'emploi plus général que le polymère en grains fabriqué actuellement. D'autre part, si nous arrivons à empêcher totalement la formation de grains et obtenir une vitesse de polymérisation assez rapide, il serait possible d'envisager une fabrication en continu. D'ores et déjà nous avons des résultats très encourageants pour la fabrication en discontinu".

L'importance de cette nouvelle orientation vers un procédé dont le processus physico-chimique, en émulsion proprement dite, est fondamentalement différent de celui de la polymérisation en suspension pratiquée par Wacker, n'est, apparemment, pas perçue par les chercheurs. Par contre, l'intérêt pratique est évident.

Progressivement la concentration est augmentée jusqu'à 47%, voire 50% lorsque l'émulsifiant est le stéarate de lithium, à condition toutefois de procéder, au laboratoire, à une redistillation du chlorure de vinyle fabriqué à l'atelier, sans laquelle les concentrations sont nettement plus faibles.

La formule est expérimentée au pilote de Saint-Fons, dès octobre 1942, avec succès. A partir de juillet 1943, tous les résultats de l'atelier sont bons. La formule de base extrapolée à l'atelier de Saint-Fons, avec le monomère de l'atelier, est la suivante :

| | |
|----------------------------|---|
| Persulfate de potassium : | 3‰ |
| Soude : | 1‰ |
| Carbonate de soude : | 2‰ (pour régler la granulométrie) |
| Acide stéarique : | 7‰ |
| Polymérisation à 40°C : | |
| Taux d'extrait sec : | 35% |
| Durée totale de réaction : | environ 9 heures (6 heures à la baisse de pression) |

Le laboratoire active la mise au point du procédé notamment par l'étude de la coagulation du latex, des traitements thermiques de la bouillie de coagulation.

En mars 1943, l'atelier des fabrications de Saint-Fons effectue 3 opérations à 35% d'extrait sec sur 350 kg de monomère par opération, mais qui coagulent dans le réacteur pour des questions d'agitation. Les essais sont poursuivis les mois suivants. A partir de juillet 1943, tous les résultats de l'atelier sont bons: la production de Saint-Fons est convertie à cette formule à partir de 1944. Issue du Laboratoire Central, cette formule est une réussite. Au début de cette année on fait le point :

"Nous fabriquons, à raison de 2,5 à 3 tonnes/mois à l'atelier de Saint-Fons, du PVC en grains fins polymérisé en latex. Les avantages de ce nouveau procédé sur celui utilisé jusqu'à présent, sont :

- la grande finesse du produit qui permet d'obtenir par boudinage ou calandrage, sans aucune homogénéisation spéciale, des tubes et feuilles complètement lisses, ce qui n'est pas le cas avec les articles fabriqués avec le Rhodoviol et le peroxyde de benzoyle,

- la possibilité d'obtenir, avec des temps de polymérisation normaux de l'ordre de 15 à 20 heures des PVC de très haute viscosité, supérieurs par les qualités mécaniques aux produits de viscosité moyenne tels que ceux que l'on fabrique avec notre procédé actuel"

Revenons quelques années en arrière. Succédant à la petite production de l'atelier pilote, l'atelier industriel de l'usine de Saint-Fons était entré en fonctionnement en octobre 1940. Durant ce premier mois, on réalise 6 opérations de 320 kg environ chacune, en réacteur de 2.200 litres (chemisé nickel, timbré à 12 kg). Comme on l'a écrit précédemment, l'appareillage est la réplique exacte de celui de Wacker. La formule (Vinnol HH) est la suivante:

| | |
|-----------------------------|--------|
| - Chlorure de vinyle | 744 kg |
| - Eau | 970 kg |
| - Polyviol (solution à 10%) | 18 kg |
| - Lucidol | 0,5 kg |

On polymérise à 38-40°C (car on craint les emballements). La durée de la réaction est de 4 à 5 jours.

En novembre 1940, on produit 2.285 kg, en janvier 4.500 kg. La montée en puissance se poursuit avec l'installation d'un 2ème polymériseur en mai et d'un 3ème en juin 1941. La formule utilisée est sensiblement celle de Wacker, avec en plus la présence de carbonate de soude pour améliorer la finesse des grains. Compte tenu du développement du produit et de l'impossibilité d'extension de l'usine, il est décidé d'installer une fabrication importante à Roussillon, tant pour le monomère que pour le polymère. Un crédit pour une fabrication de 4.800 kg/jour est alloué, soit 4 polymériseurs de 7.500 litres. A quelques détails près, c'est toujours la même formule qui est employée. La production démarre progressivement à Roussillon à partir d'avril 1943 pour atteindre son plein régime en juillet. C'est la disponibilité en monomère, en raison des contingentements, qui conditionne, de fait, la production. En décembre, on procède aux premiers essais avec la formule émulsion (stéarate/persulfate). A partir de juillet 1944, il est admis que cette nouvelle formule ne pose plus de problèmes. Les documents ne précisent pas quand la nouvelle formule émulsion supplante l'ancienne formule Wacker en suspension.³

Le monomère

Les accords Wacker portaient également sur la fabrication du monomère. Wacker en avait étudié la synthèse directe par addition de l'acide chlorhydrique sur l'acétylène, en phase gazeuse : c'est le procédé industriel que découvrent Bô, Altwegg et Willig lors de leur visite à Bûrghausen le 4 mars 1939. A cette époque, 3 procédés sont utilisés au monde : la déhydrochloruration du dichloréthane (pratiquée aux Etats-Unis) soit par saponification soit par cracking thermique, et la synthèse directe par fixation de l'acide chlorhydrique sur l'acétylène en phase gazeuse ou liquide. Tous ces procédés sont libres d'exploitation par suite, pour les derniers, c'est à dire la synthèse directe, de la déchéance des brevets de la Griesheim. Wacker justifie son procédé parce qu'il le considère comme le plus économique. Le catalyseur est un charbon actif provenant de l'I.G. Farben (50 parties) sur lequel est déposé du chlorure de baryum (25 parties) et du chlorure mercurique (0,6 parties) ; la réaction a lieu dans un four. L'acide chlorhydrique provient de la pyrolyse du tétrachloréthane.

Pour la S.U.C.R.P., la voie saponification du dichloréthane est beaucoup plus facile d'accès : c'est une réaction chimique simple, pratiquée sans problème par l'atelier pilote. La synthèse ex-acétylène, elle, n'est pas connue ; on est d'ailleurs peu familiarisé avec ce type de réaction en phase

³ Le passage de la formule suspension à la formule émulsion apparaît curieusement comme un retour aux sources. Au début de ses études, Wacker avait suivi la voie de l'I.G. Farben, en émulsion. La recherche d'agents émulsifiant à amener le Docteur Berg à s'intéresser aux alcools polyvinyliques et a conduit ce dernier à mettre au point une formule entièrement nouvelle, en suspension.

gazeuse. Sa pratique exigera donc une mise au point, *a priori* plus longue, et plus délicate. Pour l'heure, c'est une voie médiane qui est retenue pour la fabrication: mise en œuvre, dans un premier temps, de la saponification du dichloréthane et, parallèlement, étude de la synthèse ex-acétylène au laboratoire et à l'atelier pilote⁴.

Dès le début de l'année 1941, 2 tranches de fabrication sont prévues dans les projets d'implantation à l'usine de Roussillon ; l'une dite "à l'acide" (ex-acétylène), l'autre dite alcaline (ex-dichloréthane). Mais, l'étude, au niveau pilote, se heurte à des difficultés. Elle est abandonnée et reprise, semble-t-il, plusieurs fois. En 1944, un pilote de 6 kg/heure fonctionne durant 274 heures sur catalyseur au sel de mercure. En 1945, le rapport annuel des usines signale des études de catalyseurs (sels de mercure déposés sur charbon imprégné de 30% de chlorure de baryum). Dans le projet de fabrication de Rhodopas fin de 5 tonnes/jour, on prévoit toujours, pour compléter une production insuffisante, de monter une tranche de fabrication ex-acétylène.

La production de chlorure de vinyle est assurée par une installation de 34 tonnes/mois, à Saint-Fons, puis de 75 tonnes/mois à Roussillon (démarrage en avril 1943), selon le même procédé: saponification du dichloréthane par la soude en milieu eau/méthanol (qui est toujours le procédé d'origine). Le dichloréthane est fabriqué à Roussillon par chloration de l'éthanol. Aucun autre investissement ne sera réalisé ; l'étude du procédé ex-acétylène est abandonnée. Dès 1945, pour assurer la demande croissante de polymère, on a recours à des achats à l'extérieur de la société : quelques tonnes à l'usine voisine de Saint-Gobain, un peu plus à Chlorberag (Rheinfelden), en Allemagne. Les années suivantes c'est 30 à 40% de la consommation qui est assurée, essentiellement par Chlorberag ; la production interne est alors de 3500 kg/jour de monomère bidistillé sur deux appareils (1947). Mais, la fabrication à partir du dichloréthane affecte gravement la rentabilité. En 1949, la production est arrêtée définitivement dans le courant de l'année : l'approvisionnement est assuré avec Pechiney (usine de Saint-Auban), par contrat, et Chlorberag pour l'unité de Roussillon, Saint-Gobain pour l'unité de Saint-Fons (qui, à cette époque, ne joue plus que le rôle d'atelier pilote de polymérisation).

Reste à expliquer l'arrêt définitif de la fabrication du monomère, remise, en partie, aux bons soins d'un concurrent (AFC-Pechiney principalement) reconnu comme un concurrent "agressif", à propos d'un produit en plein développement :

- La capacité technique et technologique de Rhône-Poulenc n'apparaît pas devoir être mise en cause. D'ailleurs s'il en avait été ainsi, l'accès, après 1945, aux documents allemands lui aurait donné les éléments nécessaires à la construction d'un atelier identique à ceux de I.G.Farben ou de Wacker. Il semble bien que là, comme ailleurs, la S.U.C.R.P. ait considéré que ce type de fabrication sortait de son métier, un métier surtout axé sur la chimie fine, handicapée de plus qu'elle était par l'absence d'amont (carbure de calcium pour l'acétylène, source d'acide chlorhydrique), conséquence de choix antérieurs.

- La Société avait-elle déjà en tête l'idée de participation à un consortium de producteurs de chlorure de vinyle monomère ou bien a-t-elle saisi une opportunité qu'elle n'avait pas prévue en 1949 ? En 1955, la S.U.C.R.P. s'associe avec Ugine, Progil, Saint-Gobain pour créer la Société Dauphinoise de Fabrications Chimiques (DAUFAC) et construire un atelier de synthèse ex-acétylène à Jarrie (Isère). A partir de mars 1958 l'usine de Roussillon est alimentée par la DAUFAC. La Société Rhône-Poulenc cesse définitivement sa production de chlorure de vinyle monomère.

⁴ Le dichloréthane est un sous produit de la fabrication du sulfol que Saint-Fons synthétise pour le Service des Poudres, en 1940. On peut lire dans une note du 9 janvier 1940: "Etant donné que nous disposerons vraisemblablement d'au moins 10 tonnes de dichloréthane par mois, nous aurions la possibilité de produire autant de chlorure de vinyle (300 kg par jour) que dans l'installation primitivement prévue pour la fabrication au départ d'acétylène. Nous pourrions donc débiter par ce procédé à partir de dichloréthane, ce qui nous permettrait de fabriquer normalement le chlorure de vinyle nécessaire, et de mettre au point le procédé synthétique sans être gêné par les nécessités de la production"

Clients et concurrents

Les problèmes de clientèle sont assez limités. Même si la qualité n'est pas excellente, ni très constante, la pénurie latente durant les années de guerre et d'après-guerre, où tous les matériaux et matières premières sont contingentés, obligent les clients à une certaine retenue dans leurs éventuelles réclamations. Les clients, ce sont les industries du caoutchouc, de la construction, électrique, du cuir, du textile, du papier. On fournit l'ensemble des caoutchoutiers-câbliers qui, faut-il le préciser, emploient le PVC, de la S.U.C.R.P. et de Saint-Gobain, à défaut d'un caoutchouc qu'ils ne peuvent plus se procurer.

Les soucis portent peut-être davantage sur le développement d'une concurrence qui agace et se manifeste très tôt. Début 1941, on a l'occasion d'examiner des échantillons de PVC provenant de Saint-Gobain dont la production est bien supérieure en tonnage (Gobanyl), de Pechiney qui n'en est qu'au stade pilote mais en parle beaucoup (Afcovyl) et de Progil-RVA (Plastogyl), pour ne citer que les sociétés exerçant leurs activités dans la zone sud, non occupée par les Allemands, car, pour la zone nord, on suspecte, à tort ou à raison, d'autres sociétés: Kuhlmann (Résofyl) dont on entend parler depuis plusieurs années, Bozel, HGD (Huiles, Goudrons et Dérivés). Pour l'instant, seule, mais ambitieuse, la société voisine de Saint-Gobain est un réel concurrent avec son polymère fabriqué "en masse".

Malgré la guerre, le contrat avec Wacker semble avoir été honoré : les relations ont été maintenues. La fréquence des rencontres n'est pas connue, mais quelques comptes-rendus témoignent que les sociétés se tenaient informées. Rencontres à Zurich (septembre 1941), à Munich (août 1941), à Burghausen (février 1943). On apprend ainsi que Wacker utilise toujours (1943) le même procédé de polymérisation en suspension (durée 40 à 50 heures, taux de transformation de 35 à 40%). Leur capacité de production se développe "fortement" : outre leurs deux autoclaves de 2.500 litres, ils ont monté 3 réacteurs de 10.000 litres. Leur capacité est de 20 à 30 tonnes/mois, avec l'ambition d'arriver à 200 tonnes/mois (objectif qui semble-t-il sera atteint, voire dépassé, trois ans plus tard (1946)). Il est vrai que la situation est assez exceptionnelle comme en témoigne ce compte-rendu qui n'appelle aucun commentaire (août 1941) :

"De toutes les applications, une seule semble intéresser vivement les Munichois : c'est le cuir pour semelles. On a obtenu ici des résultats tout à fait surprenants. Hess (Directeur chez Wacker, ndlr) ne se rappelle pas du détail de la formule, mais il dit qu'il s'agit d'un travail sur calandre du polychlorure de vinyle avec des plastifiants, surtout des palatinols et des déchets de cuir, tout simplement additionnés d'une certaine charge et d'un peu de charbon ou de poudre de bois. Hess est vraiment emballé par cette application, il y est revenu plusieurs fois pendant la conversation. Il paraît qu'on a fait en Allemagne des essais sur une grande échelle avec des prisonniers auxquels on a fait exécuter de longues marches (sic !). Ces essais ont prouvé que les semelles au polychlorure de vinyle étaient incomparablement supérieures aux semelles avec l'émulsion acétate de vinyle et déchets de cuir. La résistance dépasse de 20% celle du caoutchouc naturel ; ici la supériorité (du Vinnol) sur l'Igelit (de l'I.G. Farben) est très nette, ce dernier produit n'atteint pas la résistance du cuir naturel. On estime qu'il y a un très grand débouché qui restera, au moins partiellement, après les événements."

Le rédacteur ajoute : "J'ai cru comprendre que Hess avait une très grande demande pour l'armée".

Mais on a également l'occasion de visiter les laboratoires d'application de l'I.G.Farben (1943) où l'on recueille des informations intéressantes sur tous les polymères étudiés par cette société. On y apprend, à propos du PVC, que la production est actuellement "considérable" : 2.000 tonnes/mois, répartie en plusieurs qualités, chacune d'elles adaptée à un emploi déterminé :

| | | |
|--------|---|--|
| Igelit | G | pour l'industrie du caoutchouc |
| " | E | pour l'industrie électrique |
| " | F | pour la fabrication de feuilles |
| " | S | polymérisat mixte destiné au moulage par injection |

" BH polymérisat de haute viscosité
et dont certaines (de "qualité inférieure" selon le point de vue du Dr Hess) sont fabriquées en émulsion, en continu.

Outre ces homopolymères, l'I.G. Farben fabrique des copolymères avec les esters acryliques : Astralon, Mipolan.

A travers ces visites les responsables de la S.U.C.R.P. prennent ainsi connaissance de la politique de développement diversifiée de l'I.G. Farben et bénéficient d'une ouverture extérieure utile, si limitée soit-elle, que d'autres sociétés françaises n'ont pas, à un moment où les informations scientifiques et techniques sont rares.

Période 1945-1968

Homopolymère

Les producteurs de polychlorure de vinyle ayant bénéficié, à cause de la guerre, de la pénurie de caoutchouc, appréhendaient quelque peu le retour à une situation normale. A la S.U.C.R.P. on constate, d'après l'exercice 1946, qu "*un point est acquis: les caoutchoutiers qui auraient pu se contenter de revenir au caoutchouc, conservent un département vinylique et les plus gros d'entre eux tels Kléber Colombes, Pennel et Flippo, Lacollonge, scindent leur fabrication en deux et montent des affaires et des usines distinctes pour travailler le plastique*".

Pour la S.U.C.R.P. cette constatation est évidemment importante. La société dispose d'une formule de polymérisation et d'un outil de production. Elle commercialise sous une seule dénomination : le Rhodopas X, principalement de viscosité moyenne. C'est pratiquement le seul producteur français disposant d'une production industrielle de PVC polymérisé en émulsion.

Cependant la S.U.C.R.P. va devoir diversifier sa gamme à l'instar des fabricants allemands. Les nouvelles qualités se distinguent par la masse molaire (donc la température de polymérisation) et, accessoirement par les conditions et le mode de coagulation. Apparaissent ainsi trois qualités de base :

Rhodopas XB (basse viscosité)

" X (ou XM) qualité standard (moyenne viscosité)

" XH (haute viscosité)

Les nouvelles qualités XB et XH sont destinées principalement à deux nouvelles applications qui commencent à prendre de l'importance. La qualité XB est utilisée pour la fabrication de poudres à mouler mais surtout pour le textile, la qualité XH pour les PVC destinés aux applications pâtes. Depuis 1941, Rhodiaceta étudie le filage du polychlorure de vinyle. Le problème est difficile. Les Allemands n'y sont pas arrivés, faute de disposer d'un solvant adapté. Ils ont contourné le problème en travaillant sur du PVC chloré qui, lui, est soluble dans les solutions acétoniques; mais les propriétés du fil sont assez limitées. Au laboratoire de Rhodiaceta, à Vaise, on découvre un moyen de "dissoudre" le PVC, en utilisant un mélange sulfure de carbone-acétone. Un procédé de filage, par voie sèche, est mis au point discrètement pendant la guerre c'est le Rhofil, nom de baptême temporaire, auquel lui sera substitué celui de Rhovyl, en 1948. Le Rhofil possède d'indéniables qualités (inflammabilité, résistance chimique, insensibilité à l'eau) qui le destine à des applications intéressantes, d'abord dans le domaine technique, plus tard dans l'habillement. En 1946, on produit 5 tonnes/mois destinées au filage, à Vaise. En juillet 1948, est fondée une société indépendante, la Société Rhovyl, en partenariat avec Saint-Gobain, autre producteur de PVC. Le siège est à Lyon, l'usine à Tronville en Barois.⁵

A partir de 1945, le laboratoire étudie la fabrication de "pâtes" dont on a connaissance depuis plusieurs années. Ce sont les produits commercialisés en Allemagne par l'I.G. Farben, à partir de 1938,

⁵ Voir chapitre Rhovyl

sous le nom de "Pâtes M". Elles seront désignées "Pâtes X" à la S.U.C.R. P. Il s'agit de mélanges de Rhodopas (H de préférence) et de quantités équivalentes de plastifiants, par exemple le tricrésylphosphate, en présence de diluant (essence de térébenthine, lactate d'éthyle, acétate d'amyle). Le mélange est préparé dans un malaxeur; la pâte obtenue, filtrée sur tamis, coulée en jarre de 10 kg ou dans des fûts de 200 kg, est vendue en l'état. Le moulage à chaud de cette pâte par le client-transformateur, conduit à une masse souple, translucide. Les principales applications sont l'enduction à la racle, le moulage de jouets, etc... Ce type de produit est particulièrement intéressant pour la S.U.C.R.P., un des rares producteurs français d'esters lourds, notamment le tricrésylphosphate, utilisables comme plastifiants du PVCⁱⁱ.

Diversifiée au niveau de la nature du plastifiant, du rapport plastifiant/résine, de la nature et du taux de l'additif de gonflement, adaptée aux demandes de chaque client, la production de Pâte X croît assez rapidement. La production démarre en 1945 à Saint-Fons. La S.U.C.R. P. est alors le seul producteur français de pâte. Elle va le rester quelques années et profiter de ventes "*fort rémunératrices*" et porter la Société au premier rang des producteurs français de PVC pour l'année 1950. Le tonnage produit atteint un maximum en 1952 (1.300 tonnes, avec 4 malaxeurs en fonctionnement). En 1954, la fabrication est transférée à Roussillon où très rapidement la production décroît et se maintient, à partir de 1956, à des niveaux assez faibles (150 à 200 tonnes/an), soutenue seulement par quelques petits transformateurs non encore intégrés (poupées Bella, en particulier). La production est arrêtée définitivement en 1969.

Dès le début de l'étude, en 1944, le Laboratoire d'Application de l'usine de Saint-Fons avait pris en charge l'étude et le développement des pâtes X, la fabrication étant assurée successivement par les deux usines. Des travaux sont réalisés en collaboration avec l'usine de Roussillon portant sur la diversification des produits, la composition, l'incorporation directe de plastifiant au latex, avant coagulation. Toutefois personne ne remet en cause les conditions de synthèse du polymère lui-même (système persulfate/stéarate de soude). Or, le marché évolue. Les pâtes sont des produits très rentables, qui attirent donc la convoitise, notamment des clients. Le client transformateur s'intègre: il achète directement la résine en recherchant la qualité de polymère la plus apte à satisfaire ses propres conditions de transformation, au meilleur prix, et "*met en pâte*" lui-même. A l'étranger, la société B.F.Goodrich, qui fait prime sur le marché, propose une résine pour plastisol qui, sans adjonction d'agent auxiliaire, conduit à des pâtes présentant des comportements rhéologiques bien adaptés aux conditions d'application. En France, les concurrents suivent ce mouvement: on a cité Pechiney, le premier en date à proposer une résine pour plastisol, puis Kuhlmann et Saint-Gobain qui démarrent un atelier de polymère en émulsion, respectivement à Brignoux (1948) et Montluçon (1950). Il est fondamental pour la S.U.C.R.P. de suivre le mouvement et de pouvoir inscrire à sa carte commerciale une résine spécifique "*pour pâte*".

Les travaux menés au laboratoire permettent de reconnaître l'importance des conditions de traitement du polymère: séchage, broyage et tamisage de la poudre (1949-1950), puis de la fabrication du polymère : conditions de polymérisation, nature de l'émulsifiant, rôle de la présence d'une "semence" (ou "pied" de polymérisation) en début de polymérisation. Ces études conduisent à une formule, le Rhodopas XHP (P pour pâte) avec une paraffine sulfonate de soude (Ekazol) comme émulsifiant, l'eau oxygénée comme amorceur, et, pour certaines qualités, un ensemencement, technique qui permet de mieux maîtriser la granulométrie. Le latex obtenu est séché par atomisation dans un appareil Nubiosa et traité sur broyeur Condux. Pratiquement, cette formule sera déclinée en deux variantes: XHP-C formule "visqueuse", sans semence, XHP-F, "fluide", polymérisée sur pied de cuve. D'autres formules voient le jour en 1961, avec comme émulsifiant un dodecylbenzène sulfonate de soude (Sinnopon pour le XHP-D qui, en outre, est stabilisé par l'urée en milieu basique), et le myristate de soude (XHP-M). Parallèlement, l'équipement initial de l'atelier de Roussillon (2 réacteurs de 7,5 m³) est doublé puis complété par 5 autoclaves de 12 m³ (1951-1956), un autoclave de 25 m³ (1963).

Face à la concurrence, le Rhodopas XHP tient une place honorable dans l'enduction, mais reste inférieur notamment aux produits de Solvic en moulage). Pendant plusieurs années, c'est lui qui assure

l'essentiel de la production de PVC de la S.U.C.R.P. Entre 1954 et 1956, le marché des qualités X et XH s'effondre, notamment avec la chute du marché des Pâtes X, mais aussi pour des questions de qualité. Ne subsistent que deux produits principaux, le Rhodopas XHP et le Rhodopas XB qui s'adressent uniquement à deux applications : l'enduction et le textile (fourniture pour l'usine Rhovyl de Tronville-en-Barrois).

En 1956, les ventes de polychlorure de vinyle homopolymère de la S.U.C.R.P. se répartissent ainsi, toutes qualités confondues :

46% aux enducteurs (Maréchal, Cordoual, Incrusta) avec le XHP,

24% à Rhovyl, avec le XB,

soit 70% sur deux marchés. Les autres clients sont des boudineurs, quelques calandriers et mouleurs de mousse. Il n'y a plus de câbliers.

Cette concentration sur ces deux marchés s'aggrave les années suivantes : de 70 % on passe à 81% en 1957, 84% en 1958 et 1959. Corrélativement la part des ventes de PVC au niveau national est tombée à 8 %. Le service commercial s'alarme dans son bilan de l'année 1956 :

" Pour le PVC, au lieu de citer les clients perdus en Rhodopas X, au profit de nos concurrents Pechiney ou Solvic, il est beaucoup plus simple de signaler les rares clients qui nous sont restés fidèles ou qui nous passent encore de petites commandesde consolation.(..)

Le Rhodopas X, de qualité périmée, meurt lentement mais sûrement,

Le Rhodopas XTR, pour tubes rigides, n'intéresse qu'un nombre limité d'extrudeurs, ne présente pas d'avantages sur les produits déjà sur le marché,

Le Rhodopas XHP a gardé la faveur de la clientèle faisant de l'enduction simili-cuir, et nous avons une bonne réputation ainsi qu'une position prépondérante dans ce genre d'applications.

En application nous sommes restés à peu près au même point que l'an dernier, c'est à dire qu'en extrusion de tubes, profilés, calandrage, ce sont surtout Pechiney et Solvic qui livrent les PVC les plus appropriés, donnant suivant le cas, transparence, brillant, propriétés diélectriques."

Le commentaire de l'année suivante, n'est pas plus encourageant. *"A part le PVC pour enduction dont nous espérons vendre 280 tonnes/mois et le chlorure pour Rhovyl (1/3 des besoins de l'usine de Tronville) nous n'avons pour ainsi dire pas notre place chez les calandriers, les câbliers, pour une question de qualité"*

C'est une situation dont la fragilité devient insupportable en 1960, lorsque Rhovyl abandonne ses enlèvements de Rhodopas XB dont la qualité ne la satisfait plus. Heureusement, comme on le verra plus loin, la relève est assurée par une nouvelle qualité suspension. Mais les ratios précédents, mis à part l'accident de 1960, n'en sortent pas améliorés. En 1961 et 1962, c'est 89 % des ventes qui sont partagées entre l'enduction et le textile. C'est dire que la part de la S.U.C.R.P., dans le marché du PVC, se rétrécit dramatiquement et les tentatives de prendre place dans le marché de l'extrusion de tube avec le XTR (formule stéarate/persulfate atomisé) et le Rhodopas XPV (formule dodécylsulfonate/persulfate, atomisé) ne sont pas concluantes.

Au fil des années, les qualités émulsion XHP et XHP-D, elles-mêmes, voient leur marché se rétrécir. Les meilleurs clients, comme la Manufacture des Feutres de Mousson (Anciens Etablissements Sommer) passent à la concurrence. A partir de 1965, les ventes baissent dans un marché en croissance.

Le 6 juin 1967, un accord est signé avec la Société Pechiney-Saint-Gobain et la S.U.C.R.P. La nouvelle communauté d'intérêt gère, entre autres, la production et la commercialisation du PVC. Dans le nécessaire reclassement des qualités qui s'ensuivra aucune formule homopolymère de la S.U.C.R.P. ne survivra: les émulsions coagulées sont arrêtées en 1969 (Pechiney-Saint-Gobain y avait procédé deux ans plus tôt), les qualités atomisées en 1970, ces dernières étant remplacées par les qualités microsuspension mises au point à Pechiney-Saint-Gobain (Lucovyl, principalement Lucovyl PB1302).

L'équipement industriel de l'usine de Roussillon. Evolution

On a précisé que les 4 premiers autoclaves installés en 1940 et 1941 étaient identiques à ceux de Wacker (2.200 litres).

En 1943, l'équipement est constitué par 4 autoclaves de 7,5 m³. Il est complété en 1951-1952 par 3 réacteurs de 12 m³, l'installation d'un séchoir atomiseur Nubilosa, puis de 2 réacteurs de 12 m³ supplémentaires et d'un deuxième séchoir atomiseur Nubilosa

En 1963, est installé un autoclave de 25 m³ en complément des 5 autoclaves de 12 m³. Les réacteurs de 7,5 m³. On installe un troisième et un quatrième séchoir atomiseur Nubilosa

En 1970, l'équipement est constitué de 3 autoclaves de 25 m³

Copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle (AX)

Avec la formule d'homopolymérisation du chlorure de vinyle, Wacker avait aussi cédé une formule de copolymérisation avec l'acétate de vinyle (proportion chlorure de vinyle/acétate de vinyle 85-15, Mischpolymerisat H40). La copolymérisation apporte la solubilité dans de nombreux solvants organiques. A la différence de composition près, la formule est la même et les modes opératoires identiques à ceux du polychlorure de vinyle. Ces chloroacétates sont prénommés Rhodopas AX.

Le procédé Wacker est évidemment en suspension. La formule est la suivante:

| | |
|-------------------------------|---------|
| - Chlorure de vinyle monomère | 552 kg |
| - Acétate de vinyle monomère | 368 kg |
| - Eau | 850 kg |
| - Solution de Polyviol à 10% | 20 kg |
| - Peroxyde de benzoyle | 0,5 kg |
| Température | 40-42°C |

Les premières études de laboratoire débutent seulement en janvier 1941, avec deux objectifs:

- améliorer le procédé Wacker dont la productivité est très faible (la durée de chauffage est de 5 jours),
 - préparer des produits du type Vinyon de l'Union Carbide susceptibles d'être filés.
- C'est, en effet, le textile qui justifie ces premiers essais, à la demande expresse du directeur de Rhodiaceta.

Des copolymères sont donc préparés selon les diverses techniques: suspension selon le procédé Wacker, procédé "grains fins", en émulsion, de Rhône-Poulenc, soit enfin en solution. Mais il s'avère, à l'expérience, que ces copolymères n'intéressent guère la Société Rhodiaceta pour la fabrication de fibres. Les essais, abandonnés, sont cependant repris deux ans plus tard avec comme objectif de préparer des résines pour vernis aptes à donner des collodions clairs avec les solvants usuels. On travaille sur la formule émulsion suivante qui, pratiquement, ne commence à être exploitée, très modestement, à l'usine de Saint-Fons, qu'à partir de novembre 1943:

- Composition CVM/AVM : 85/15
- Emulsifiant : stéarate de soude
- Amorceur : persulfate de potassium
- Concentration du latex : environ 25%
- Température : 72°C
- Durée : 8 heures

"On s'est arrêté à cette formule parce que, dans ces copolymères, plus la proportion de chlorure est élevée, plus la résistance à la chaleur, aux agents chimiques, à l'humidité, est grande".

La composition des produits concurrents, en l'occurrence les Vinylites de Carbide and Carbon, apporte aussi des renseignements précieux. Le développement commercial concerne les applications vernis et apprêts. Les clients sont Keller-Dorian (vernissage papier), Lautier, Blanchiment et Apprêts de Tarare... La progression des ventes est lente, peut être à cause d'infériorités par rapport à la concurrence dont les produits donnent des solutions plus limpides et plus fluides. Le remplacement du stéarate par l'Ekazol NH40 n'apporte pas d'amélioration décisive.

En 1953, la procédure de fabrication est modifiée, le chlorure de vinyle est introduit en continu dans le milieu réactionnel. La composition du copolymère étant plus homogène, la solubilité dans l'acétate d'éthyle devient excellente et les collodions plus limpides. Les ventes augmentent d'autant plus que le produit trouve un débouché dans le domaine du calandrage. La production est transférée progressivement à l'usine de Roussillon (démarrage en mars 1953 en réacteur de 12 m³ remplacé quelques mois plus tard par un appareil de 7,5 m³). Un autre copolymère de composition 90 (chlorure de vinyle)-10 (acétate de vinyle), contretypé de la vinylite VYNS, dont la température de travail est supérieure de 10°C, visant particulièrement les applications calandrage, est fabriqué uniquement à Saint-Fons. La formule est déclinée en une variante, AX 6030, émulsion concentrée à 60% par relargage à l'alginat, plastifiée au phtalate de butyle. Filmogène, elle est vendue en l'état.

Les Rhodopas AX sont employés dans l'industrie des peintures, vernis et pour l'enrobage des pigments pour PVC.

Une autre application des chloroacétates est en train de prendre une grande importance à cette époque, celle des disques phonographiques microsillons. Les chloroacétates de vinyle s'imposent comme une matière de choix pour le pressage des disques longue durée. Il y a une très forte demande des maisons de disques (Pathé-Marconi, Philips, Decca etc...) Les premiers contacts avec Decca sont encourageants: bonne fluidité à chaud, absence de grésillement, sonorité dans les aigus, stabilité à la chaleur. La matière étant livrée aux presseurs sous forme de plaquettes prêtes à être moulées, une composition spéciale est mise au point (Résine AX 96, Stéarate de Baryum 1,2, Ricinoléate de Baryum 2,8, noir FW1). Un équipement de production de 1.100 kg de plaquettes est installé. Malheureusement, le produit que propose Rhône-Poulenc, obtenu en émulsion, est techniquement mal placé, sans compter avec les problèmes de propreté. Le service commercial en fait le constat, sans émotion, dans son rapport de l'année 1956 : "*Dans les copolymères, les disques microsillons nous échappent complètement. Nous en avons pu nous en rendre compte avec les nombreux contacts que nous avons eus avec les cinq principaux fabricants de disques que ce débouché spécial n'était pas sans aléas, qualité, prix, et, tout compte fait, il en est peut être mieux ainsi*".

Les terpolymères

AXCM.

En 1952, la SUCRP importe des copolymères Chlorure de vinyle-Acétate de vinyle-Acide maléique commercialisés par la Carbide and Carbon sous le nom de Vinylite VMCH. Ils sont commercialisés sous forme de solution. Par rapport au Rhodopas AX, ces produits sont intéressants car ils présentent d'excellentes propriétés d'adhérence sur les surfaces métalliques, en particulier sur l'aluminium.

Depuis 1946, on avait entrepris de faire des essais sans toutefois dépasser le stade des essais pilote. Mais la question prend de l'importance quelques années plus tard: une fabrication personnelle est envisagée, basée sur le même protocole opératoire que le Rhodopas AX, c'est à dire la polymérisation en émulsion avec, comme différence, la nature de l'émulsifiant (Ekazol NH40 puis Aerosol OT-sulfosuccinate d'octyle sodium) et la température de polymérisation (70°C). Le latex est coagulé par un sel d'aluminium ou de calcium. La proportion initiale des monomères est la suivante:

| | |
|--------------------|-------|
| Chlorure de vinyle | 77,5% |
| Acétate de vinyle | 19,5% |
| Acide maléique | 3% |

La production démarre en 1953 à Saint-Fons. Elle est transférée à Roussillon en 1965. Le nom commercial est AXCM. La résine est destinée aux applications peintures, vernis, wash-primers. Par rapport aux produits concurrents, l'AXCM révèle deux points faibles: une solubilité insuffisante (trouble) et un thermoscellage moins bon. L'étude est reprise en laboratoire en 1961. Le mode de polymérisation en émulsion est remis en cause pour privilégier la polymérisation en solution qui évite la présence de restes d'émulsifiant. On utilise d'abord l'alcool méthylique avec comme amorceur le peroxyde de benzoyle, puis l'acétone avec l'isopropylpercarbonate comme amorceur. L'anhydride maléique (1,1% du total acétate de vinyle-chlorure de vinyle) est introduit par petites fractions dans le mélange en cours de polymérisation. Le polymère est précipité par addition d'eau. C'est l'AXCM1. Une version, l'AXBM2, de composition très légèrement différente et de masse molaire plus faible complète la gamme.

AXRH

Là aussi, on se réfère aux produits concurrents de la gamme des Vinylites, plus particulièrement au VAGH. Ce dernier est un terpolymère de chlorure de vinyle, acétate de vinyle, alcool vinylique. La synthèse d'un tel produit par copolymérisation est évidemment impossible puisque le monomère alcool vinylique n'existe pas. On doit donc passer par la désacétylation partielle d'un copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle et ceci sans provoquer une déhydrochloruration qui apporterait une coloration ou tout au moins une sensibilité thermique.

La préparation utilise le copolymère AX comme matière de base. La désacétylation est conduite dans le mélange azéotrope acétate de méthyle /méthanol, en présence d'éthylate de sodium. La solution est neutralisée par l'acide acétique. Les premiers essais industriels ont lieu en juillet 1960. La résine est commercialisée sous la dénomination AXRH. Les clients sont les fabricants de vernis (Duco, Pyrolac). La carrière du AXRH sera modeste. La production est arrêtée en 1971.

Il est remplacé vers 1973 par l'ACVX (liant pour laque au four, peintures à haut extrait sec, peintures et vernis sur bois), terpolymère de chlorure de vinyle, versatate de vinyle, acrylate de propylène glycol

Les polymères en suspension

Même s'il n'était pas totalement abandonné, le procédé en suspension de Wacker avait été supplanté, pour l'essentiel de la production, par le procédé en émulsion. Or, pour beaucoup d'applications, celles qui, justement, sont en fort développement dans les années 50, isolation électrique, feuilles rigides transparentes, résines pour calandrage, pressage de disques microsillons, etc..., les polymères fabriqués en suspension ont la préférence de la clientèle.

Pendant les années 1954 à 1956, le laboratoire essaye donc de reprendre et d'adapter la vieille formule Wacker pour l'améliorer, notamment en copolymère AX. Mais il est clair que ces résines ne peuvent rivaliser avec celles, plus récentes et plus élaborées, des concurrents. Les C108-C112 de Péchiney et les Solvic 235 et 238 de Solvay, commercialisés respectivement depuis 1952 et juin 1953, font prime sur le marché. L'impossibilité de satisfaire la clientèle avec ses qualités émulsion (médiocre stabilité thermique, coloration, mauvaise transparence) incite la Société à reprendre l'étude de la polymérisation en suspension, en 1954, avec comme objectif essentiel la mise au point de qualités permettant de satisfaire les calandriers mais aussi (et surtout) Rhovyl, devenu très critique vis à vis des fournitures de Rhône-Poulenc, au point de les réduire voire de les supprimer.

L'étude est confiée aux laboratoires de la Direction Scientifique (DSRCI). Pour quelles raisons? Depuis plus de 10 ans, cette Direction n'exerce plus aucune activité de polymérisation dans le domaine des vinyliques. Sa dernière contribution date de 1944 ; elle concernait alors le remplacement de l'acide stéarique, en situation de pénurie à cette époque, par des acides gras du suif, dans les formules à grains fins qu'elle venait de mettre au point. Depuis, toutes les recherches vinyliques (polymérisation et application) étaient assurées par le Laboratoire des Vinyliques, rattaché à l'usine de Saint-Fons. Cette nouvelle affectation du sujet résulte d'une décision de la Direction et de la volonté de redonner sa place à une recherche de base fort négligée. C'est donc une équipe nouvelle qui prend en charge cette étude. Elle la conduira jusqu'à son terme, c'est à dire au niveau pilote (750 litres) inclus,

tant pour l'aspect chimique (polymérisation proprement dite) que génie chimique (agitation, traitement du produit, essorage, séchage), sans contribution du Laboratoire des Vinyliques. Seules les opérations semi-industrielles sont évidemment prises en charge par l'atelier de fabrication avant passage en gros réacteur, à l'atelier industriel.

L'étude laboratoire est effectuée en réacteur de 1 litre, puis 20 litres, émaillés, et 16 litres en acier inoxydable. A ce niveau, la formule de base est constituée par le peroxyde de lauroyle comme amorceur (0,2-0,5%), le Rhodoviol HS100 comme colloïde protecteur (0,66%), de petites quantités d'un électrolyte (chlorure de sodium), et, éventuellement, d'un agent transfert de chaîne (tétrachlorure de carbone) (5%).

Plusieurs qualités (différant par la température de polymérisation, le taux de transformation, les taux d'amorceur et de colloïde, les conditions de dégazage) sont mises au point et leur fabrication extrapolée en réacteur de 750 litres, à partir de décembre 1956 et jusqu'en août 1957, à la cadence maximum d'un essai/semaine. Sont ainsi préparés des produits poreux acceptant des quantités importantes de plastifiants, tout en conservant un toucher sec (dry-blend) et thermiquement stables, ce qui était l'objectif initial, mais surtout des produits de basse viscosité qui s'avèrent intéressants pour Rhovyl (à l'égal des PVC concurrents qu'utilise Rhovyl, venant de Saint-Gobain, Pechiney ou Solvay). Des essais plus importants sont réalisés à l'atelier pilote de l'usine Saint-Fons C, en 5.500 litres. Pour l'année 1960, cet atelier C comptabilise une fabrication d'essai de 101 tonnes, et 34 tonnes pour janvier-février 1961, destinés à Rhovyl.

La fabrication des qualités suspension est confiée à la nouvelle usine alsacienne de Chalampé. Dès 1958, la Direction de la S.U.C.R.P. a décidé, au vu de l'effondrement des qualités en émulsion, chez Rhovyl, que la première tranche de fabrication en suspension serait destinée à produire des polymères exclusivement pour Rhovyl. Les premiers essais de fabrication ont lieu fin 1960 à Chalampé, en réacteur émaillé (X36S). Plusieurs qualités sont mises au point dont le X36SS (taux de transformation limité à 55-60%) bien adapté pour le textile.

Pour l'essentiel, ces qualités sont destinées à Rhovyl et à La Cellophane, autre filiale du Groupe (feuilles calandrées). Sur une production globale de PVC, toutes qualités confondues, de 12.540 tonnes, en 1963, 5.216 sont fabriqués en suspension, dont 4.708 tonnes sont vendues à la Société Rhovyl. La production sera arrêtée à Chalampé en 1971 après le regroupement des activités PVC de Pechiney-Saint-Gobain et Rhône-Poulenc.

ⁱ Références des archives de la société Rhône-Poulenc : Besançon 86 BE 41 C537-8, 86 BE 3436 C4677, 86BE50; 83 BE 11381 A8147; 83 BE 11388 A8170; 87 BE 5817; Roussillon 250-270-271-272-273-279; Centre de Recherches (Saint-Fons)

ⁱⁱ Chazal. Les pâtes à base de Polychlorure de vinyle. Journées Lyonnaises des Matières Plastiques 19 avril 1947