

LES POLYMERES FLUORES .....	1
Les polymères fluorés à Rhône-Poulenc (S.U.C.R.P.) .....	1
Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) .....	1
Le polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE) .....	3
Les polymères fluorés à A.F.C. Pechiney .....	7
Les polymères fluorés à la Société d'Electro-Chimie, d'Electrometallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine ("Electrochimie" ou "Ugine") .....	8
Les polymères fluorés à Saint-Gobain .....	8
La création de la Société des Produits Fluorés (S.R.F.) .....	9
Les procédés .....	10
Les activités polymères fluorés à Pierre-Bénite .....	11
Le Soreflon .....	11
<i>Les deux techniques de polymérisation :</i> .....	11
* Polymérisation en suspension dans l'eau .....	11
* Polymérisation en émulsion .....	11
Le Voltalef (PTFCE) .....	13
Le Foreflon (PVDF) .....	13
Le polyfluorure de vinylidène chez Solvay à Tavaux .....	15
Le monomère .....	15
La polymérisation .....	15

## LES POLYMERES FLUORES

### *Les polymères fluorés à Rhône-Poulenc (S.U.C.R.P.)<sup>i</sup>*

#### **Le polytétrafluoroéthylène (PTFE)**

Ce sont les informations apparues dans la littérature ouverte qui incitent la Direction Scientifique de Rhône-Poulenc à engager une étude en vue de préparer du polytétrafluoroéthylène. Les objectifs sont clairement explicités dans cette note du mois de mai 1946:

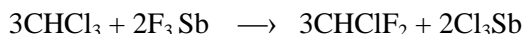
*"Depuis quelque temps, la littérature américaine nous révèle que des recherches sont poursuivies sur la polymérisation des dérivés fluorés éthyléniques (fluorure de vinyle, fluorure de vinylidène, etc...). Ainsi que nous vous l'avons dit (...), nous serions désireux de vous voir entreprendre l'étude du tétrafluoroéthylène symétrique et de sa polymérisation, car les propriétés mécaniques de ce polymère (Téflon), telles quelles sont mentionnées dans le Chemical & Metallurgical Engineering d'avril 1946, page 145, nous paraissent bien intéressantes et ce sera pour nous l'occasion de prospecter un peu la chimie des dérivés fluorés organiques."*<sup>ii</sup>

Il s'agit donc d'une étude à caractère exploratoire, quitte à transformer l'essai plus tard si les résultats sont intéressants. Le polytétrafluoroéthylène dont le nom de marque, Téflon, déposé par Du Pont de Nemours, s'imposera et souvent se substituera au nom scientifique, est un polymère récent. C'est à un chercheur (Plunkett) de la Kinetics Chemicals Inc, filiale de Du Pont et de General Electric, travaillant sur les produits fluorés utilisables dans les systèmes frigorifiques à compression, que revient le mérite de la découverte. Plunkett constate, en effet, que le tétrafluoroéthylène conservé dans un récipient sous pression (son point d'ébullition est de -76,3°C à la pression ordinaire), donne lieu à la formation d'un produit cireux qu'il identifie à un polymère. L'étude systématique de la polymérisation est reprise par les chercheurs de Du Pont. Dès 1943, une installation pilote fonctionne; une production plus industrielle démarre en 1946.

L'étude de recherche débute à Rhône-Poulenc (Saint-Fons), qui n'a aucune expérience personnelle dans le domaine des produits organiques fluorés, en septembre 1946. Elle dure jusqu'en août 1948. Un rapport de synthèse sanctionne et résume ce travail de près de deux ans.

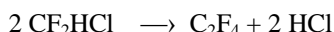
La synthèse du monomère ( $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ) requiert deux étapes:

1°- la préparation du monochlorodifluorométhane (appelé par les Américains Fréon 22) par fluoration du chloroforme par le fluorure d'antimoine en présence de pentachlorure d'antimoine:



C'est le procédé de préparation qui est utilisé au début de l'étude pour préparer de petits échantillons avant de se fournir aux Etats-Unis où il est maintenant devenu disponible. La réaction est effectuée dans un "pot" de 2 litres, en acier inoxydable, résistant à 50 bars, à 130°C.

2°- la pyrolyse du monochlorodifluorométhane



On se réfère à Park et Benning (I.E.C. 39, 356, 1947). La pyrolyse est effectuée dans un tube d'argent de 8/11 mm et de 1,40 m de longueur placé dans un tube de porcelaine de 23 mm de diamètre et 80 cm de longueur. Ce dernier est chauffé par un enroulement électrique sur 20 cm. Les conditions types sont: température 780-800°C, pression 360 mm/Hg, débit 32/35 g/heure. Le produit de réaction est purifié par distillation à travers une colonne type Podbielnak, munie, en tête, d'un doigt de gant refroidi par un courant d'air liquide. Les rendements obtenus par rapport au produit disparu oscillent entre 69 et 80%. Le problème principal est l'attaque du tube d'argent "*qui ne tient pas plus que quatre essais*". Le monomère est stabilisé par la tributylamine pour éviter une polymérisation spontanée au cours du stockage. (Apparemment, on ignore à cette époque les risques importants d'explosion que présente le monomère).

Pour la polymérisation, on s'est borné à travailler selon le premier exemple du brevet B.F. 924.982 (22.02.1946) de Du Pont, en réacteur non agité de 1 litre en acier inoxydable cuivré et argenté. Une formule type est par exemple:

- Solution de persulfate de potassium (1%) : 60 cm<sup>3</sup>
- Solution de borax (2,5%) : 50 cm<sup>3</sup>
- Eau : 150 cm<sup>3</sup>
- Monomère : 104 g
- Réaction à 68°C, 30 bars.

Le polymère obtenu sous forme de poudre, est fritté sous 1000 bars, à température ambiante. En général, les pastilles obtenues sont plus ou moins brunes. Pour supprimer ce brunissement, on essaye les traitements revendiqués par Du Pont (BF 920.143) par le chlore dans l'air ou l'oxygène à chaud,. Seul, le maintien 24 heures à 300°C est efficace.

En avril 1948, les chercheurs tirent les conclusions suivantes:

*" Si la préparation du monomère s'est, à notre échelle, avérée assez délicate du fait qu'il est nécessaire d'une part de travailler sous vide et de capter les gaz issus de la pyrolyse dans des pièges à neige carbonique et à air liquide, et d'autre part de distiller le C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> à la pression ordinaire (ce qui demande une circulation d'air liquide dans l'analyseur), il n'en serait pas de même à une échelle supérieure où ces inconvénients n'existeraient plus. En effet, après lecture des travaux américains, nous pensons qu'il serait préférable d'effectuer la pyrolyse à la pression ordinaire en augmentant le débit d'une façon adéquate. Ce que nous perdrons en rendement de transformation serait compensé par le rendement horaire. En outre, les gaz à la sortie du four, sans avoir été préalablement débarrassés de l'acide chlorhydrique qui joue un rôle d'inhibiteur de polymérisation, seraient comprimés dans un appareil à distiller sous pression et envoyés, une fois rectifiés, lavés et séchés, dans des bombes. Quant à la polymérisation, nous n'avons pu l'approfondir en raison de l'inadaptation de notre polymériseur. Nous avons pu nous apercevoir que la qualité du polymère variait avec la température et la durée de polymérisation, et nous pensons que, dans ce domaine, on pourrait s'inspirer de la polymérisation du chlorure de vinyle<sup>iii</sup> ".*

Sur la base de ce galop d'essai et de ces conclusions l'étude du PTFE est arrêtée.

## Le polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE)

Au début de l'année 1949, on a connaissance, également par la publicité semble-t-il, de l'existence d'un produit fluoré polymère, différent du Téflon, mais qui, comme ce dernier, présenterait d'exceptionnelles caractéristiques thermiques. C'est la société Kellog, aux Etats-Unis, qui essaye de promouvoir ce produit, un polychlorotrifluoroéthylène (PTFCE), commercialisé sous la marque Kel-F. Les chercheurs de Rhône-Poulenc s'y intéressent et, très indirectement, arrivent à se procurer notices commerciales et échantillons en s'adressant à Kellog, mais sous couvert d'une société fictive : la société Plasma, domiciliée pour l'occasion "montée Bon Accueil à Vienne", dans l'Isère. La notice de Kellog confirme les propriétés du produit. Sur la base des propriétés thermomécaniques connues, la Direction Scientifique juge *"qu'il s'agit là d'un produit intéressant et (que), en principe, (elle serait disposée) à étudier sa préparation"*. Et on ajoute, avec une certaine gourmandise, à cette époque où Rhodiaceta fait vraisemblablement quelques batailles victorieuses sur la nouvelle fibre Rhovyl: *"Ce qui serait bien c'est que vous trouviez un bon solvant ou un bon gélifiant qui permette de le filer: du coup le Rhovyl serait dépassé<sup>iv</sup>!"* Sur le plan propriété industrielle, on juge la voie libre, les brevets français connus à l'époque, susceptibles de gêner production et vente sont, en effet, pour des raisons diverses, dans le domaine public. Il s'agit des brevets de l'I.G.Farben (B.F. 796 026, priorité du 06.10.1934) qui est le brevet maître, American Cyanamid (B.F. 927 315 - 24.05.1946), Du Pont (B.F. 922 429 - 08.01.1946), ces deux derniers étant abandonnés. On saura deux mois plus tard, à la suite d'une visite du représentant de la S.U.C.R.P. aux Etats-Unis chez Kellog que, en fait, *"les brevets (américains) sont tenus secrets et ne seront publiés qu'à une date encore indéfinie. Par ces brevets, la position de Kellog, serait, d'après elle, outstanding"*<sup>v</sup>. Au cours de cette visite, on découvre l'origine du PCTFE. Ce polymère a été étudié pendant la guerre par le professeur Miller de l'Université Cornell, travaillant en collaboration avec l'Atomic Energy Commission d'Oak Ridge pour la recherche d'un polymère résistant à l'acide fluorhydrique et au fluor, utilisable dans les installations de séparation isotopique. Ces travaux ont été poursuivis ensuite avec Kellog qui a monté le procédé en 1947. Une autre société, Carbide and Carbon Chemicals a également étudié ce sujet avec l'A.E.C. et propose d'ailleurs un PCTFE sous le nom de CF3.

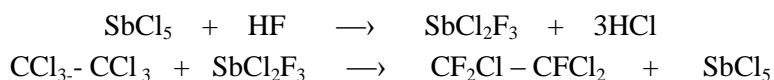
L'échantillon de Kellog est analysé. Il est également extrudé: nature chimique et propriétés thermiques sont confirmées. Par une note du 6 août 1949, la Direction Scientifique donne son accord pour engager l'étude qui démarre aussitôt au Laboratoire Central de Saint-Fons.

L'accès au polymère passe par la synthèse du monomère car celui-ci n'est pas commercialisé (Aux Etats-Unis, Du Pont entreprendra une production à partir de 1950). Elle nécessite deux étapes:

- la préparation du trifluorotrichloroéthane (CF<sub>2</sub>Cl – CFCl<sub>2</sub>)
- et sa déchloruration,

qui sont étudiées parallèlement.

Pour la préparation du trifluorotrichloroéthane (Fréon 113), on s'appuie sur les publications de Booth (I.E.C. 24 328 (1932)) et les descriptions du brevet français 730 370 de Frigidaire (15 janvier 1931) et américain (USP 2 062 743 de Kinetic (12 juin 1935)), par fluoruration de l'hexachloréthane par l'acide fluorhydrique anhydre en présence de chlorofluorure d'antimoine comme catalyseur:



La réaction est effectuée dans un réacteur de 3 litres en acier inoxydable. Après quelques difficultés (bouchages, corrosion) progressivement surmontées, en mai 1950, la synthèse du Fréon 113 est considérée *"à peu près au point"*. Par opération, on prépare 350 grammes de produit, ceci d'une façon régulière.

La déhydrochloration du Fréon 113 par le zinc en poudre apparaît comme une réaction facile:



Elle est réalisée dans l'alcool absolu, à basse température. A partir du mois de mai 1950, on utilise un réacteur de 5 litres, surmonté d'une colonne de Raschig refroidie par un mélange réfrigérant (Le point d'ébullition du monomère est de  $-27^{\circ}\text{C}$ ). Les réactifs sont dans le rapport F113: 750 g, zinc: 392 g, en milieu alcool absolu (3.200 g). La synthèse ne pose pas de problème; 450 g de monomère sont produits par opération.

La polymérisation est réalisée en "émulsion", inspirée probablement par le brevet de Du Pont. En fait, il s'agit simplement d'une polymérisation dans l'eau, en présence d'un système amorceur partiellement ou totalement hydrosoluble, mais sans aucun agent émulsifiant. De septembre 1949 à juillet 1950, plusieurs systèmes redox sont expérimentés avec des bonheurs divers: persulfate de potassium/métabisulfite de sodium, persulfate de potassium/ borax, hydroperoxyde de cumène (ou peroxyde de benzoyle)/ pyrophosphate de fer). On essaye aussi l'eau oxygénée, l'azobisisobutyronitrile et, mais alors en masse, en l'absence d'eau, l'hydroperoxyde de tertibutyle et une activation photochimique. Pour l'essentiel, l'expérimentation est conduite en tubes scellés puis, partir de janvier 1950, en autoclave de 5 litres en acier inoxydable doublé argent. Les rendements sont médiocres, les durées de polymérisation relativement longues et, s'agissant des essais en autoclave, les produits pollués.

À ce stade, la Direction Scientifique éprouve le besoin de faire le point et d'interroger la Direction Générale (1er août 1950):

*"Nous n'avons pas besoin de vous rappeler l'intérêt que présentent les polymères du chlorotrifluoroéthylène dans l'industrie chimique en raison de leur extraordinaire résistance aux agents chimiques, et dans l'industrie électrique étant donnée leurs excellentes qualités isolantes. De tels produits doivent pouvoir concurrencer efficacement le Téflon et, à l'heure actuelle, nous estimons que la question se présente de la façon suivante:*

- 1- Nous sommes libres de fabriquer le chlorotrifluoroéthylène et de le polymériser.*
- 2- Les emplois de ce polymère sont libres. Il n'y a que pour les revêtements au pistolet que nous n'aurions pas le droit d'employer ses émulsions.*
- 3- Nous savons préparer le monomère au laboratoire et nous pourrions envisager dès maintenant sa préparation à plus grande échelle.*
- 4- Par contre si nous savons obtenir un bon polymère dans le verre, nous ne savons pas encore l'obtenir dans l'acier: ceci est à l'étude actuellement à Saint-Fons. Pour étudier commodément la polymérisation du monomère, il serait nécessaire d'arriver maintenant à préparer celui-ci à l'échelle du Demi-Grand. Voulez-vous donc avoir l'obligeance de nous dire si notre Société envisage l'exploitation de ces polymères, car dans l'affirmative, il faudrait pouvoir compter pour l'achèvement de cette étude, sur l'aide du Demi-Grand."<sup>vi</sup>*

La réponse n'apparaît pas dans les documents d'archives, mais elle est négative car les travaux sont suspendus.

En mai 1952, une nouvelle note interne relance la question et plaide pour que la Société s'engage sur le PCTFE. On y cite les fabricants mondiaux dont la liste s'est enrichie d'un nouveau venu: Bayer avec le P.F.Kunststoff. On y vante ses qualités. *"C'est une matière plastique d'avenir étant données ses excellentes propriétés électriques et mécaniques conservées sans diminution sensible de  $-50^{\circ}\text{C}$  jusque  $+60^{\circ}\text{C}$ . Les films constitués par ce produit présentent d'ailleurs leur caractère de matière plastique dans un intervalle de température beaucoup plus grand que le précédent: ils ne sont pas nettement fragiles à  $-150^{\circ}\text{C}$  et ne fondent pas à  $+200^{\circ}\text{C}$ . De plus, ils sont absolument résistants aux agents chimiques. "Certes, le Téflon est un concurrent redoutable mais "il semble que le polychlorotrifluoroéthylène devrait prendre l'avantage car il se travaille plus facilement que le Téflon". Et en conclusion " il nous paraît indispensable d'ajouter à la liste des productions actuelles de plastiques de la Société celle du polychlorotrifluoroéthylène étant donnée les qualités exceptionnelles de ce polymère, et malgré les difficultés de travail et le prix élevé qui freinent encore son développement"<sup>vii</sup>. Conséquence d'une décision déjà prise par la Direction Générale ou argumentaire pour convaincre cette Direction, toujours est-il qu'une reprise de l'étude est décidée et,*

fin octobre 1952, le Laboratoire Central est invité par la Direction Scientifique à étudier à nouveau la préparation du monomère et du PCTFE. S'agissant du monomère, on prévoit de "*repandre cette préparation à une échelle plus importante en vue d'élaborer un procédé qui puisse être utilisé à l'usine pour fabriquer environ 2 tonnes par mois* "

Au fil des mois, les fabrications du Fréon 113 et du monomère sont améliorées en termes de rendement (85% pour le F113) et de qualité du produit. La déhydrochloruration, en particulier, est modifiée de façon à travailler sous pression en continu, ce qui facilitera l'exploitation (en évitant le recours à une saumure pour refroidir le condenseur) tout en fournissant un produit plus pur, parce que moins exposé à l'air et à la lumière. Quant au polymère, la question est reprise à zéro tant au point de vue appareillage que formule de polymérisation: les polymérisations sont effectuées dans des tubes en pyrex épais (diamètre 20-28 mm, longueur 300 mm), placés dans des gaines de fer et disposés dans un bain d'eau oscillant autour d'un axe horizontal, à raison de 30 oscillations/minute. Des essais sont également conduits dans un polymériseur en acier inoxydable de 2 litres, à double enveloppe, installé, sur la même "*secoueuse oscillante*". Enfin, ultérieurement, au laboratoire, on utilisera un autoclave en acier inoxydable NSMS, de 6 litres, avec agitateur cadre, tournant à 150 t/m. Pour ce qui concerne la formule de polymérisation l'effort porte essentiellement sur le système amorceur.

Les contrôles sont très limités, essentiellement stabilité thermique sur bloc maquette puis sur disques pressés. Par la suite, et après avoir effectué la synthèse du solvant (dichloro 2-4 phénylfluoroforme), on utilise la mesure de la viscosité spécifique, telle que décrite par Roedel.

Depuis juillet 1950, la littérature s'est enrichie de nouvelles informations. Elliot, Myers, Roedel (General Electric<sup>viii</sup>) ont décrit un procédé, utilisant le système amorceur perbenzoate de tertibutyle/métabisulfite de sodium/complexe ferrique (ferricitrophosphate de sodium), en milieu aqueux. Hamilton (Du Pont)<sup>ix</sup>, lui, propose un système persulfate de potassium/ métabisulfite de sodium/sel d'argent. L'étude de la polymérisation ne démarre cependant qu'en octobre 1953, retard imputable à des questions de montage d'appareillage, avec le système General Electric. Les deux systèmes sont étudiés puis abandonnés pour des questions de rendements ou de couleur. En définitive, on essaye d'associer le complexe ferrique ("fer soluble") utilisé par General Electric au couple persulfate de potassium/métabisulfite de sodium. Le polymère est de "*bonne qualité, presque incolore*", "*blanc, présentant une bonne stabilité à la chaleur. Il ne jaunit pas à 250°C*". La polymérisation, toutefois, "*donne un polymère non mouillable, très fin, qui est difficile à rassembler et soutirer du polymériseur et qui, ensuite, est presque infiltrable*". Pour obvier cette difficulté, on essaye d'obtenir un latex qui est coagulé ensuite par addition d'une solution de chlorure de calcium. On y arrive à condition d'opérer avec un rapport eau/monomère très élevé: de l'ordre de 10, donc au détriment de la productivité. Une formule type est, par exemple:

Eau distillée filtrée :	4.000 cm <sup>3</sup>
Persulfate de potassium :	3 g
Bisulfite de sodium:	0,6 g
Complexe ferrique :	0,0275 g de Fe+++
Monomère	400 g
Polymérisation :	24 heures à 25°C
Taux de transformation :	58% env.
Rendement :	75% "
Viscosité spécifique :	1,34

À la mi-année 1954, "*l'étude de la préparation des polymères fluorés semble être suffisamment avancée pour que l'on puisse faire la comparaison entre les produits que nous fabriquons et les produits concurrents. En effet, nous arrivons à fabriquer assez régulièrement dans notre autoclave inoxydable de 6 litres des opérations de polymérisation en émulsion avec un redox persulfate-bisulfite et comme accélérateur les sels de fer, donnant 300g de polymère. Ces polymères possèdent des propriétés physiques - viscosité dans le dichloro-2-4-phénylfluoroforme, point de ramollissement,*

*couleur des plaques moulée s- sensiblement comparables au meilleur Hostaflon<sup>1</sup> que nous possédons. Par contre, ils sont inférieurs au point de vue coloration des plaques moulées, ainsi que l'Hostaflon, au polymère CF3 de la Carbide, qui donne des disques incolores".*

À cette même époque, trois éléments nouveaux surviennent qui vont modifier le cours des choses :

1- La S.U.C.R.P. vient de prendre langue avec la Société d'Electrochimie, d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Aciéries d'Ugine, spécialisée dans les produits fluorés, pour développer ensemble les polymères fluorés.

2- Les brevets de Kellog maintenus secrets pendant longtemps sont déclassifiés. Ils décrivent, en particulier, le procédé Miller, en masse, en présence d'une petite proportion de Fréon 11. L'amorceur est le peroxyde de bistrichloroacétyle. A titre de vérification, une série d'essais est effectuée au laboratoire (pour laquelle le peroxyde a été spécialement synthétisé), en tubes scellés, à -17°C, durant 7 jours. Le produit polymérisé est blanc. *"Outre une viscosité spécifique élevée, ces échantillons présentent une résistance à la chaleur exceptionnelle et donnent à 260°C des disques parfaitement incolores et de très bonne souplesse, en tous points comparables au polymère CF3 de CARBIDE".* On confirme donc que le procédé de Kellog n'est pas celui choisi par la SUCRP et que les polymères qu'il permet d'obtenir *"sont actuellement nettement supérieurs aux produits préparés en émulsion et aux échantillons de polymères allemands que nous possédons"*<sup>x</sup>.

3- Un système amorceur persulfate de potassium/métabisulfite de sodium/sel de métaux lourds (dont le fer) vient d'être breveté en France par Kellog (BF 1.058.877).

L'annonce d'une collaboration avec l'Electrochimie va nécessairement influencer fortement le programme. Suite à une question des chercheurs, la Direction de la Production précise sa pensée: *"Voilà la ligne de conduite que nous pouvons vous donner et qui est la conséquence de ce que Mr Bô<sup>2</sup> a eu l'occasion de rencontrer à une ou deux reprises, ces temps derniers les gens d'Ugine, soit à propos du phénol au cumène pour Progil, soit au sujet d'une licence éventuelle de leur procédé de Fréon au Brésil. M. Bô ayant promis, en principe, à UGINE, de faire quelque chose en commun avec eux sur les dérivés fluorés (car ils sont bien plus calés que nous dans le domaine des Fréons et du travail avec l'acide fluorhydrique et les débouchés des polymères fluorés sont certainement trop faibles pendant au moins un certain temps pour que cette fabrication soit montée simultanément par plusieurs maisons en France), ce qu'il faut avant tout, c'est axer tous vos essais et notre politique sur la mise au point d'un procédé de polymérisation qui soit indépendant de brevet français car, si nous faisons quelque chose avec Ugine, il est probable que le travail sera partagé de la façon suivante:*

- Ugine fournira le Fréon 113,
- Ugine ou nous-mêmes, ferons le monomère,
- Nous-même voudrions faire la polymérisation

*Mais, si cette polymérisation était faite en commun, il faut que nous ayons un procédé de notre cru car il est inadmissible que nous puissions "négocier" quelque chose qui serait sous la dépendance d'un brevet d'un tiers.*

*On peut, par contre, laisser en suspens:*

- la préparation du Fréon 113 car Ugine dit l'avoir déjà étudiée et avoir un procédé (peut-être plus ou moins bien au point)
- et la préparation du monomère qui, d'après la relation de vos essais, semble être assez simple et facilement réalisable.

*Par contre, l'objectif numéro1 est " procédé de polymérisation indépendant"*<sup>xvi</sup>.

D'emblée, le procédé Kellog, en masse, qui donne cependant le meilleur produit, est écarté. D'ailleurs, *"outre qu'il est couvert par un brevet français, l'installation de ce procédé nécessiterait la mise en place d'un matériel compliqué"*. Par voie de conséquence, la fabrication de PCTFE du type KEL-F ou CF3 étant inaccessible, on change de référence: c'est l'Hostaflon de Hoechst qui devient la

<sup>1</sup> L'Hostaflon est le polymère fabriqué et commercialisé par Hoechst

<sup>2</sup> Président Directeur Général de Rhône-Poulenc

mire. Et ceci d'autant plus que, d'après les analyses, l'Hostaflon est très probablement préparé en émulsion. En effet, il contient du soufre, davantage même que le produit de la SUCRP (alors que le KEL-F n'en contient pas) preuve de l'existence, dans l'Hostaflon, d'extrémités de chaînes sulfonées provenant du couple amorceur persulfate/métabisulfite.

Reste que le procédé retenu doit être "*indépendant*". L'apparition du brevet Kellog apporte quelques troubles : il faut trouver un autre système amorceur. Or, à la même époque, un problème similaire se posait à Rhône-Poulenc pour la polymérisation de l'acrylonitrile et il avait été résolu par un couple redox original: chlorate de sodium, persulfate de potassium. On l'applique donc au CTFE avec un certain succès au point de vue taux de conversion et viscosité réduite. Il faut encore vérifier si la coloration n'est pas rédhitoire. L'étude est arrêtée avant que la preuve soit totalement faite. Entre temps en effet, on a acquis la conviction que le brevet américain de Kellog, donc également son correspondant français, sur la polymérisation en émulsion n'est pas valable. Le souci du laboratoire est donc d'étudier en détail les paramètres du système persulfate de potassium/métabisulfite de sodium/ferricitrophosphate de sodium pour l'optimiser et d'extrapoler la fabrication dans un appareillage plus important pour pouvoir approvisionner l'aval avec des quantités plus grandes de polymère. Un réacteur de polymérisation de 28 litres, en acier inoxydable NSMS, entre en fonctionnement en octobre 1954; il permet de préparer 2 kg de polymère par opération, de qualité comparable à celle de l'Hostaflon. Six mois plus tard, c'est une chaîne complète, du monomère au polymère, qui est mise en place à l'Atelier Demi-Grand, soit:

- un réacteur de 20 litres (20 bars)
- un polymériseur de 28 litres, en acier inoxydable, poli électrolytiquement
- un grignard de 50 litres pour la coagulation

Cette installation fonctionne correctement mis à part quelques problèmes mécaniques. Parallèlement on s'équipe, au Laboratoire d'application, pour étudier la transformation du PTFCE, avec du matériel spécial pour injection et extrusion à température élevée. On étudie les méthodes de contrôle spécifiques (ZST, NST).

La recherche dispose donc maintenant de moyens importants pour passer à une échelle supérieure.

En octobre 1955, l'étude est arrêtée, définitivement.

### ***Les polymères fluorés à A.F.C. Pechiney***

Pechiney fabrique à Salindres depuis 1899 l'acide fluorhydrique, ainsi que le fluorure d'aluminium et la cryolithe nécessaires à son industrie de l'aluminium.<sup>xii</sup>

La mention de travaux de laboratoire concernant des produits organiques fluorés n'apparaît pas avant 1951<sup>xiii</sup>. La motivation initiale est essentiellement la production de chlorotrifluoroéthylène<sup>xiv</sup> en vue de sa polymérisation. Auparavant toute fois, on avait cherché à s'entendre avec l'Electrochimie (Ugine) pour travailler en commun. Mais on avait appris avec surprise que, en dépit des contacts en cours, cette dernière avait décidé de monter une fabrication en toute indépendance. A la suite de quoi Pechiney se tourne vers Du Pont. Début 1951, un contrat de licence est signé avec Du Pont Kinetics pour "*certaines produits fluorés*". Au cours des échanges avec les Américains, ceux-ci proposent aussi de céder une licence pour leur Téflon, toutefois non exclusive et sans know-how. Aucune suite n'est donnée. Pechiney ne s'intéresse ni au Téflon ni à son monomère. Par contre, à partir de 1951, on trouve, dans les rapports mensuels, la trace de recherches effectuées au Laboratoire Central de l'usine de Salindres sur le fluorure de vinylidène (fluoration de l'acétylène) et sur le monochlorotrifluoroéthylène (déhydrochloruration par le zinc du Fréon 113).

L'étude de la polymérisation du monochlorotrifluoroéthylène ne semble pas faire l'objet d'une activité suivie. Mais elle aboutit cependant à l'installation d'un pilote d'une capacité nominale de 1500kg/mois de monomère et 500kg/mois de polymère, fonctionnant très épisodiquement. Pour le

procédé, les procédures décrites dans la littérature sont appliquées, à savoir: polymérisation en suspension aqueuse, amorçage par le système perbenzoate de tertio-butyle/citrophosphate ferreux. Le polymère est baptisé Terflène.

La production de monochlorotrifluoroéthylène cesse en 1958. On en a fabriqué, au total, 12.580 kg. Mais la production de Fréon 113 (et d'autres dérivés fluorés) se poursuit et se développe.

### ***Les polymères fluorés à la Société d'Electro-Chimie, d'Electrométallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine ("Electrochimie" ou "Ugine")***

Comme Pechiney, l'Electrochimie qui produit de l'aluminium dans ses usines des Alpes, fabrique aussi de l'acide fluorhydrique. Elle a démarré la production en 1916 dans une usine située à Saint-Fons. La fabrication a ensuite été déplacée et installée dans l'usine de Pierre-Bénite (Rhône). Comme Pechiney, l'attention de l'Electrochimie a été attirée à la fin de la guerre par l'évolution de la chimie du fluor aux Etats-Unis et l'importance prise par les produits fluorés organiques considérés comme les meilleurs agents frigorigènes (cycle thermodynamique, chaleur de vaporisation). Ces produits sont fabriqués et commercialisés par Du Pont sous le nom de marque Fréon. Elle décide donc de s'engager dans cette nouvelle filière. A partir de 1948, on produit d'abord au niveau pilote le trichlorofluorométhane, le dichlorodifluorométhane, le chlorotrifluorométhane. La technologie et les procédés s'appuient sur les informations recueillies lors des missions chez Hoechst, en Allemagne. En décembre 1948, une licence est achetée à la Kinetics Chemical, filiale de Du Pont de Nemours<sup>xv</sup>. Un atelier est monté l'année suivante.

L'Electrochimie acquiert donc une compétence industrielle dans la fabrication des hydrocarbures fluorés que, jalousement, elle n'a pas voulu partager avec Pechiney. Il n'est donc pas étonnant qu'elle soit intéressée par les nouvelles voies de développement que sont susceptibles d'apporter les polymères, polytétrafluoroéthylène et polychlorotrifluoroéthylène. Mais, elle-même ne s'y est pas lancée. Elle n'a aucune expérience dans la chimie des polymères en général qui sort totalement de son domaine de compétence. Dans un compte-rendu d'une réunion mixte Electrochimie-SUCRP intitulé "Etat actuel de la question (du polytétrafluoroéthylène) à la Société d'Electrochimie d'Ugine, en date du 4 octobre 1956, on peut lire "*L'étude de la polymérisation du tétrafluoroéthylène n'en est qu'à la phase préliminaire et une dizaine d'essais seulement ont été effectués*". On opère sur 70 grammes de monomère dans un réacteur de 150 cm<sup>3</sup>. "*Aucun essai n'a été fait à une échelle supérieure*". Avant 1956, on note quelques essais ponctuels relevant plus de l'initiative de quelques chercheurs que d'une volonté de la Direction : sur la préparation de polychlorotrifluoroéthylène de basse masses molaires pour huiles, en 1951, et de hautes masses molaires pour résines, en 1954.

L'activité de la Société d'Electrochimie dans le domaine des polymères n'a réellement commencé à se manifester qu'à propos de deux filières qu'elle a décidé d'exploiter: les monomères fluorés et l'acrylonitrile. C'est à cette époque qu'est installée une cellule de recherches dédiée aux polymères, à Pierre-Bénite (Centre de Recherches de Lyon, CRL).

### ***Les polymères fluorés à Saint-Gobain***

Comme dans de nombreuses sociétés françaises, le laboratoire de recherches de Saint-Fons de Saint-Gobain s'intéresse aux monomères fluorés, en fait essentiellement au monochlorotrifluoroéthylène, à partir de 1950<sup>xvi</sup>. Le monomère est synthétisé au laboratoire: l'objectif est d'étudier sa copolymérisation avec le chlorure de vinyle dont l'homopolymère est fabriqué industriellement en masse à Saint-Fons et également son homopolymérisation. Il s'agit d'essais de laboratoire limités en nombre. En 1953, la construction d'un pilote de synthèse du monomère fluoré est prévue, montage dont l'opportunité s'avérera discutable, le monomère devenant disponible commercialement en France à partir de 1954. La voie copolymérisation est abandonnée au profit de l'homopolymérisation en masse, l'idée étant, vraisemblablement, de valoriser l'acquis technologique du procédé PVC masse (Système amorceur peroxyde de benzoyle ou azobisisobutyronitrile, taux de conversion de l'ordre de 68%). Mais cette étude ne semble pas avoir motivé sérieusement la recherche.



En 1954, Saint-Gobain est approché par Kellog pour la vente en France de sa gamme de polymère polymonochlorotrifluoroéthylène commercialisée sous le terme de résines Kel-F. Kellog est un partenaire connu de Saint-Fons qui lui a confié, pour les Etats Unis, la charge de l'ingénierie du procédé masse. L'affaire est conclue. Mais il s'agit là d'une action de négoce, sans activité industrielle ni transfert technologique, qui portera surtout sur les huiles.

### ***La création de la Société des Produits Fluorés (S.R.F.)***

Ainsi, parmi les quatre sociétés qui s'intéressent aux polymères fluorés, seules deux d'entre elles ont approfondi le sujet à travers des recherches personnelles : Rhône-Poulenc et Pechiney. Et seule Rhône-Poulenc s'est réellement investie dans une recherche plus approfondie. Toutes ont écarté le PTFE au profit du PCTFE.

Dans le courant de l'année 1955, *"sur l'initiative de Rhône-Poulenc, il (est) envisagé d'exploiter en commun, en France, (la fabrication de polymères fluorés), dans une société à laquelle participeraient Rhône-Poulenc, Ugine, Pechiney et Saint-Gobain"* <sup>xvii</sup>. Rhône-Poulenc a donc décidé d'étendre ses propositions à deux autres partenaires français concernés par les dérivés fluorés. Il est clair qu'elle a convaincu ses interlocuteurs que *"tout le monde se rendait compte combien il serait déraisonnable que se créent plusieurs exploitations, étant donné l'exiguïté du marché"* <sup>xviii</sup> et, faut-il ajouter, qu'il était plus prudent de partager les risques. Ne pas s'engager seul dans une affaire nouvelle était aussi une pratique courante, voire constante, des industriels chimistes français de cette époque.

Les apports des cocontractants sont les suivants:

- . Rhône-Poulenc sait polymériser le monomère du Kel-F, mais n'a pas d'expérience sur le monomère du Téflon et pas d'expertise particulière des monomères.
- . Pechiney sait polymériser le monomère du Kel-F, dispose d'un atelier de 1.500 kg/mois de monomère et 500 à 1.000 kg/mois de polymère, n'a pas d'expérience du Téflon et de son monomère
- . Electrochimie sait faire le monomère du Kel-F et, au laboratoire, également celui du Téflon mais n'a pratiquement pas d'expérience des polymères.
- . Saint-Gobain n'a pratiquement pas d'expérience technique, mais possède l'accord avec Kellog qui lui permet d'envisager une licence de fabrication au moment opportun.

La Société des Résines Fluorées (SRF) est créée le 24 avril 1956. Le capital est réparti à égalité entre les quatre sociétés. Il est prévu de fabriquer le polytétrafluoroéthylène et le polychlorotrifluoroéthylène sur le site de Pierre-Bénite de l'Electrochimie. Pour l'instant, on ne choisit pas les procédés (interne ou externe (Kellog-Minnesota ou Hoechst) pour le polychlorotrifluoroéthylène ) mais on interroge Du Pont et Kellog via Saint-Fons.

Kellog est réticent mais, en définitive, donne son accord. La position de Du Pont n'a pas varié : accord de cession de licence mais refus de communiquer le know-how.

La gestion de cette affaire quadripartite est complexe:

- Les charges de direction sont assurées par un représentant de chacune des sociétés, sauf Saint-Gobain.
- La menée à bien du projet exige un accord sur la répartition des sujets entre les différentes sociétés donc entre les différents sites de recherches. Rhône-Poulenc (Saint-Fons) et l'Electrochimie (Pierre-Bénite) sont chargés du polytétrafluoroéthylène (Rhône-Poulenc s'occupe plus particulièrement de la polymérisation en émulsion et des applications), et Pechiney (Aubervilliers) de la polymérisation en suspension du monochlorotrifluoroéthylène.

On choisit de fabriquer du polychlorotrifluoroéthylène selon le procédé Kellog et de le commercialiser sous le nom de Voltalef. Pour le polytétrafluoroéthylène, la licence Du Pont est acquise

mais le procédé industriel est à mettre au point. Il est prévu de commercialiser le produit sous le nom de Soreflon. L'atelier sera installé sur le site de Pierre-Bénite, décision imposée par l'Electrochimie qui en a fait une condition *sine qua non* de sa participation. A l'origine la production prévue est de 20 tonnes/an de Soreflon et 20 tonnes/an de Voltalef.

## Les procédés

### Voltalef

La polymérisation est effectuée à  $-23^{\circ}\text{C}$ , en masse. Le monomère est coulé dans des tubes en acier inoxydable de 150 cm de diamètre et 1,20 m de long. L'ensemble est refroidi à  $-23^{\circ}\text{C}$ . L'amorceur (peroxyde de diacétyle) est introduit dans les tubes qui sont maintenus à cette température durant le temps nécessaire, de l'ordre de 7-8 jours, puis ouverts. Le dégazage est effectué à température ambiante, puis à  $90^{\circ}\text{C}$ . Le taux de transformation est de l'ordre de 40%. Après ouverture des tubes, le polymère est extrait par un vérin hydraulique. Le pain est séché et broyé. C'est, à l'époque, le seul procédé permettant d'obtenir un produit blanc

### Soreflon.

Les deux techniques de polymérisation en suspension et émulsion sont étudiées et exploitées.

Le monomère est préparé par pyrolyse du monochlorodifluorométhane (Fréon 22) dans un four à  $600-800^{\circ}\text{C}$ . La pyrolyse donne de très nombreux sous-produits qu'il faut éliminer : certains jouent le rôle de limiteur de chaîne alors qu'il est indispensable de produire de hautes masses molaires (car les interactions entre chaînes macromoléculaires sont faibles). Ils sont tous très toxiques. En raison des dangers que présente la distillation (explosion, gaz toxiques), les colonnes de distillation sont enfermées dans une tour verticale de 25 mètres de hauteur et de 4 à 5 mètres de diamètre, entièrement en béton armé et ventilée. Les autoclaves sont sous casemate.

Ces précautions sont rendues indispensables en raison des risques considérables que présente cette fabrication (explosion, toxicité) pour la mise au point de laquelle ont été rencontrées de grandes difficultés et "*des problèmes techniques insoupçonnables et complexes*".

La production de Voltalef débute en décembre 1958, celle du Soreflon au premier trimestre 1960. Malgré le faible niveau des ventes, de nouveaux investissements importants sont engagés pour accroître les capacités : 30 tonnes pour le Voltalef, 50 tonnes pour le Soreflon.

Mais la situation est mauvaise. Une nouvelle augmentation de capital est encore nécessaire. A Pechiney on envisage de se retirer, d'autant plus que "*Les produits fluorés sont fabriqués à Pierre-Bénite, pratiquement sous la houlette d'Ugine. Saint-Fons ne vend que le Voltalef, Rhône-Poulenc le Soreflon*". La situation économique va demeurer stagnante jusqu'en 1965, date à partir de laquelle Electrochimie Ugine reprend intégralement l'affaire.

Polymères fluorés -Ventes (tonnes)		
Année	Tonnage	Remarques
1960	5,153	Déclaration syndicale
1961	18	Déclaration syndicale
1962	11,2	Déclaration syndicale
1963	15,4	Déclaration syndicale
1964	49	Déclaration syndicale
1965	16	Déclaration syndicale
		Reprise de la société par Electrochimie Ugine
1967	120	Chiffre société
1971	400	Chiffre société

Par la suite, la gamme de l'usine de Pierre-Bénite (devenue successivement Ugine-Kuhlmann, Pechiney-Ugine Kuhlmann, Atochem ...) évoluera. La production de Soreflon est arrêtée en 1979. Par contre un nouveau polymère, le polyfluorure de vinylidène, entre dans la carte commerciale.

### ***Les activités polymères fluorés à Pierre-Bénite***<sup>3</sup>

Le démarrage industriel des polymères fluorés commence vraiment à partir de l'intégration de toutes les activités au sein de l'Electrochimie à Pierre-Bénite où sont regroupés maintenant les organes de direction, de recherches, d'application et de production.

#### **Le Soreflon**

##### Les deux techniques de polymérisation :

###### \* Polymérisation en suspension dans l'eau

La qualité de la dispersion est réglée par le niveau de l'agitation: on n'utilise pas de colloïde pour stabiliser la suspension. La solubilité du monomère, quoique très faible, est suffisante pour assurer l'amorçage par un catalyseur redox : la propagation se poursuit dans la phase solide précipitée dispersée. Le cycle complet de polymérisation, à l'atelier, est de l'ordre de 4 heures. La réaction est conduite à 20°C, l'autoclave étant refroidi par une saumure à -20°C, mais la température intérieure peut monter jusqu'à 80°C. Après polymérisation, le produit se présente sous la forme d'une poudre de granulométrie hétérogène. Cette poudre est filtrée, lavée, séchée, éventuellement broyée, les niveaux et la qualité du broyage étant dictés par les impératifs de l'application ultérieure. Certains types de produits nécessitent un traitement complémentaire.

Au niveau industriel la capacité des réacteurs est de 800 litres.

###### \* Polymérisation en émulsion

C'est une émulsion du type classique avec un émulsifiant perfluoré ou chlorofluoré. A l'origine, l'émulsifiant était fabriqué sur le site, à l'atelier pilote. C'était un acide type Kell-F, en C8. Vu le coût élevé de cette fabrication annexe, elle a été arrêtée et l'émulsifiant acheté directement à la société américaine 3M. La taille des particules est de l'ordre de 0,2 à 0,3 micromètres. La polymérisation est conduite en discontinu, toujours en réacteurs de 800 litres, au niveau industriel. Le cycle de polymérisation est de 2 à 3 heures; l'extrait sec est de 20 à 30%. Après polymérisation, la dispersion est coagulée par addition d'un agent précipitant (électrolyte ou solvant miscible à l'eau). Le précipité se présente sous la forme d'une poudre constituée d'agglomérats poreux.

Les dispersions sont utilisées soit en l'état, soit concentrées jusqu'à 60 % d'extrait sec, par évaporation ou par électrodécantation<sup>4</sup>

Quelle que soit la technique de polymérisation mise en œuvre, les modalités d'exploitation doivent répondre à deux impératifs:

- Opérer dans des conditions de sécurité maximum en raison des risques déjà évoqués : toxicité des impuretés du monomère, sensibilité de ce monomère capable d'exploser en l'absence d'air en donnant du carbone et du tétrafluorure de carbone, ou de fixer l'oxygène même à basse température

<sup>3</sup> Ce chapitre a été rédigé sur la base d'entretien avec M. Claude Tournut (qui a fait toute sa carrière professionnelle sur les polymères fluorés à Pierre-Bénite) et des documents de la littérature ouverte qu'il nous a aimablement communiqués, notamment le texte d'une conférence donnée, à Strasbourg le 10 février 1998.

<sup>4</sup> En pratique, les produits issus de la polymérisation en émulsion sont utilisés sous deux formes : dispersion en l'état ou concentrées à 60% (cf. ci-dessus) ou sous forme de poudre obtenue par coagulation de la dispersion par les techniques évoquées ci-dessus, mais surtout par agitation mécanique)

pour former un époxyde instable. "Les risques d'explosion étant proportionnels à la concentration en monomère, celui-ci n'est introduit dans les réacteurs de polymérisation qu'à l'état gazeux, sous des pressions qui n'excèdent pas 25 bars. Le mode d'agitation doit être particulièrement étudié pour maintenir constamment sous l'eau un polymère particulièrement hydrophobe dont la densité apparente est très inférieure à l'unité".

- Polymériser avec des composants chimiques "extraordinairement purs", pour obtenir des masses molaires très élevées. Les macromolécules de PTFE sont linéaires. Mais les interactions inter chaînes sont faibles et doivent être compensées par leur nombre, c'est à dire en fait par la longueur des macromolécules. Il est donc impératif d'éliminer des réactifs utilisés toute substance susceptible de jouer un rôle de limiteur ou de bloqueur de chaîne. Des progrès décisifs ont été acquis lorsque les laboratoires ont pu mettre au point des méthodes d'analyse suffisamment fines.

NB : Les impuretés oléfiniques contenant à la fois du fluor et de l'hydrogène (par exemple le fluorure de vinylidène) sont également très néfastes car elles copolymérisent avec le tétrafluoréthylène et constituent des points faibles qui sont coupés au cours du traitement thermique du PTFE lors de sa transformation.

### Les activités aval : la transformation

Ugine exploite donc les deux procédés de polymérisation. La possession des deux techniques est rendue nécessaire pour répondre et s'adapter à la diversité des applications. Le PTFE est un polymère cristallin dont le taux de cristallinité est de l'ordre de 93 à 97%. Son point de fusion est de 327 °C (347°C pour la première fusion). Thermiquement, c'est un produit très stable dont les caractéristiques sont conservées à 350°C en service continu. Sa masse molaire très élevée, entraîne comme conséquence une viscosité à l'état fondu également extrêmement élevée. Aussi, la mise en œuvre du PTFE n'est-elle pas justiciable des procédés de transformation des polymères de commodité. Il faut recourir à des techniques spéciales et, en particulier, pour ce qui concerne la confection de produits moulés, à celles utilisées pour la métallurgie des poudres: mise en forme à température ambiante par frittage, puis cuisson. On voit ici l'importance du rôle de la granulométrie et de la maîtrise de la technologie du broyage.

Les particularités de la transformation du polymère ont nécessité l'installation d'un équipement spécifique à Pierre-Bénite, au laboratoire d'application et à l'atelier de transformation.

#### \* Transformation à partir de polymères en grains, type suspension.

Elle comporte les deux étapes précitées pour la métallurgie: préformage à froid qui permet de fabriquer une préforme manipulable avec quelques précautions, frittage à 370°C selon un programme de montée en température: maintien à 370°C, refroidissement bien défini. La technique a été développée pour être applicable également à la confection d'objets creux, de petites pièces à formes compliquées, à la production de profilés et d'objets en série<sup>5</sup>.

#### \* Transformation à partir de polymère obtenu par coagulation de l'émulsion aqueuse.

La morphologie de la poudre issue de cette coagulation la rend apte à absorber des solvants organiques du genre essence C ou naphtha. Le mélange sec peut être extrudé à travers une filière qui le conforme et précède les deux opérations d'élimination du lubrifiant et de frittage. Cette technique est applicable au gainage des fils électriques et à la fabrication de rubans "cru" pour les industries électriques et mécaniques. (Dans ce dernier cas, il n'y a pas de frittage, d'où la dénomination ruban cru)

<sup>5</sup> Il y a analogie entre la transformation des poudres métalliques et celle du PTFE, mais également des différences importantes : dans la métallurgie des poudres, le frittage est effectué à température élevée sous pression, alors que dans le cas du PTFE, le préformage à température ambiante est fait sous pression et la « cuisson » ou « frittage » est effectuée sans pression)

### \* Dispersions.

Elles sont utilisées essentiellement pour la réalisation de revêtements antiadhérents sur supports métalliques, l'enduction, l'imprégnation de matériaux poreux tel que graphite, amiante, bronze, la fabrication de films minces.

### Croissance et déclin du PTFE à Ugine.

A partir de 1965, la production de Soreflon croît régulièrement mais reste modeste comparativement aux sociétés concurrentes. Elle est d'environ 1000 tonnes/an au début des années 1980 (La capacité mondiale est alors de l'ordre de 32.000 tonnes)

A cette époque, la concurrence fait rage. En Europe, des capacités nouvelles ont été installées en Italie (Montedison), en Angleterre (ICI), en Hollande (Du Pont), en Allemagne (Hoechst). Les prix chutent ; Pechiney-Ugine-Kuhlmann (qui a succédé à l'Electrochimie) est confronté à un choix stratégique fondamental:

- investir et doubler la capacité installée (1.000 tonnes). Mais à cette époque P.U.K. est dans une situation financière désastreuse. On parle de rachat par Occidental Petroleum.
- arrêter l'atelier. C'est couper irrémédiablement un rameau de la filière fluor.
- s'entendre avec un partenaire.

C'est cette dernière solution qui est retenue (ou qui s'impose). Le partenaire, c'est Montedison qui dispose d'un potentiel équivalent. Petit à petit, par étapes, les fabrications du polymère et du monomère sont progressivement arrêtées, l'atelier de finition continuant pendant plusieurs années avec le matériau brut provenant d'Italie et P.U.K. (devenu Atochem) travaillant à façon pour le compte de Montedison. Tout est arrêté vers 1990.

### **Le Voltalef (PTFCE)**

Mis à part la taille du tube, les conditions de polymérisation n'ont pas été modifiées depuis l'équipement initial de la S.R.F. Le monomère est polymérisé à  $-15^{\circ}\text{C}$ , dans le tube, sans agitation. L'amorçage est assuré par un peroxyde du type peroxyde de chloroacétyle fabriqué sur le site, car non transportable. Le cylindre de polymère est extrait avec un vérin et ensuite "épluché" pour éliminer les parties en contact avec la paroi métallique. Les copeaux sont récupérés pour fabriquer des huiles.

Dans la pratique, le produit étant cher et le créneau d'applications très étroit, le marché ne s'est jamais développé et la production a conservé un niveau très modeste. La production annuelle n'a pas dépassé 20 tonnes/an, y comprises les huiles (Niveau mondial de l'ordre de 100 tonnes/an). En définitive, la production a été arrêtée au cours des années 80. (Il ne subsistera, à terme, qu'un seul producteur mondial).

### **Le Foreflon (PVDF)**

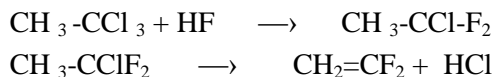
Ugine est évidemment intéressée *a priori* par tous les nouveaux débouchés pour son fluor. Le polyfluorure de vinylidène (PVDF) peut en être un. C'est un produit nouveau, intéressant par ses propriétés originales, qui, à la différence du PTFE, est justiciable des techniques classiques de transformation. Le PVDF est un polymère cristallin qui fond entre  $178^{\circ}\text{C}$  et  $160^{\circ}\text{C}$  (selon l'importance de la répartition des enchaînements des motifs monomères, tête-tête et tête-queue) et se décompose au dessus de  $300^{\circ}\text{C}$ . De plus, la concurrence est encore faible (mais on apprendra bientôt que Solvay s'engage dans la même voie)

Industriellement, le polyfluorure de vinylidène a été lancé sur le marché, en 1961 par la Société Pennsalt (devenue Pennwalt par la suite).

À l'Electrochimie (devenue Ugine-Kuhlmann), la décision est adoptée en janvier 1968 de s'engager dans ce nouveau métier et d'entreprendre les recherches nécessaires, sachant que l'intégralité du procédé est à définir, monomère et polymère, sans compter la mise en place de l'outil de transformation et d'application. La société doit mettre au point un procédé original, personnel, libre d'exploitation.

### Synthèse du monomère.

Parmi les voies possibles, Pierre-Bénite a choisi de partir du méthylchloroforme :



### Synthèse du polymère.

D'après la littérature, la polymérisation peut être effectuée en suspension ou en émulsion dans l'eau. Pierre-Bénite, après avoir expérimenté les deux techniques au niveau du laboratoire, fixe son choix définitif sur la polymérisation en émulsion (les concurrents utilisent soit l'émulsion (Pennwalt), soit la suspension (Kureha, Solvay)).

Les conditions de polymérisation (nature de l'émulsifiant, conditions de marche, nature de l'émulsifiant, concentration, conditions de récupération du polymère) sont des données confidentielles. Elles conditionnent les propriétés de la matière finale, et en particulier les qualités d'aspect: la blancheur en est une, problème récurrent considéré comme un critère de qualité important que Pierre-Bénite satisfait mieux que ses concurrents.

En 1971, un pilote de 60 litres est installé et entre en fonctionnement. La polymérisation débute au stade industriel en 1973-1974, en réacteur de 2m<sup>3</sup>. La capacité théorique est de 300 tonnes/an. Pratiquement, la même installation produira 450 tonnes. En 1980, une extension porte la capacité à 1500 tonnes/an.

A la fin des années 80, le groupe Elf, maison mère d'Atochem (qui a repris les activités de Pechiney-Ugine-Kuhlman, donc de Pierre-Bénite) achète Pennwalt, et son PVDF. Son nom commercial, Kynar, est adopté pour tous les produits des deux sociétés; la marque Foraflon disparaît. Une nouvelle augmentation de capacité a démarré en 2002 à Pierre-Bénite

### Les Applications.

Les débouchés du PVDF sont très techniques. Ils s'appuient sur les excellentes propriétés du polymère (thermiques, mécaniques, chimiques), sa remarquable résistance au vieillissement, ses propriétés piézoélectriques. Ces qualités sont mises à profit dans la câblerie, le génie chimique, les revêtements de surface<sup>6</sup>.

<b>Quelques propriétés des polymères fluorés fabriqués à Pierre-Bénite</b>			
<i>(Extrait du texte de la conférence de C.Tournut citée en référence)</i>			
	PTFE - Soreflon	PCTFE - Voltalef	PFDV - Foraflon /Kynar
Température limite d'usage	-150°C/+ 250°C	-250°C/ +150°C	-40°C/+150°C
Temp. de fusion	342°C/327°C	214°C	170°C
Temp.de décomposition	400°C	320°C	340°C
Transparence	opaque	Transparent jusqu'à 4 mm	Transparent en film mince
Densité	2,14/2,18	2,10/2,15	1,78

<sup>6</sup> Le filage a été tenté en collaboration avec Rhodiaceta. Il a été abandonné en raison de la densité trop élevée de la matière. Les fils de PVDF présente une triboélectricité négative supérieure à celle de la fibre Rhovyl

## ***Le polyfluorure de vinylidène chez Solvay à Tavaux***

En 1970, la Société Solvay n'exerce aucune activité dans le domaine des polymères fluorés. Sa décision de s'engager sur le fluorure de vinylidène s'insère davantage, semble-t-il, dans un souci d'exploitation de l'expérience acquise dans la polymérisation du chlorure de vinyle et de l'extension de sa gamme vers des produits plus performants, plus techniques, susceptibles d'occuper un créneau commercial plus rentable. Plus tard, elle complétera sa fabrication de polyfluorure de vinylidène par celle d'autres polymères fluorés par rachat d'unités industrielles en fonctionnement, à l'étranger. Parmi les nombreux sites de la société, c'est Tavaux qui est choisi pour cette expérience industrielle.

En 1974, un petit pilote de production de fluorure de vinylidène est installé dans l'enceinte du site de Tavaux. Le fluorure est obtenu à partir de difluoroéthane. Le coût d'exploitation étant jugé trop élevé, une autre voie de synthèse est étudiée au laboratoire de Bruxelles par fluoration du chlorure de vinylidène (produit sur le site de Tavaux) par l'acide fluorhydrique. Ces travaux à petite échelle, accompagnés d'études de polymérisation, sont poursuivis durant les années suivantes. Progressivement, pour la polymérisation, on passe du niveau laboratoire (20 litres), à l'échelle du réacteur de 300 litres, puis de 2 m<sup>3</sup> et 6 m<sup>3</sup>. Ces deux derniers réacteurs sont sphériques pour mieux résister aux pressions très élevées. Le PVDF est mis sur le marché sous la marque SOLEF.

L'intérêt du polymère se confirmant, Solvay décide de passer à un stade vraiment industriel en installant une unité de fabrication de monomère et en procédant à une extension du secteur polymérisation.

### **Le monomère**

L'acide fluorhydrique est approvisionné en wagons citernes depuis l'usine allemande Solvay de Bad Wimpfen. Le mélange des hydrofluoroalcanes obtenu par la réaction acide fluorhydrique-chlorure de vinylidène est soumis à un craquage thermique à 550°C qui libère l'acide chlorhydrique et le fluorure qui est rectifié. La nouvelle installation industrielle démarre en 1986.

### **La polymérisation**

Elle est effectuée en émulsion ou suspension sous des pressions élevées. A partir de 1990, la production est assurée par deux autoclaves de 8 m<sup>3</sup>. Outre les autoclaves, la chaîne est constituée par 2 séchoirs à lit fluidisé et un équipement de granulation Buss. Trois qualités sont fabriquées : deux homopolymères 1000 et 6000 qui diffèrent par le système amorceur, et un copolymère: 11000, ce dernier représentant la majorité des enlèvements.

Depuis 1975, Tavaux produit également sous la marque Vidar, une émulsion de PVDF destinée aux applications peintures en exploitant, à façon, le procédé de la société allemande SKW Trostberg. Le Vidar est vendu sous forme de poudre pour la confection de peintures destinée à des milieux corrosifs.

<sup>i</sup> Archives de la société Rhône-Poulenc

<sup>ii</sup> R.P. Direction Scientifique 27 mai 1946

<sup>iii</sup> R.P. DSRCI 25 avril 1948

<sup>iv</sup> R.P. Direction Scientifique 6 août 1949

<sup>v</sup> R.P. Note de Rhodia Inc 9 septembre 1949

<sup>vi</sup> R.P. Direction Scientifique 1er août 1950

<sup>vii</sup> R.P. note du 29 mai 1952

<sup>viii</sup> Industrial and Engineering Chemistry, 45 1786 1953

<sup>ix</sup> Industrial and Engineering Chemistry, 45 1347 1953

<sup>x</sup> R.P.-D.S.R.C.I, Rapport mensuel avril 1954; rapport 2180 (6 octobre 1954)

<sup>xi</sup> Rhône-Poulenc: Note 19740 de la Direction production (24 juin 1954)

<sup>xii</sup> Archives Pechiney 00 13 199953 L'usine de Salindres (Faure)

- 
- xiii Archives Pechiney
  - xiv Entretien avec M.Seignerin (Salindres)
  - xv Mémorial Ugine. Entretien M.Lichtenberger
  - xvi Archives Saint-Gobain Saint-Fons. Blois. Notes diverses
  - xvii Archives Saint-Gobain Saint-Fons Blois. Rapport annuel 1955
  - xviii Compte rendu des conversations du 10 novembre (M.Bô) 1955 Archives Rhône-Poulenc