

ALAIS, FROGES et CAMARGUE (PECHINEY) - Saint-Auban	1
Polymérisation en masse	1
Polymérisation en émulsion	2
Le monomère	4
Les PVC solubles	5
PVC de basse masse molaire.....	5
Copolymères	5
Les Afcodur	5
PVC pour application plastisol (Afcoplast).	6
Le procédé de microsuspension	7
Applications des polymères émulsion et microsuspension	8
Evolution de la production industrielle jusqu'en 1980	8
Polymères en suspension	8
Homopolymères	8
Copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle	9
Equipement industriel de l'atelier suspension	10
Evolution de la production industrielle jusqu'en 1980	10
Copolymères chlorure de vinyle-chlorure de vinylidène.	10
<i>Source documentaire principale:</i>	11

ALAIS, FROGES et CAMARGUE (PECHINEY) - Saint-Auban

(Afcovyl, Lucovyl, Lacovyl)

Les recherches sur le polychlorure de vinyle débutent en 1937, dans le laboratoire de recherches chimiques situé au Bourget, dans la région parisienne. Le premier rapport d'étude est daté du 20 août 1937¹.

De quelles informations dispose-t-on à l'origine ? On sait que le PVC est proposé sur le marché en "*masse, plaque, tube, obtenus en malaxant à la calandre le polychlorure de vinyle avec un plastifiant convenable*" comme c'est le cas du Koroseal vendu aux Etats-Unis par Goodrich et de l'Igelit de l'I.G.Farben, "*soit sous forme de film non plastifié obtenu par évaporation à partir d'une solution (Vinifol), soit sous forme de vernis*". Les applications sont "*du type caoutchouc*".

La littérature technique, scientifique et les brevets sont connus; on a lu les publications de Staudinger. Les Câbleries de Bezons ont donné un échantillon de poudre d'un produit fabriqué par l'I.G. Farben. Pour le monomère, Salindres sait le fabriquer par déhydrochloruration du dichloréthane. Il est reçu, au Bourget, en tubes de verre scellés de 40 g environ.

Polymérisation en masse

La polymérisation est conduite également dans des tubes scellés de 20 à 100 cm³ et, au-delà de 40°C, dans un petit autoclave en acier inoxydable. L'amorceur utilisé est le peroxyde de benzoyle. Cette première série d'essais est effectuée en "masse", c'est à dire en l'absence d'eau. Le polymère est caractérisé par son "nombre micellaire" en rapport avec la masse molaire; les propriétés mécaniques sont mesurées sur la pellicule obtenue par évaporation du collodion.

Au niveau du laboratoire, les chercheurs concluent que, pour obtenir un produit de degré de polymérisation suffisamment élevé, incolore, pulvérulent, il faut polymériser 3 heures, à 50°C, en présence de 1% de peroxyde de benzoyle. Le taux de transformation est, alors, de l'ordre de 25%.

La poursuite systématique de l'étude menée maintenant en autoclave en acier, de 4,5 litres, porte sur l'amorceur (peroxyde de benzoyle, perborate de soude-anhydride acétique, eau oxygénée-urée), sur l'amélioration de la cinétique de la réaction par utilisation d'un condenseur, le traitement du polymère (par l'ammoniac gazeux) pour éliminer la coloration, la diminution des croûtes qui se forment sur la surface des parois (Pour l'éviter on dépose une pâte de dextrine blanche). Le monomère provient toujours de l'usine de Salindres, mais il est livré maintenant en cylindres de 3,9 kg

Les résultats obtenus fin 1938 permettent au Directeur des Recherches de conclure que les *"produits sont analogues aux concurrents"*. *"Le () mode opératoire est complètement au point et nous permet de produire par opération 700 à 800 g de polymère à l'aide d'un petit autoclave, réduction du modèle industriel. L'atelier semi-industriel est en cours de construction à Salindres"*.

Un essai industriel a lieu le 4 mars 1939 dans l'atelier de Salindres. C'est le premier d'une série intitulée *"Essais semi-industriels effectués sur les indications de M.Fréjaques¹"* L'autoclave, équipé d'un agitateur à ancre, permet de travailler sur 100 kg de monomère. Les essais sont conduits entre 36 et 50°C. La cinétique est maîtrisée par l'utilisation d'un condenseur. Du 4 mars au 17 août, 11 polymérisations sont effectuées. Les résultats ne sont pas engageants : taux de conversion inconstants et de toute façon faibles (de 0 à 15%), produit pollué par des morceaux cornés et colorés, détachage des croûtes des parois difficile (au marteau et au burin). La présence d'eau, d'alcool méthylique ou éthylique, de cyclohexanol, n'améliore pas les chosesⁱⁱ.

Le bilan est donc décevant. Après décembre 1939, on n'entend plus parler de nouvelle tentative de polymérisation en masse.

Polymérisation en émulsion

Parallèlement aux essais précédents, le laboratoire du Bourget s'est aussi intéressé, mais un peu plus tardivement (courant 1938), à la polymérisation en émulsion. Le premier problème qui se pose est celui de l'émulsifiant. Pour le choisir, les chercheurs s'appuient *soit sur la lecture des brevets, soit sur des considérations théoriques, soit enfin sur l'examen analytique* des produits allemands (Igelit PCV). Après avoir ainsi testé les sels biliaires, le fiel de bœuf et autre pancréatine officinale, le laboratoire retient une formule de base avec le système perborate de soude-anhydride acétique ou eau oxygénée comme amorceur et un alcool gras sulfoné ou l'Igepon T² comme émulsifiant. Dans ces conditions, il faut 24 heures à 50°C pour polymériser avec le perborate, 5 jours avec l'eau oxygénéeⁱⁱⁱ.

Les dispersions obtenues sont fines. Elles sont coagulées par chauffage à 100°C pour récupérer le polymère. Ce dernier est stabilisé au salicylate de baryum (suite à une étude interne sur la stabilisation du PVC).

Les essais sont repris par l'atelier pilote du Laboratoire Central de Salindres, à partir de mars 1940, après le transfert du laboratoire du Bourget à Saint-Auban. Dès mai 1939, Salindres avait déjà établi un projet semi-industriel centré sur un autoclave de 200 litres, muni d'une double enveloppe et équipé d'une vidange par le fond pour transférer le latex dans une cuve de coagulation en bois. Filtration par filtre presse à plateaux.

Salindres rencontre des difficultés pour obtenir une émulsion à la fois stable et fine, et plus, généralement, pour maîtriser le procédé. En particulier, les croûtes sont abondantes et fortement adhérentes aux parois *"ce qui est un obstacle à la réalisation industrielle"*, sans compter le problème de la qualité du monomère. Celle-ci est irrégulière et responsable, occasionnellement, de perturbations importantes. Aussi, la formule est-elle fortement remaniée au fil du temps. Les émulsifiants à base d'alcools gras sulfonés ou d'esters d'alcools gras sulfonés provenant des établissements Fournier à Marseille, sont retraités, spécialement pour les purifier. Comme amorceur, l'eau oxygénée est retenue. Dans ces conditions la polymérisation dure de 8 à 10 heures à 45°C. Le taux de solide est de 15% (mai 1942).

C'est la formule courante utilisée pendant ces années de guerre. Elle permet une petite exploitation plutôt artisanale (pratiquement, une seule qualité est fabriquée, tout comme Saint-Gobain, d'ailleurs avec son C1) dont la production est commercialisée. Ainsi garde-t-on le contact avec les utilisateurs qui, eux, sont les seuls *"susceptibles de nous donner un avis vraiment autorisé"*. Le nom de marque est Afcovyl. Il en est vendu 7 tonnes en 1941, 4,5 tonnes en 1942. En 1943, la production est de 8,5 tonnes. Les clients sont Colombes Goodrich, les Câbles de Lyon, les Tréfileries et Laminoirs du Havre, Hutchinson.

¹ Fréjaques est le Directeur des Recherches (ndlr)

² Amide oléique de la taurine

Les tonnages produits par AFC apparaissent insignifiants au regard des productions de Saint-Gobain et de Rhône-Poulenc. Rappelons que pour l'année 1943 la production de Saint-Gobain a été de 666 tonnes de PVC masse et celle de Rhône-Poulenc, 396 tonnes de PVC émulsion. Mais, malgré tout, ces échantillons permettent d'afficher une certaine présence sur le marché, présence également aux yeux du Comité de répartition, le COICH qui détermine les quotas de production et accorde les autorisations de construction d'atelier. Ainsi dispose-t-on d'une autorisation de production de 2 tonnes/mois et d'une autorisation pour construire un atelier de 30 tonnes/mois. Mais il reste clair que, durant cette période 1940-1944, Pechiney n'a pas voulu ou n'a pas pu pousser le développement du PVC.

Car il aurait fallu d'abord approfondir et améliorer la formule en usage. Après le toilettage de 1942, *"le problème pouvait donc paraître résolu et cependant il a dû être repris entièrement par le Laboratoire Central, car la solution adoptée en demi-grand, après des études de laboratoire insuffisantes laissaient beaucoup à désirer, aussi bien du point de vue du producteur que de l'utilisateur"*.

Du point de vue du producteur, la solution est imparfaite à cause des points suivants :

1- L'émulsion obtenue pendant la polymérisation est grossière. Une certaine quantité de polymère coagule sous forme de croûtes dures et tenaces sur les parois de l'agitateur de l'appareil. Elles sont extrêmement difficiles à enlever. Par la suite, les morceaux se décrochent et tombent dans l'émulsion qu'il faut filtrer, opération généralement très pénible à exécuter.

2- L'émulsifiant utilisé est un produit commercial dont la composition a fréquemment varié au cours des livraisons successives par suite, évidemment, de la pénurie actuelle des corps gras. Il en résulte de multiples déboires

3- L'irrégularité au niveau de la viscosité

Du point de vue de l'utilisateur, il est regrettable qu'on ne fournisse qu'une seule qualité de polychlorure de vinyle, alors qu'une palette de viscosité plus étendue pourrait permettre de mieux répondre aux problèmes de la clientèle. La coloration communiquée au produit par certains émulsifiants du genre NCL, déplaisante à l'œil, peut être un handicap majeur. Enfin la stabilité des produits à la chaleur est fort irrégulière et plutôt mauvaise.

En 1944, la situation est la suivante:

- Au niveau de la transformation, d'une façon générale, le polychlorure de vinyle s'est imposé chez le client. C'est le *"le thermoplastique le plus courant sur le marché et dont l'industrie fabrique le plus gros tonnage"*. Cette constatation, faite également par les autres producteurs, est importante car l'acceptation par les transformateurs n'était pas acquise *a priori*.

- Mais la qualité du produit de Pechiney est insuffisante face aux produits déjà installés sur le marché.

Une étude approfondie au laboratoire est entreprise avant le passage de la fabrication au stade industriel à l'usine de Saint-Auban, en 1944. Le résultat des recherches conduit à préconiser une formule mettant en oeuvre le persulfate de potassium comme amorceur (que la société doit fabriquer elle-même, car il n'existe pas dans le commerce) et le stéarate de soude comme émulsifiant, une formule extrêmement voisine de celle que Rhône-Poulenc exploite industriellement depuis quelques années^{iv}. Le polymère est récupéré du latex par coagulation et séchage. Dès mars 1945, plusieurs essais en réacteur de 1.000 litres, permettent de vérifier la validité du mode opératoire à l'échelle industrielle. A la fin de l'année, la production commence à démarrer, en autoclave de 1.000 litres, à l'usine de Saint-Auban³. C'est la formule qui va assurer l'entrée de Pechiney dans le groupe des fabricants de matières plastiques. Elle restera à la carte commerciale, à quelques modifications près,

³ Jouven (qui deviendra Directeur de la Division Chimie de Pechiney) raconte qu'à son arrivée à Saint-Auban, comme ingénieur, début 1943, l'atelier de polychlorure de vinyle était construit et prévu pour une production de 1 tonne/jour, mais ne fonctionnait pas. Il a démarré seulement fin 1945, mais le prix du chauffage dépassait le prix des matières premières. "Je n'ai eu qu'une idée : faire grandir le plus rapidement que possible, la production (Entretien décembre 1995)

jusqu'en 1967. Au départ, deux qualités sont proposées : les Afcovyl C12 (K-wert 12) et C8 (K-wert 8), obtenus respectivement à 40°C et 57°C

Le développement est accompagné de problèmes de fabrication (où le monomère tient sa part) et de qualité. En même temps, des recherches importantes sont menées afin de répondre aux demandes commerciales pour des qualités adaptées à des marchés spécifiques

- résines solubles de bas poids moléculaire.
- résines pour aux applications "pâtes"
- résines destinées à l'obtention de produits rigides, sans plastifiant..
- études de copolymérisation.

Il faut y ajouter des recherches également sur le procédé, notamment les tentatives pour la mise au point d'un procédé de polymérisation en continu, à partir de novembre 1946, qui ne s'est pas développé faute de présenter les qualités des produits discontinus.

Après le démarrage de l'atelier de Saint-Auban, Pechiney prend sa place lentement dans le concert des sociétés françaises productrices de PVC. Si l'on se rapporte aux productions de PVC émulsions pour la décade des années 1950, émanant des producteurs nationaux (donc à l'exclusion de Solvay), c'est à dire Rhône-Poulenc, Saint-Gobain avec son atelier de Montluçon (démarré en 1949), Kuhlmann, plus tard avec son atelier de Brignoux (démarrage très modeste à partir de 1950), les Afcovyls C12 et C8 occupent une place honorable.

Au niveau de l'installation industrielle, l'atelier de Saint-Auban est équipé, à l'origine, d'un autoclave de 1.000 litres ; il est complété par un autre de 3.800 l. en 1947, en acier inoxydable, puis de 8.000 l. L'émulsion coagulée est séchée dans un appareil Comessa, à plateaux tournant.

Le monomère

Le monomère, dès l'origine, est fabriqué à Salindres qui fournit Le Bourget, le transfert étant effectué en tubes scellés puis en bouteilles métalliques de 4,5 kg.

La méthode de synthèse choisie est la déshydrochloruration du dichloréthane par la potasse parce qu'elle présente "*l'avantage d'être d'une réalisation simple, peu coûteuse*"^v. Sa réalisation rapide doit permettre "*de prendre place le plus tôt possible sur les marchés*". De plus, le dichloréthane est un produit facilement accessible. Le procédé, libre d'exploitation, consiste à traiter le dichloréthane par la soude en milieu alcoolique. Le dichloréthane est produit par l'usine de Salins de Giraud, où il est fabriqué par chloration de l'éthylène obtenu lui-même par déshydratation de l'alcool éthylique. Sont également effectués, toujours à Salins de Giraud, des essais de chloration des gaz éthyléniques de cokerie (la difficulté principale réside dans la purification du dichloréthane), ainsi qu'à l'usine Finalens de Douvrain, car on envisage de monter un atelier de préparation avec Finalens et H.G.D. si les données économiques sont favorables. Mais le laboratoire de Salindres étudie aussi la fixation d'acide chlorhydrique sur l'acétylène^{vi}

Lors du démarrage de la fabrication de polymère, à Saint-Auban, c'est toujours le même procédé qui est utilisé. Mais la voie la plus économique serait la synthèse directe par réaction de l'acétylène et de l'acide chlorhydrique, d'autant plus qu'il s'agit là de matières premières de la Compagnie et que l'on dispose, à Saint-Auban, d'acide chlorhydrique de récupération en quantités excédentaires. Pendant la période 1940-1945, le procédé de préparation de "*chlorure de vinyle synthétique*" est étudié au laboratoire et à l'atelier pilote, mais sans acharnement.

Avec la perspective du démarrage industriel de la fabrication du polymère, la nécessité de passer à ce nouveau monomère s'impose. D'une part l'exploitation de la voie dichloréthane est "*ruineuse*", d'autre part le monomère obtenu inconstant. Toutefois, après 1945-1946, la société peut faire appel, comme d'ailleurs Rhône-Poulenc et Saint-Gobain, à une source étrangère de monomère, à bon marché, avec la production de l'usine Chlorberag de Rheinfelden, appartenant antérieurement à l'I.G. Farben, mise sous séquestre par les alliés après la guerre, dont la capacité de production est très importante.

L'unité de chlorure de vinyle "synthétique" démarre, à Saint-Auban en 1947 sur la base des études du laboratoire de Salindres. Le réacteur est composé de trois faisceaux tubulaires verticaux, chacun étant constitué de 235 tubes de 33 mm de diamètre et 3 mètres de long. Le catalyseur est du charbon actif imprégné de 8 à 10% de chlorure mercurique. Avec ces trois faisceaux, la capacité de production est de 1,5 tonnes/jour. L'acétylène est obtenu par action de l'eau sur le carbure de calcium provenant des usines des Alpes. Au début, l'acide chlorhydrique est un acide "résiduaire" provenant de la chloration de la naphthaline (fabrication d'Afcoline) ou de la fabrication de l'acide monochloracétique. Ensuite, la production augmentant, il est fait appel à l'acide de synthèse obtenu par réaction directe (hydrogène + chlore).

La Compagnie développe fortement sa production de monomère et prend une position de vendeur au niveau national. Rhône-Poulenc qui a décidé de ne pas monter d'installation personnelle de synthèse directe et qui, pour des raisons économiques, abandonne son procédé ex-dichloréthane, signe un contrat de fourniture pour 9 ans à partir du 1er avril 1949, sur la base de livraisons de 100 tonnes/mois. Pechiney fournit également épisodiquement Saint-Gobain, surtout à partir de 1953, lorsque la société Chlorberag est reprise par la société Dynamit AG.

L'acétylène est obtenu à partir de carbure de calcium transporté par bidon depuis les usines des Alpes. A partir de 1950, au vu du développement du PVC, l'usine s'équipe d'un four à carbure. Trois ans plus tard, un nouveau four est inauguré: c'est le plus important d'Europe. En 1963, un troisième est installé et entre en production.

Les PVC solubles

PVC de basse masse molaire

Vers les années 1947-1948, les laboratoires recherchent le moyen de fabriquer un type de PVC plus soluble dans les solvants courants, susceptible d'être utilisé dans les formules pour vernis. L'addition de trichloréthylène, jouant le rôle de limiteur de chaîne, à la polymérisation, conduit à des polymères de basses masses molaires, plus solubles. Une petite production est développée sous le nom de CT3.

Copolymères

La société met au point une formule de produits solubles voisins de ceux de la société américaine Bakelite. Ils sont commercialisés sous le nom de P3

Les Afcodur

Le Laboratoire du Caoutchouc de Salindres étudie et met au point une composition permettant le moulage de tubes, de plaques, de pièces industrielles diverses pour la fabrication, par exemple, d'éléments de chaudronnerie, sous forme de matériaux rigides. Il s'agit d'un mélange de trois qualités de PVC de masses molaires différentes représentées par le C12 (K-wert 12), 15%, le C8 (K-wert 8), 80%, C5 (K-wert 5), 5%, avec une petite quantité de cire (cérésine). Le C5 est obtenu par polymérisation du monomère en présence de perchloréthylène, à 65°C. Les 3 poudres sont mélangées et moulées, sans adjonction de plastifiant. Sous le nom d'Afcodur sont commercialisées des produits semi-finis, feuilles, plaques, tubes. Le laboratoire essayera vainement de mettre au point un produit équivalent directement, sans passer par le mélange de poudre (Afcovyl D (direct)). L'Afcodur est le concurrent du Lucoflex de Saint-Gobain

En 1949, Pechiney crée une association en participation avec Penarroya pour exploiter un atelier de demi-produits en Afcodur. L'atelier est situé à Noyelle-Godault dans l'usine Penarroya. Pour la fabrication des plaques en Afcodur, on s'assure des services de la société Lacollonge. La première campagne industrielle d'Afcodur débute en 1950. La capacité de production est de 40 tonnes/mois en 1954

PVC pour application plastisol (Afcoplast).

On appelle "plastisol" un mélange d'une résine de polychlorure de vinyle et d'un plastifiant "donnant une pâte qui ne décante pas mais reste assez fluide pour supporter l'adjonction de pigments minéraux ou organiques, de charges, conférant au produit certaines propriétés, et d'ingrédients stabilisants". Ces pâtes, chauffées quelques minutes à 150°C, se gélifient en donnant un matériau solide et souple, "ayant l'aspect du cuir après traitement de finition approprié", par grainage par exemple. L'application principale est l'enduction de tissus, mais aussi "le trempage, le moulage à pression ordinaire, la préparation de produits mousse ou encore d'organosol pour les revêtements par pulvérisation au pistolet en mélange avec des solvants relativement légers".

Comme on l'a vu précédemment, Rhône-Poulenc, suivant l'exemple de l'I.G.Farben avec l'Igelit M, commercialisé depuis 1938, s'est investi dans la fabrication de ces pâtes que la société prépare elle-même et vend en l'état (Pâtes X) depuis 1945. C'est un marché particulièrement intéressant à l'époque, mais qui s'effritera au fur et à mesure que les transformateurs s'équiperont eux-mêmes avec des malaxeurs pour fabriquer leurs pâtes avec du polymère et les additifs du commerce et auront la liberté d'acheter les plastifiants désirés.

Pechiney ne s'intéresse pas aux pâtes proprement dites (la société n'a pas de production personnelle de plastifiant⁴, à la différence de Rhône-Poulenc) mais à la résine elle-même, une résine qui doit répondre aux exigences du client tant au point de vue de la fabrication de la pâte que de sa mise en oeuvre. La poudre après séchage est broyée, puis mélangée à un plastifiant. La pâte obtenue doit présenter des caractéristiques rhéologiques et de vieillissement adaptées aux conditions d'emploi. Pour les gens de Pechiney, le produit phare est le Géon 121 de B.F. Goodrich.

Au début de l'étude, on choisit "pour diverses raisons" (qui ne sont pas explicitées) de polymériser en émulsion (émulsifiant Cémulsol K (2%), amorceur persulfate/métabisulfite, température: 40°C, concentration initiale: 30%). A quelles caractéristiques de la résine doivent être rattachées les propriétés et le comportement de la pâte ? Il faudra plusieurs années pour apporter une réponse scientifique. Mais en attendant, c'est l'empirisme qui prévaut et se manifeste par diverses expérimentations:

- traitement thermique de la résine ou d'une fraction de la résine, afin d'allonger le temps nécessaire à la "prise de plastifiant" des (ou de certains) grains,
- mélange de deux variétés de grains de poudres de PVC. La première est obtenue par le procédé émulsion classique mais le produit coagulé est traité à haute température (110 à 120°) après séchage. Cette fraction compacte jouer le rôle d'une charge s'imprégnant lentement de plastifiant. La seconde est fabriquée en présence de stéarate de triéthanolamine; elle s'imprègne rapidement et joue le rôle de phase liante continue.
- utilisation de certains émulsifiants de synthèse, couplés éventuellement à des additifs, associée à une nouvelle technique de séchage : l'atomisation (utilisée classiquement pour la préparation du lait en poudre). Un atomiseur Niro est acheté et installé à Salindres en 1953. Les avantages de cette technique de séchage sont reconnus: on en équipe l'atelier de Saint-Auban en 1954.

Les progrès sont apportés par une approche plus scientifique et la reconnaissance de l'importance des caractéristiques granulométriques des particules élémentaires constitutives des latex issus de la polymérisation.

Dans le processus de polymérisation en émulsion classique, le monomère est dispersé dans l'eau (contenant l'amorceur hydrosoluble) sous forme de gouttelettes stabilisées par la présence d'un agent tensioactif. Les chaînes macromoléculaires sont amorcées en milieu aqueux: elles se développent et grandissent au sein des micelles formées par les molécules d'émulsifiant. La croissance est nourrie par le monomère diffusant dans le milieu aqueux depuis les gouttelettes servant de réservoir. La taille des

⁴ Les deux plastifiants les plus utilisés en France, à cette époque, sont le tricrésylphosphate et le phtalate de butyle

particules de polymère formées *in fine*, est conditionnée par la nature et la quantité de l'agent tensioactif mis en œuvre, mais on observe toujours une seule population plus ou moins étalée (répartition unimodale), la taille de particules ne dépassant pas, en moyenne, 0,2 micron

L'évolution des techniques de mise en œuvre des pâtes impose des exigences qui ne peuvent être satisfaites par cette polymérisation classique. Le marché, en effet, demande que la rhéologie des pâtes se prête à des vitesses de transformation de plus en plus rapides, donc qu'elles soient pseudo-plastiques. Le transformateur souhaite également pouvoir introduire davantage de charges dans sa pâte sans augmentation de la viscosité. Il faut donc pouvoir fabriquer des dispersions plus fluides pour une même concentration de matière sèche. La solution passe par la distribution granulométrique. Un système bipopulé (ou, plus, généralement, à répartition multimodale) où les particules de plus faible diamètre peuvent s'insérer dans les "creux" que laisse l'empilement des grosses particules, autorise un encombrement maximum pour une même viscosité.

Les chercheurs de Pechiney ont mis au point, au Centre de Recherches d'Aubervilliers un corps de moyens analytiques: microscopie électronique, mesures granulométriques plus spécifiques - optiques et sédimentométriques - adaptées au cas des latex, afin d'étudier le processus de croissance particulaire de systèmes unimodaux et la croissance compétitive dans le cas de systèmes bimodaux ou polymodaux^{vii}. Ces études de laboratoire, vérifiées au niveau pilote à Aubervilliers et à Saint-Auban, conduisent à la mise au point industrielle de latex constitués par un mélange de deux populations de particules de taille élevée (de l'ordre de 0,8 micromètres) et plus petite (environ 0,15 micromètres). Ce type de dispersion a été fabriqué à l'usine de Saint-Auban sous la référence PE à partir de 1963, puis décliné en plusieurs indices de viscosité au cours des années suivantes (la plus vendue est le PE 1801). Des formules copolymères, à faible taux d'acétate de polyvinyle, ont également été développées (type PA)

Le procédé de microsuspension

Des dispersions très fines, microniques, peuvent être obtenues par une technique différente de la polymérisation en émulsion. Elle est connue sous le nom de microsuspension. C'est une technique bâtarde qui tient à la fois de la polymérisation en émulsion, par la taille des particules, et de la polymérisation en suspension, par le mécanisme de polymérisation et la nature de l'amorceur, organosoluble. Le procédé consiste à disperser le monomère (contenant l'amorceur) dans l'eau par une très violente agitation mécanique. Les gouttelettes, dont la taille se situe entre 0,2 et 4 micromètres selon la puissance de l'agitation, sont post-stabilisées par l'addition d'un émulsifiant. Celui-ci ne participe pas au processus de formation et d'évolution des particules. La polymérisation s'effectue pratiquement uniquement à l'intérieur des gouttelettes. Si la stabilité des gouttelettes est suffisante, elles ne coalescent pas et la distribution obtenue correspond exactement à la distribution initiale^{viii}. Dans la pratique, ce procédé est coûteux à mettre en œuvre; l'impossibilité de contrôler la dispersion liquide ne permet pas de construire un procédé fiable et reproductible.

La solution passe par l'application de la technique dite d'ensemencement qui comporte les étapes suivantes:

- polymérisation de la dispersion obtenue sous violente agitation,
- prélèvement d'une certaine fraction de cette dispersion (contenant encore de l'amorceur) pour l'utiliser comme semence active,
- addition à cette semence de monomère, d'eau et d'émulsifiant stabilisant.
- polymérisation

Les particules grossissent sans formation d'une seconde population. Il en va de même si la semence est bidisperse ou polydispense: "*la croissance des particules est homogène sans coalescence ni nouvelle nucléation*"^{ix}.

Ces recherches, conduites au Centre de Recherches d'Aubervilliers à partir de 1963, sont à la base d'un nouveau procédé de fabrication de résines pour plastisol. Ce procédé (appelé MSP) est développé industriellement à l'usine de Saint-Auban, à partir de 1967 sous la référence PB 1302, qui

sera déclinée ultérieurement en d'autres qualités, correspondant à des masses molaires de polymères différentes, plus élevées.

Plusieurs brevets ont été déposés (voir tableau : Annexe 2). La licence du procédé MSP3 a été vendue à plusieurs sociétés étrangères dont Goodyear, Tenneco, Toyo Soda.

Applications des polymères émulsion et microsuspension

Pour faciliter le développement des produits émulsion dans l'enduction textile, Pechiney a signé des accords avec les Etablissements Schaeffer, installés à Pfastatt le Château près de Mulhouse, spécialisés de longue date dans l'ennoblissement des toiles de coton. Sous la marque Cordoual, déposée en 1946, ils fabriquent et commercialisent des tissus enduits à base de PVC. Fin 1952 un accord est conclut entre Pechiney et les Etablissements Schaeffer par lequel Pechiney entre dans le capital de Cordoual à hauteur de 30%. Les débouchés concernent l'industrie automobile, les bagages, le revêtement mural, l'ameublement.

D'une façon générale, les applications des produits polymérisés en émulsion ou microsuspension sont très particulières. Elles concernent l'enduction cellulaire, les couches de surface, l'enduction chargée, le moulage rotationnel.

Evolution de la production industrielle jusqu'en 1980

Voir tableau Annexe 1

Polymères en suspension

Homopolymères

A la différence de ses concurrents nationaux, Pechiney s'est intéressé très tôt à la polymérisation en suspension. On sait que Rhône-Poulenc avait acheté une licence d'un procédé de polymérisation en suspension à la société allemande Wacker, procédé abandonné au profit d'un système en émulsion.

Dans la technique de polymérisation en suspension, le monomère est dispersé dans l'eau sous forme de fines gouttelettes contenant l'amorceur organosoluble. Le système est stabilisé par un additif protecteur, souvent un colloïde organique du type alcool polyvinylique ou dérivé cellulosique hydrosoluble. La polymérisation se déroule dans la gouttelette et tout fonctionne comme si chaque sphère se comportait comme un microréacteur, au détail important près, que, en fin de polymérisation, la forme n'est plus sphérique mais ressemble à celle d'un ballon partiellement dégonflé, en raison de la contraction du milieu au cours de la polymérisation. Après lavage, l'agent de suspension est éliminé, du moins en partie. Le polychlorure de vinyle obtenu est beaucoup plus pur que dans le cas du procédé en émulsion. Sous cet aspect de pureté, les produits suspension se rapprochent des PVC polymérisés en masse. Les études en laboratoire semi-industriel à Salindres, conduisent à une formule utilisant le peroxyde de lauroyle comme amorceur et l'alcool polyvinylique comme agent protecteur. Elle est extrapolée à Saint-Auban, en mai 1952, en autoclave Pfaudler de 7.000 litres. A l'origine, deux qualités différentes sont fabriquées sous les références C108 et C112, gamme qui sera déclinée ensuite en de nombreuses autres références.

La production démarre en mai 1952, à Saint-Auban, dans un autoclave Pfaudler de 7 m³ utiles, en acier verré, à la concentration de 25%.

Le démarrage industriel est lent, d'autant plus lent que le nouveau produit arrive dans un contexte très concurrentiel dû à l'entrée sur le marché des produits Solvic dont la production démarre à Tavaux, en 1954. Mais la croissance se poursuivra d'une façon très régulière les années suivantes. En 1960, la production de PVC fabriquée en suspension (homopolymère et copolymères) représente près de 50% du tonnage de l'ensemble homopolymères et copolymères fabriqué à Saint-Auban.

Les applications sont: l'injection, l'extrusion rigide, l'extrusion-soufflage (raccords, profilés, tubes etc). Deux marchés prendront une grande importance :

- dès le début, c'est la recherche d'une qualité diélectrique pour câble électrique. Le problème préoccupe toute la profession et tous les fabricants de PVC.

- plus tard le problème des bouteilles pour emballage alimentaire, notamment pour l'important marché de l'eau minérale. A côté des compounds préparés par mélange de la résine et de la totalité des ingrédients, l'atelier de Saint-Auban met au point une formule originale. Le mélange des composants, sous forme d'une bouillie homogène, est ajouté à la suspension humide du PVC. Le produit séché est livré directement à la clientèle. Ce "préformulé" a été commercialisé à partir de 1974 jusqu'en 1986. Son intérêt était essentiellement économique.

Copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle

L'idée d'associer les deux monomères chlorure de vinyle-acétate de vinyle fait partie des évidences surtout pour une société comme Pechiney qui étudie la synthèse de l'acétate de vinyle parallèlement à celle du chlorure de vinyle. Pourtant, si l'on exclut quelques essais occasionnels, sans suite, dans les années 1940, il faut attendre 1950 pour trouver le premier rapport de recherche sur les copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle, encore s'agit-il non d'un rapport d'étude mais de l'analyse documentaire préliminaire.

Mais un objectif est rapidement ciblé: il s'agit de fabriquer une résine pour ces disques phonographiques "longue durée" qui se développent rapidement aux Etats-Unis et commencent à apparaître en France. Ces disques "microsillons", en résines vinyliques, présentent des avantages considérables en terme d'usure et de fragilité comparativement à la gomme laque utilisée jusqu'à présent.

Dés la mi-1950, Pechiney prend l'initiative du contact avec les grands presseurs de disques français tels que Pathé -Marconi pour mettre au point une formule avec leur aide. Le produit modèle est la Vinylite, d'Union Carbide. Très rapidement, le choix se porte vers les polymères obtenus en suspension. Le produit doit avoir de bonnes propriétés de plasticité, à la température du pressage, pour bien remplir les gravures, des propriétés de rigidité adaptées aux conditions d'usage et être exempt d'impuretés susceptibles d'altérer la fidélité sonore...et la matrice métallique. Il faut jouer sur le poids moléculaire, le taux de matières volatiles et être rigoureux sur la propreté de la résine. Une formule est mise au point à l'atelier pilote de Salindres puis transposée à l'usine de Saint-Auban.

C'est un copolymère à 15% d'acétate de vinyle environ, préparé en présence d'un limiteur de chaîne, avec le peroxyde de lauroyle comme initiateur et l'alcool polyvinylique (Rhodoviol de la SUCRP) comme colloïde protecteur et le perchloéthylène comme limiteur de chaîne. Cette formule est démarrée à Saint-Auban, fin 1951.

Les ventes se développent régulièrement en France et à l'étranger, face à une clientèle particulièrement exigeante. Pour acquérir sa pleine autonomie, Pechiney n'hésite pas à se faire fabricant des composants chimiques qu'elle considère indispensables. Le peroxyde de lauroyle étant spécifique et importé, la fabrication en est montée à Salindres. L'alcool polyvinylique n'apportant pas toute satisfaction, le laboratoire met au point une qualité adaptée que ne produit pas Rhône-Poulenc ; une petite fabrication est installée également à Salindres.

Ces copolymères sont vendus en poudre sous la référence M5/MA 6035, sous forme de résines, de granulés préparés à partir de la résine et des ingrédients de la formulation, en plaquettes directement utilisables par le presseur de disque ne disposant pas des moyens de préparation du compound. Un équipement de pressage est monté dans une petite usine de la société, à Aubervilliers.

Outre la fabrication de disques microsillons, ce copolymère se développe aussi dans d'autres domaines notamment pour la fabrication de revêtements de sol (dalles vinyl amiante) manufacturés par les transformateurs tels que Gerland, Dalami, Maréchal, Sarlino, Nairn, La Cellophane etc. (SA 6001) et le calandrage de feuilles rigide (GA 8502). La production croît régulièrement en tonnage, représentant un pourcentage également croissant de la production de l'usine de Saint-Auban. Par la suite la concurrence des nouveaux supports audio (les bandes magnétiques puis les disques compacts CD) conduit au déclin mondial, irrémédiable, mais pas total, des "vinyls". Pour Saint-Auban, c'est une

stagnation de la production globale des copolymères. Toutefois, Saint-Auban reste une des dernières usines chimiques productrices de copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle

Equipement industriel de l'atelier suspension

Au démarrage, en 1952, huit autoclaves de 8 m³, en acier ordinaire verré, sont installés. A partir de 1957, la capacité unitaire des réacteurs, passe à 25 m³, puis à 75 m³ (1976) et 100 m³ (1979)

Evolution de la production industrielle jusqu'en 1980

Voir tableau Annexe 1

Copolymères chlorure de vinyle-chlorure de vinylidène. (Pechiney à Ribécourt)

Même si Pechiney dispose des moyens pour fabriquer du chlorure de vinylidène (à partir de 112-trichloréthane), la société n'a pas porté un grand intérêt à ce monomère, si l'on néglige quelques essais en recherche "pour voir" aux environs de l'année 1941⁵. D'ailleurs, apprenant, en 1946, que Saint-Gobain, au dire de son Directeur de la Division Produit Organique "*est sur le point d'avoir des licences des résines Saran de la Dow*", la Direction de Pechiney, elle, juge que "*nous n'avons pas grand chose à faire dans ce domaine*", sinon qu'à fournir le chlorure de vinylidène si on le demande. Position raisonnable car le marché est étroit: le débouché de ces copolymères fabriqués aux Etats-Unis par les sociétés Dow (Saran) et Dewey and Almy (Cryovac), est limité aux films pour emballages exigeants des propriétés barrières importantes vis à vis de l'oxygène et aux émulsions pour couchage.

L'affaire Dow-Saint-Gobain fait long feu. Saint-Gobain essaye cependant, vainement, de poursuivre, seule, son projet Gobène. Pour Pechiney, la position évolue et se nuance; la société n'est pas hostile à une opportunité; les copolymères chlorure de vinyle-chlorure de vinylidène prennent de l'intérêt. aux environs de 1950. La Direction de la Compagnie est en relation avec la société américaine Dewey and Almy qui développe ce type de produit. Un accord est signé entre les deux sociétés, Pechiney mettant à disposition de Dewey le copolymère devant être transformé, en film notamment, dans une usine à construire en Europe.

Une certaine activité reprend donc en recherche, en collaboration avec Dewey, soit à Cambridge (où est installé un équipement de transformation), soit en France (où est installé un matériel spécifique fourni par Dewey⁶). Les applications, ce sont les produits pour filaments et pour film, l'idée étant que Pechiney serait chargé de fournir le copolymère destiné à être transformés ailleurs, en France, par Dewey (Dewey est en discussions avec Darex pour fabriquer le film à Epernon dans l'Eure) ou à l'étranger.

Après avoir suscité quelques espoirs et motivé la décision de monter un atelier industriel de fabrication du monomère, l'accord avec Dewey est dénoncé pour des raisons inconnues (peut-être le rachat de la société Dewey par la société Grace)

Les études de recherches ne sont cependant pas arrêtées. Dans les laboratoires de Pechiney, les travaux sur la copolymérisation sont poursuivis, en suspension, mais surtout en émulsion pour la préparation de latex utilisables en l'état. Pechiney, entre temps, s'était intéressé aux émulsions vinyliques en tant que liants destinées aux applications peinture, couchage du papier, etc. Les émulsions de copolymères (voire terpolymères) à base de chlorure de vinylidène vont compléter la gamme d'émulsion vinylique de la société (Afcolacs C). Leur intérêt majeur est de former par

⁵ Il est produit à Saint-Auban par la réaction classique d'hydrolyse alcaline du trichloréthane.

⁶ Les copolymères contenant du chlorure de vinylidène sont peu stables thermiquement. A la température de transformation, ils dégagent déjà de l'acide chlorhydrique susceptible d'attaquer les surfaces métalliques des machines de transformations avec lesquelles ils sont en contact. Aussi, celles-ci sont-elles impérativement en nickel.

duction des papiers couchés présentant une bonne imperméabilité à l'oxygène et une insensibilité aux graisses. Pendant quelques années, l'atelier de Ribécourt produira des latex de copolymères chlorure de vinyle-chlorure de vinylidène et terpolymères chlorure de vinyle-chlorure de vinylidène, ester acrylique. Les dispersions concurrentes sont les Ixan de Solvay et Diofan de BASF. A terme cette fabrication est arrêtée; le portefeuille client est cédé à Solvay.

L'unité de monomère trouve un autre débouché. En 1959, Pechiney et la société Dow Chemicals fondent la société Plastichimie dans le but de construire et d'exploiter un atelier de polystyrène selon le procédé de polymérisation en masse de Dow. Parallèlement l'accord prévoit la construction d'un autre atelier de fabrication de copolymères de chlorure de vinyle et chlorure de vinylidène.

Depuis 1939, la société Dow commercialise, aux Etats-Unis, sous le nom de Saran, l'homopolymère (Saran A), les copolymères avec le chlorure de vinyle (Saran B) et l'acrylonitrile (Saran C). Le Saran B est utilisé pour la production par extrusion soufflage, de film présentant une faible perméabilité aux gaz et aux vapeurs. A Midland, la production de Saran B est devenue insuffisante; une extension est envisagée en dehors des Etats-Unis pour des questions douanières et logistiques. Un accord avec Plastichimie est signé. L'atelier est monté sur les plans et sous contrôle de Dow Chemicals; les monomères sont fournis par Pechiney. Le copolymère est fabriqué par le personnel de Pechiney selon les modes opératoires communiqués par Dow, pour compte de Dow, Pechiney étant rétribué par une commission de 10%. Le copolymère enlevé par la Dow est ensuite utilisé pour la fabrication des films Saran Wrap dans une usine de la société américaine, située en Hollande (Spijkelisse).

L'atelier entre en fonctionnement seulement en 1963. En 1969, la part de Dow dans Plastichimie est rachetée par Pechiney-Saint-Gobain (succédant à Pechiney) pour la partie polystyrène. Quant à la partie Saran, l'atelier est arrêté. Apparemment dès 1963, l'affaire avait perdu de son intérêt pour Dow (baisse des droits de douanes américains, concurrence du polyéthylène dans l'emballage).^x

Source documentaire principale:

Archives de la société Pechiney (Laboratoire d'Aubervilliers, Siège)

-
- i Archives AFC Pechiney Laboratoire du Bourget, 20 août 1937
 - ii Archives AFC Pechiney Lab. de Salindres, 2 juin 1939, 17 août 1939
 - iii Archives AFC Pechiney Lab. de Salindres, 4 mars 1940, 4 août 1940, 4 novembre 1940
 - iv Archives AFC Pechiney Lab. de Salindres, 15 juin 1945
 - v Archives Pechiney Rapport Salindres, 4 novembre 1937
 - vi Archives Centre d'Aubervilliers Lab. de Salindres, 7 juillet 1941
 - vii Fischer, Poly.Eng.Sc. 14(5), 332, 1974
 - viii Archives.Centre d'Aubervilliers ; Rapports internes N. Fischer
 - ix Archives.Centre d'Aubervilliers ; Rapports internes N. Fischer
 - x Entretien avec M.P. Richard