

KUHLMANN - Brignoud	1
(<i>Ekavyl, Lacqvyl</i>)	1
Polychlorure de vinyle: Ekavyl.	1
Polymérisation en émulsion en continu.....	1
Polymérisation en émulsion, en discontinu.	2
Polymérisation en suspension	3
Les études d'applications : Procédé Celuka	3

KUHLMANN - Brignoud

(*Ekavyl, Lacqvyl*)

Le village de Brignoud est situé dans la vallée du Grésivaudan, à une vingtaine de kilomètres de Grenoble. A l'origine (1852), la première exploitation industrielle était basée sur l'exploitation de hauts fourneaux, alimentés en minerais de fer par les gisements de la commune voisine de Theys et en charbon de bois par les exploitations forestières régionales. Le fer était transporté par voie d'eau sur l'Isère, jusqu'à Voiron, où il était laminé¹.

L'affaire périclité. Vers 1900, l'exploitation du site est reprise avec un tout autre objectif industriel. L'usine est rachetée par un certain Fredet: l'énergie électrique est, maintenant, à la base de la nouvelle activité. A partir de 1911, l'usine commence à produire du carbure de calcium. 10 ans plus tard, une étape est franchie avec la fabrication de cyanamide calcique pour l'agriculture. C'est à cette époque que les Etablissements Kuhlmann, dont les engrais représentent un axe de développement important, s'intéressent à cette société: ils entrent pour moitié dans le capital de la Société d'Electrochimie de Brignoud (Etablissement Fredet-Kuhlmann). La société investit dans de nouvelles fabrications: ferro-alliages, ferro-alliages par aluminothermie, sodium par voie ignée.

En 1943, la Société d'Electrochimie de Brignoud est intégralement reprise par les Etablissements Kuhlmann. Aux fabrications minérales précédentes, complétées plus tard celles de métaux spéciaux, molybdène, niobium, vanadium, Kuhlmann ajoute celles du chlorure de vinyle et de son polymère.

Le chlorure de vinyle est préparé par action de l'acide chlorhydrique, obtenu par brûlage du mélange chlore/hydrogène, sur l'acétylène.

Polychlorure de vinyle: Ekavyl.

Polymérisation en émulsion en continu

La recherche sur la polymérisation du chlorure de vinyle débute sérieusement en 1943 dans le laboratoire de la société Kuhlmann de Levallois. La technique choisie est celle de l'I.G.Farben, en émulsion. La même année, il est décidé d'installer un atelier pilote dans l'enceinte de l'usine de Brignoud où se fabriquent les produits nécessaires à la synthèse du monomère.

Les premiers essais sont effectués en discontinu dans un autoclave plombé de 450 litres (amorceur : eau oxygénée puis persulfate, émulsifiant : sulfolaurate de triéthanolamine, puis Ekazol (paraffine sulfonate de soude) provenant de l'atelier de Loos-les-Lille). Apparemment, l'atelier vivote; les polymérisations sont irrégulières, anarchiques, mal contrôlées; la capacité de fabrication est de 180 kg/jour, soit sensiblement une opération/jour. Mais la production marchande réelle n'est pas connue.

Ces essais laissent mal augurer du comportement des réactions dans des autoclaves de plus grande taille. Aussi, la décision est-elle prise de monter un procédé continu. On peut légitimement penser que le choix d'un procédé continu a été inspiré par la connaissance du procédé allemand de

I.G.Farben, après sa divulgation, en 1945. Un atelier industriel de 2 tonnes/jour est donc installé à Brignoud, en 1947.

La mise au point est difficile. Successivement sont essayés un réacteur en U, équipé de deux agitateurs, un par branche, puis en forme de I (tube de 260 mm de diamètre, hauteur 3 à 4 mètres). En définitive, l'autoclave industriel qui entre en (petite) production en juillet 1950 est un tube de 400 mm de diamètre et de 7 mètres de hauteur. L'agitation est assurée par une petite palette tournant à grande vitesse. Quant à la qualité, elle est très variable et incontrôlable. Le séchage pose également des problèmes importants: on est amené à sécher le latex tel quel sur des plateaux. A partir de juillet 1953, le séchage est effectué dans un atomiseur Luwa. La poudre est broyée dans un broyeur Ultrafine. La production devient plus stable et de meilleure qualité.

En 1952, la capacité est doublée avec la mise en service d'un second appareil identique. Le mobile d'agitation est changé: la palette tournante est remplacée par une bande de 1,5 m de longueur, 205 mm de largeur, tournant à 150 tours/minute.

L'équipement est complété les années suivantes:

- 4 autoclaves de 600 mm en 1956,
- 1 autoclave de 800 mm en 1957. Avec cet appareil la maintenance est fortement réduite: la fréquence de nettoyage, donc d'arrêt, passe de 2 à 8-10 jours.

La résine est commercialisée sous la marque Ekavyl.

L'extrapolation à un niveau plus élevé (diamètre de 1000 mm) s'avère un échec. Les nouveaux appareils qui seront installés ensuite ne dépasseront pas 800 mm. A partir de 1961-1962, il n'y a plus d'extension. La capacité est alors de l'ordre de 270 tonnes/mois. La production plafonne. En 1968, la polymérisation en continu est arrêtée.

Ce procédé continu, en effet, était affecté par plusieurs défauts d'ordres divers:

- une conduite délicate, manuelle, de l'introduction du monomère et du soutirage par ouvertures espacées de la vanne de fond.
- l'encrassement des parois qui interdit un fonctionnement réellement continu en obligeant l'arrêt de l'installation pour le décroûtage.
- une faible productivité et, par voie de conséquence, un prix de revient élevé.
- une qualité variable entraînant des fluidités irrégulières des pâtes et une impossibilité de maîtriser la granulométrie du latex.
- un taux d'émulsifiant trop élevé, cause d'une déficience de la stabilité thermique.

Polymérisation en émulsion, en discontinu.

La polymérisation en continu ne permet pas de fabriquer des produits répondant aux nouvelles exigences du marché, notamment celui des pâtes. Les produits ne peuvent rivaliser avec ceux des concurrents, Pechiney-Saint-Gobain et de Solvic. Leur disparition est certaine.

En 1967, les Etablissements Kuhlmann fusionnant avec la Société d'Ugine sont intégrés dans la nouvelle société Ugine-Kuhlmann. La nouvelle Direction décide de reprendre des études, mais dans les laboratoires d'Ugine, à Pierre Bénite, près de Lyon, pour mettre au point une gamme moderne de résines émulsion. Les études sont entreprises sur des bases nouvelles: la maîtrise de la granulométrie, l'application des techniques d'ensemencement, l'intérêt de dispersions bipopolées.

Avant la fin des années 60, les laboratoires de Pierre Bénite et de Levallois proposent deux qualités de résines Ekavyl: EF 701 (K-wert 70), EF 821 (K-wert 82), systèmes bipopolés (particules de 0,1 et 0,9 micromètre). L'émulsifiant est le mélange tétrapropylbenzène sulfonate de soude/laurate de soude. La production industrielle débute à Brignoud avec 3 autoclaves de 14 m³ chacun, en septembre 1970. En 1971, la capacité de production est de 6.000 tonnes/an. Fin 1973, sont ajoutés un autoclave

de 14 m³ et un autre de 25 m³. En 1973, l'atelier produit 3 qualités pour pâtes fluides et une qualité pour mousse (isolation). La capacité est de 900 t/mois environ.

Polymérisation en suspension

En 1955, alors que la production en émulsion vivote, la Direction de la Société décide de créer une gamme de résines suspension dont le marché apparaît maintenant beaucoup plus ouvert que l'émulsion, et de toucher des domaines d'applications dont le développement est prometteur : calandrage, extrusion rigide, injection etc. Une licence est souhaitée. La société américaine Scientific Design est consultée mais en définitive c'est vers Wacker Chemie que l'on se tourne. La société Wacker est très liée à Rhône-Poulenc de longue date. L'acceptation de l'accord par la société française est souhaitable. Rhône-Poulenc ne fait pas objection à une cession du procédé suspension à Kuhlmann. La licence est accordée en novembre 1955. Le colloïde protecteur est l'alcool polyvinylique auquel sont associés éventuellement et, suivant les qualités, des additifs : Mersolat, Culminal, Natrosol. L'amorceur est le peroxyde de lauroyle.

L'atelier est installé à Brignoud. Il est composé de 4 autoclaves Pfaudler de 14 m³ équipés d'une agitation type Impeller. Le démarrage a lieu le 24 juillet 1957 sans difficultés notoires. Les investissements se poursuivent:

- démarrage en janvier 1960, de 5 autoclaves de 14 m³ et 5 de 25 m³.
- démarrage de 5 autoclaves de 25 m³ entre 1961 et 1962.
- en 1967, l'équipement est de 14 autoclaves de 25 m³ et 1 de 32m³, séchage sur Fauvet-Girel, broyeur Alpine.
- en 1971, un nouvel investissement porte sur 4 réacteurs de 69 m³.

Parallèlement à l'accroissement de capacité, la production est significativement accrue par l'augmentation de la productivité apportée par l'emploi d'amorceurs à décomposition rapide du type ACSP (peroxyde d'acetylcyclohexane sulfonyle) associé au peroxyde de lauroyle, puis avec le couple ACSP- perpivalate de tertiobutyle. Fin 1972, la capacité de production s'élève à 90.000 tonnes environ.

La carte commerciale comporte 10 qualités. De plus, Kuhlmann a acheté à Wacker la licence de fabrication de copolymères chlorure de vinyle-fumarate d'octyle dont la résistance au choc est supérieure à celle de l'homopolymère. C'est l'Ekavyl choc, fabriqué par campagne, essentiellement vendu pour l'application bouteille à la Société Dorlyl.

La société n'a jamais fabriqué de compounds mais, dans la deuxième moitié des années 50, elle a racheté la société Résinoplast, à Villemomble (compounds vinyliques, granulés). Activité transférée à Reims par Atochem en 1983.

Kuhlmann a été pratiquement absente du marché des copolymères pour disques.

Les études d'applications : Procédé Celuka

Les études d'assistance à la clientèle ont été effectuées au Centre d'Application de Levallois. Ce dernier a mis au point un procédé industriel intéressant de fabrication de profilés en PVC allégé. C'est le procédé Celuka. La technique d'extrusion permet d'obtenir sans difficultés des profilés rigides de section assez faible. Le problème devient délicat lorsque la section est importante: on fait appel alors à des profilés creux. L'inconvénient de ces derniers est leur faiblesse à la jonction de deux éléments. Le Celuka présente la particularité d'être massif en surface et alvéolaire donc allégé à l'intérieur. *"Par rapport au profilé creux le profilé Celuka a le même aspect, des propriétés comparables, mais sa structure massive permet des assemblages faciles et résistants par collage accompagné ou non de vis dans le cœur du matériau."* (Procédé exploité par Alphacan). Le procédé est applicable à d'autres polymères que le PVC.

La raison sociale de l'usine Kuhlmann de Brignoud change au gré des réorganisations successives: Société des Usines Chimiques Ugine-Kuhlmann en 1966 (Ugine, Kuhlmann, la Société des Produits de l'Azote), Produits Chimiques Pechiney-Ugine-Kuhlmann en 1971, Atochem en 1983 (puis Atofina et Arkema).

La production est arrêtée définitivement en juin 2004

-
- i L'essentiel des informations ci dessus provient d'un document interne en date de février 1974,
ii Fascicule du 75ème anniversaire du Centre de Recherches de Levallois, CAL (1987)