

LES POLYAMIDES 11 ET 12 : LES RILSANS	1
De l'huile de ricin à l'acide amino-11-undécanoïque	3
Les étapes de la recherche et du développement	4
1940-1945	4
1945 - Plastique R	4
Organico	5
L'usine de Marseille	6
Le Rilsan pour textile	7
La filature à Valence	8
Les propriétés de la fibre Rilsan	9
Le Rilsan pour applications plastiques	9
La filiale brésilienne	9
L'approvisionnement en ricin	10
La situation du Rilsan en juin 1956	10
Production	11
La fin de la Société Organico	11
La cession de la S.V.A.T.	12
La S.N.P.A.	13
Aquitaine Organico, ATO - Polyamide 11- Polyamide 12	13
Propriétés comparées des Rilsan A et B.	15
Les applications des Rilsans A et B	16
Diversification: copolymères	16
Production	16
Le Rilsan à l'étranger: les filiales	16
Les changements de raisons sociales	16
Les sociétés concurrentes	16
<i>Sources.</i>	16

LES POLYAMIDES 11 et 12 : LES RILSANS

En 1808 est fondée à Thann, en Alsace, une fabrique industrielle de produits chimiques destinée à fournir aux « indienneurs » qui font métier d'impression sur toile et cherchent à concurrencer les toiles de coton décorées importées d'Orient (les indiennes), les produits chimiques qui leurs sont indispensables.

L'objet de cette nouvelle entreprise est donc la production d'acides sulfurique, nitrique, tartrique, de pyroligneux, de sels d'étain. Plus tard, sa carte commerciale s'enrichit de nouvelles fabrications, acide chlorhydrique, carbonate de soude Leblanc, soude caustique, chlorure de chaux, silicate de soude. La raison sociale de la société est "Etablissements Charles Kestner" du nom de son fondateur. Après la guerre de 1970, l'Alsace devient province allemande, la Société devient "Fabrique de Produits Chimiques de Thann" qui se transforme en "Fabrique de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse" après l'acquisition de deux petites sociétés mulhousiennes, productrices d'aniline et dérivés, de colorants et de divers produits chimiques organiques. La société pénètre ainsi dans le domaine de la chimie organique, très temporairement. En effet, après 1918, elle abandonne cette orientation pour consacrer tous ses efforts à la reconstruction de l'usine détruite durant la guerre. En 1922, elle consolide son fond de commerce de chimie minérale en développant une fabrication d'oxyde de titane pur, à partir d'ilménite, répondant ainsi à une offre de la Société des Terres Rares

détentrices des brevets. L'oxyde de titane prend une très grande importance industrielle. Sa fabrication se développe. De nouvelles installations sont nécessaires. En 1938, une usine est achetée à La Rochelle. On y installe un atelier d'électrolyse et un atelier de triage de sables du Sénégal d'où sont extraits ilménite et zircon.ⁱ

Les activités de la Fabrique des Produits Chimiques de Thann et Mulhouse restent ainsi fondamentalement basées sur la chimie minérale. Les vellétés de pénétrer dans la chimie organique qui s'étaient manifestées par l'acquisition signalée de deux sociétés mulhousiennes avaient tourné court. Cependant, en 1932 elle achetait une petite société, Organico, appartenant à un industriel alsacien faisant partie du Conseil d'administration. Organico fabrique à Nanterre des dérivés organiques divers, en particulier des produits dérivés de l'huile de ricin. *"Avec les produits de cracking de l'huile de ricin, l'œnanthal et acide undécylénique, Organico élaborait des compositions pour la parfumerie; par exemple, avec l'œnanthal était fabriqué le "jasminol", l'aldéhyde alpha-cinnamique et, avec l'acide undécylénique, elle préparait le "lactone pêche" qui était utilisé comme parfum pour la confiserie; elle préparait aussi des undécylénates métalliques et de nicotine"*ⁱⁱⁱ. L'œnanthalate d'éthyle est employé pour parfumer le cognac.

Les activités de la société Organico sont intégrées dans celles de Thann et Mulhouse pour constituer une Division des Produits Organiques.

Très professionnellement, les chimistes d'Organico s'intéressent à toutes les applications susceptibles d'apporter de nouveaux développements aux matières qu'ils produisent. A partir de l'huile de ricin on obtient l'acide undécylénique, acide éthylénique dont la double liaison est située en position 11, donc à l'extrémité de la chaîne opposée à la fonction carboxylique. Cet acide est un sous-produit mal valorisé. En 1939, les travaux de Carothers sur la polycondensation des molécules bifonctionnelles qui ont fait l'objet de nombreuses publications dans un périodique scientifique de grande audience, sont connus de la communauté scientifique. En France, Le Journal de l'Information, daté du 27 août 1938 a annoncé *"la découverte des Etablissements Du Pont de Nemours d'une fibre textile d'une matière tout à fait nouvelle qui est susceptible de révolutionner l'industrie textile"*. On saura dans les mois qui viennent qu'il s'agit d'un polyadipamide dénommé Nylon. En Allemagne, l'I.G. Farben prouve que l'on peut obtenir une matière de qualités voisines de celles du Nylon par polycondensation d'un amino-acide en C6, l'aminocaproïque, à partir de son lactame (caprolactame). Tout cela, les chimistes de Thann et Mulhouse ne l'ignorent probablement pas. Or, ils ont sous la main une base chimique peut être apte à synthétiser un amino-acide en C11, l'acide undécylénique, $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}_2\text{H}$. Si une fonction amine pouvait être fixée sur la double liaison, en position 11, ne pourrait-on pas préparer un amino-acide polycondensable en longue chaîne macromoléculaire ? Si cette hypothétique polyamide présentait des propriétés intéressantes ne pourrait-elle rivaliser avec le Nylon américain et les Perlon et Igamid allemands, et conduire à un vaste débouché pour les dérivés de l'huile de ricin ?

Le mérite de l'idée revient à deux chercheurs d'Organico, Zeltner et son collaborateur Genas, qui entreprennent cette nouvelle recherche à partir de 1938, à Nanterre. Elle n'est toutefois pas totalement originale dans la mesure où Du Pont de Nemours avait déjà envisagé d'utiliser l'huile de ricin mais pour fabriquer des diacides et diamines. Dans son compte-rendu de visite à Wilmington (août-septembre 1938), le représentant français de la S.U.C.R.P. rapporte que Du Pont étudie d'autresⁱ superpolyamides *"utiles"* en particulier à base de diacides et diamines en C11 et C12 (11-12) qui *"utilisent comme matière première l'huile de ricin"*; toutefois il s'agit là *"d'un renseignement très vague et non vérifié"*ⁱⁱⁱ. Mais déjà, en 1929, les rapports de l'Experimental Station mentionnaient dans le cadre de l'étude de la condensation des epsilon-amino-acides, la préparation et l'étude de l'acide aminoundécanoïque^{iv}. Cependant, les chercheurs français, eux, indiquent dans leur brevet de base (BF 828.265, 21 avril 1944) et confirment dans le texte du brevet 958.178 (30 octobre 1947): *"l'acide amino-11-undécanoïque n'a pas été décrit jusqu'à présent et son mode d'obtention est inconnu"*. Dans le premier brevet ils précisent le point de fusion (176°C) et les caractères de solubilité de ce produit

ⁱ Autres que les polyamides 6-6,10-10, 6-4, retenus dans un premier temps.

crystallisé en lamelles blanches. La guerre survient. Après l'armistice et l'annexion des territoires alsacien et lorrain, le gouvernement allemand met sous séquestre la Fabrique de Thann et Mulhouse. Zeltner et Genas sont pris en charge par la Société des Terres Rares, société à laquelle Thann et Mulhouse est liée. Le laboratoire de Nanterre est replié en zone sud où les recherches sont poursuivies dans le Laboratoire Central de la Compagnie d'Alais, Froges et Camargue (Pechiney), à Salindres (Gard).

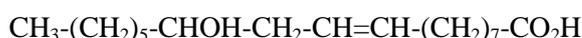
Pourquoi Salindres ? Pourquoi Pechiney ?

Le Laboratoire Central de Salindres est le seul laboratoire de Pechiney exerçant, à cette époque, une activité de recherches en chimie organique. Après 1940 et jusqu'en 1942, Salindres située dans la zone sud qui n'est pas encore occupée par les Allemands, peut poursuivre ses activités à l'abri du regard des autorités allemandes. La situation change en 1942, quand les troupes étrangères envahissent le reste du pays. La conséquence la plus immédiate et la plus dramatique est l'arrestation de Zeltner et sa déportation en Allemagne dont il ne reviendra pas.

Pechiney (intéressé par la chimie du titane² et du zirconium), la Société des Terres Rares, la Fabrique des Produits Chimiques de Thann et Mulhouse sont financièrement liées. Une partie du capital de la Société des Terres Rares est dans les mains de Pechiney. Une partie du capital de Thann et Mulhouse est dans celles des Terres Rares. Par ailleurs, depuis quelque temps, Pechiney s'intéresse aux matières plastiques (polystyrène, chlorure de polyvinyle), aux élastomères, et d'une façon générale à toute cette nouvelle chimie macromoléculaire prometteuse de nouveaux matériaux. L'essor des textiles artificiels et, maintenant, l'arrivée de nouvelles fibres synthétiques comme le Vinyon et surtout le Nylon dont Du Pont de Nemours vante, avec raison, les qualités extraordinaires, suscitent un grand intérêt dans le monde scientifique et industriel. Le souci est dans l'air. Et il n'est pas étonnant de trouver, dès 1928, un brevet déposé par la Compagnie d'Alais, Froges et Camargue sur la soie artificielle³. Un brevet sans intérêt et sans suite, certes, mais qui témoigne de la sensibilité d'une société, jusqu'à présent peu ou pas orientée vers la chimie organique et les matières plastiques, à ces nouvelles matières textiles. Son président, Raoul de Vitry, est ouvert aux idées nouvelles. Le polyamide de Zeltner en est une.

De l'huile de ricin à l'acide amino-11-undécanoïque

De la graine⁴ décortiquée du ricin, est extraite, par pressage à froid ou à chaud, une huile constituée de triglycérides mixtes de divers acides: ricinoléique, palmitique, oléique, stéarique, linoléique, dioxystéarique où l'acide ricinoléique est toujours majoritaire, de l'ordre de 85%, quelle que soit la provenance géographique des graines. La formule de l'acide ricinoléique a été démontrée par Haller, en 1910:



Par distillation de l'huile de ricin sous pression réduite on obtient:

- l'œnanthal $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CHO}$
- l'acide undécylénique $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}_2\text{H}$

Cette opération présente un meilleur rendement si elle est appliquée à l'ester méthylique.

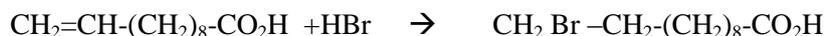
La transformation de l'acide undécylénique en acide amino-11-undécanoïque nécessite deux étapes délicates dont l'une était considérée comme impossible avant les travaux de Zeltner et Genas:

² En,1939 A.F.C. fabrique du chlorure de titane, à Saint Auban, à partir d'ilménite.

³ BF 662.669 Procédé de préparation de soie artificielle

⁴ Le taux d'extraction moyen est de 460 à 470 kg d'huile par tonne de graine

- la préparation de l'acide 11-bromo-undécanoïque par fixation de l'acide bromhydrique sur la double liaison. Normalement, l'atome de brome se fixe en position 10⁵. L'orientation vers la position 11 est cependant possible, à condition d'opérer en présence de peroxyde (effet découvert par Kharasch en 1933).



- le remplacement de l'atome de brome par un groupe amino ($-\text{NH}_2$) peut être réalisé généralement par ammonolyse directe avec l'ammoniaque. Il en va différemment dans le cas d'un halogéno-acide. Genas a montré que la réaction est possible lorsque l'atome d'halogène est fixé sur un atome de carbone primaire par l'action d'une solution aqueuse ammoniacale.



L'acide amino 11 undécanoïque est un solide cristallisé, fondant à 184°C. Il est peu soluble dans l'eau à 20°C (0,2%), mais la solubilité croît rapidement avec la température. Elle est de 59% à 140°C.

*Les étapes de la recherche et du développement*⁶

1940-1945

Les conditions de travail sont difficiles; la matière première manque. On arrive cependant à préparer de petites quantités des intermédiaires chimiques et à polycondenser l'acide amino en solution phénolique. En 1942, quelques mois avant sa déportation dont il ne reviendra pas, Zeltner peut présenter aux responsables des sociétés bailleuses de fonds, les premiers fils expérimentaux de polyundécaneamide. A ce stade de laboratoire, les propriétés du produit sont suffisamment probantes pour que la Société d'Alais, Frogès et Camargue accepte de cautionner la continuation des études. Les travaux sont donc poursuivis au rythme haché imposé par les circonstances, de plus en plus contraignantes, à Salindres, à Paris, dans les laboratoires du professeur Dupont, à l'Ecole Normale Supérieure et au Conservatoire des Arts et Métier dans les laboratoires du professeur Denivelle (par ailleurs administrateur à la Fabrique de Thann et Mulhouse). Une recherche universitaire est conduite à l'Institut de Chimie de Paris puis à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle par le Professeur Champetier qui y dirigera plusieurs thèses.⁷

1945 - Plastique R

Pour aller plus loin dans leur démarche industrielle, les dirigeants des sociétés mères décident, en 1945, de créer une association en participation dénommée "Plastique R". Le polyundécaneamide 11 est un produit nouveau. La Société des Terres Rares n'a strictement aucune expérience dans le domaine des matières plastiques. Pechiney, à Salindres, étudie la fabrication et les propriétés du chlorure de polyvinyle, du polystyrène, dont les caractéristiques, les conditions de transformation, les domaines d'application sont très différents. Personne dans ces deux sociétés n'a la capacité de porter un jugement sur la valeur du produit. Le recours à un arbitre extérieur, indépendant, est indispensable pour juger objectivement, sur preuves, afin de décider oui ou non s'il faut poursuivre l'étude.

C'est à la National Plastic Products, aux Etats Unis, que l'on s'adresse. Pour effectuer cette évaluation, la société américaine demande 1 tonne de produit. Il faudra un an, l'année 1946, pour arriver à produire cette quantité. C'est un effort énorme compte tenu du niveau de l'étude. On s'installe dans une usine de la Société des Terres Rares détruite par les bombardements, à Serquigny, dans l'Eure et mène à la fois recherche, mise au point, petite production. On introduit une étape supplémentaire: l'huile de ricin est soumise à une alcoololyse au méthanol; le cracking est effectué sur le ricinoléate de

⁵ Aélion et Champetier ont montré que l'amination en position 10 conduisait à des polymères de point de fusion plus bas (Comptes-Rendus 224 346, 225 631)

⁶ Remarquons qu'en juillet 1940, Rhône-Poulenc s'intéressait aussi à l'emploi de l'huile de ricin mais comme base de fabrication d'un autre acide amino, le 12-aminostéarique, pour modifier le Nylon 66.

⁷ La première thèse est probablement celle d'Aélion: Préparation et structure de quelques nouveaux types de polyamides, Ann.Chim.5 (1948)

méthyle. Les conditions de bromuration, d'ammonolyse sont réexaminées. Les moyens et les conditions de purification sont soigneusement étudiés.

"En octobre 1947, une tonne de polyundécanamide était envoyée aux Etats-Unis à la National Plastic Products. Le produit subit toutes les épreuves des utilisateurs dans les domaines du plastique et du fil: les opérations d'extrusion, de moulage, de câblage, de mise en œuvre pour l'obtention d'objets moulés furent sans problème. Les tests effectués sur les produits fabriqués montraient leur excellente tenue technique, physique, chimique; les propriétés mécaniques se sont avérées excellentes ainsi que les qualités thermoplastiques. Au laboratoire des essais qui avaient été menés parallèlement aboutissaient aux mêmes conclusions; la mise en œuvre remarquable du polyundécanamide supérieure à celle des nylons était encourageante; en plus, le plastique R montrait des qualités spécifiques que n'avaient ni le nylon, ni le perlon et qui laissait prévoir qu'il pourrait être employé pour des usages très particuliers qui seraient à innover".

Organico

Le jugement de la National Plastic Products est donc très encourageant. On peut aller plus loin et envisager l'étape suivante, semi-industrielle. Cette fois, c'est dans le cadre d'une nouvelle société, qui prend le nom d'Organico, que va se dérouler l'histoire industrielle du polyamide R, baptisé Rilsan⁸. Organico est fondée le 7 janvier 1947 par la Compagnie d'Alais, Froges et Camargue (Pechiney) et la société des Terres Rares, pour la fabrication du Rilsan. Le capital est partagé entre A.F.C. et la Société des Terres Rares (dont A.F.C. détient 50% du capital)⁹.

Il est décidé que le Rilsan et son monomère seront fabriqués à Serquigny dans une usine à construire qui devra allier deux fonctions: pilote de fabrication et unité de production. On prévoit à l'origine une fabrication de 400 kg/jour. La production sera vendue sous forme de poudre à mouler et de crins. *"Pendant l'année 1949, la fabrication rencontre un grand nombre de difficultés et on est loin, même en fin d'année, d'atteindre les 10/12 tonnes/mois théoriques. La décision sur l'opportunité de passer à une capacité de 60 tonnes/mois, ou même davantage, est reportée à plus tard"*^v. Deux ans plus tard, on peut enfin écrire: *"l'usine, après des mises au point qui ont été excessivement laborieuses et ont entraîné, à de nombreuses reprises, des modifications extrêmement profondes dans les modes opératoires employés et dans l'appareillage, tourne tout à fait normalement au rythme de 15/20 tonnes/mois, susceptible d'être aisément porté à 20/24 tonnes"*^{vi}. Nous ignorons le détail de toutes ces difficultés

En 1952, Organico, épaulée par Pechiney, décide de passer à l'étape industrielle. Il est prévu que:

- Serquigny reste le site de production du polymère et des activités de transformation plastique en aval. Pour le monomère la production reste également sur le site, temporairement, pour en préciser le procédé, définir l'appareillage sur une installation dite demi-grand qui sera transposée sur le lieu d'implantation, à définir de la future usine chimique. Pour la mise au point de cet appareillage, il est fait appel à la société américaine Foster Wheeler. Mais à terme, la construction d'une usine consacrée uniquement à la production doit être envisagée. Pour l'instant le rythme de la production est 15-20 tonnes/mois susceptible d'être porté à 20-24 tonnes/mois.

- Cette usine chimique définitive sera installée près d'une zone à proximité d'un port. On pense à Bordeaux, puis Marseille qui, en définitive, est retenue. Plus précisément, c'est à Saint Menet qu'il est décidé de construire cette usine dédiée uniquement à la synthèse du monomère et à la valorisation des produits chimiques annexes. Le choix de l'agglomération marseillaise est dicté par le site portuaire, évidemment, mais aussi par l'existence d'une industrie des graisses et huiles, de la savonnerie et du traitement des graines oléagineuses, ricin compris. Les travaux débutent en 1953, toujours avec le concours de la société d'engineering Foster Wheeler. Il est prévu que l'usine produise

⁸ Nom dérivé de celui de la Risle, rivière baignant Serquigny

⁹ Fin 1948, le capital est de 100 millions soit 4/9^{ème} pour A.F.C., 4/9^{ème} pour les Terres Rares (dont A.F.C. détient 50 % du capital), 1/9^{ème} pour la banque Worms

l'acide amino-11-undécanoïque mais valorise aussi la glycérine, l'œnanthal (produit de base pour parfumerie, cosmétiques) et ses dérivés chimiques, l'heptanol, utilisé pour la fabrication de phtalate de diheptyle (plastifiant), l'acide heptanoïque, base pour esters composants de lubrifiants spéciaux pour l'aviation, la glycérine et autres produits résiduels (métiloil¹⁰). Et on se décide pour une capacité de production de 2.500 à 3.000 tonnes/an de monomère.

La première expédition de monomère a lieu en février 1956, à destination de Valence.

L'usine de Marseille

Le procédé marseillais (Voir Annexe 3) exploité au démarrage de la fabrication est sensiblement différent de celui utilisé à Serquigny^{vii}.

Alcoolyse de l'huile de ricin brute, en cuve de 20 m³, sur le mélange: huile de ricin (8,5 tonnes) méthanol (de l'ordre de 300 litres), soude (de l'ordre de 44 kg), à 30/45°C., durant 15 minutes.

Le mélange obtenu subit les opérations suivantes

- récupération du méthanol par passage dans une colonne d'évaporation,
- récupération de la glycérine par décantation et lavage
- destruction des savons par traitement à l'acide sulfurique, suivi d'un lavage à l'eau chaude et séparation par décantation.

Craquage du Ricinoléate de méthyle.

Chauffage brutal par passage rapide (2 minutes environ sous 12 kg) dans un serpentín situé à l'intérieur du four de cracking, avec de la vapeur surchauffée à 550°C. La température du four est de l'ordre de 550°C. L'atelier est équipé de 4 appareils.

Distillation des produits craqués pour séparer les têtes d'œnanthol (l'œnanthal, l'œnanthol, l'undécylénate de méthyle) des huiles.

Hydrolyse de l'undécylénate de méthyle, catalysée par l'undécylénate de zinc, sur colonne vers 200°C. Suivie par la récupération du catalyseur et du méthanol, puis la distillation de l'acide undécylénique

: Hydrobromation. L'acide bromhydrique gazeux obtenu à partir de la solution d'acide bromhydrique dans l'acide acétique a été remplacé par l'acide de synthèse obtenu par réaction directe du brome et de l'hydrogène, dans un four en quartz chauffé à 750°C. La bromuration est réalisée sur la solution d'acide undécylénique dans le mélange benzène/ toluène 50/50. La réaction a lieu dans une colonne en grés de 11 mètres. La solution d'acide dans le mélange solvant, refroidi à - 15/-20°C, arrive en haut de la colonne, l'acide bromhydrique au tiers inférieur, l'air en bas. La solution d'acide bromundécanoïque sort par le bas de la colonne; elle passe dans un grignard émaillé chauffé à 85°C. L'équipement de l'usine est composé de 4 colonnes de réaction de ce type. Les opérations suivantes sont: la neutralisation de l'acide bromhydrique, la distillation du solvant et sa récupération, la purification de l'acide bromundécanoïque par distillation.

Amination. L'amine est obtenue par réaction d'une solution aqueuse ammoniacale à 40%, dans le rapport dérivé bromé/solution ammoniacale de 5/1, entre 20 et 40°C durant 72 heures. La température doit être maintenue entre 23 et 32°C. Neuf amineurs sont disposés en cascade. Chacun doit être agité d'une façon régulière.

¹⁰ Le Métiloil est constitué à 80% par des esters méthyliques des acides ricinoléique, oléique, linoléique, 9-10 dihydroxystéarique, le reste étant constitué d'acides libres et d'autres esters. Il est utilisable comme huile de coupe, huiles d'ensimage, savons industriels etc. (Magazine Aquitaine Organico 7-1969)

Après réaction, l'acide aminoundécanoïque est purifié par une série d'opérations successives: filtration, oxydation des sels ferreux, essorage, lavage, décoloration, dissolution, filtration, cristallisation.

Au total, il faut 2,7 tonnes d'huile de ricin pour obtenir 1 tonne d'acide aminoundécylénique

La production de l'usine de Marseille, en 1957, est de 4.000 tonnes de monomère. Elle est répartie en :

- 2.100 tonnes pour l'usine textile de Valence,
- 1.200 tonnes pour la production plastique à Serquigny,
- 700 tonnes pour l'exportation, essentiellement l'usine de la S.N.I.A. en Italie.

Le Rilsan pour textile

L'application plastique étant en bonne voie, à Serquigny, la fabrication du monomère étant maîtrisée, à Marseille, on peut penser maintenant à la seconde application, le filage, dont on avait retenu l'intérêt en 1942 sans que la question soit apparemment approfondie.

Organico et ses sociétés alliées n'étaient pas plus compétentes pour évaluer en profondeur l'intérêt d'une fibre obtenue avec le polyamino1lundacanoïque qu'elles ne l'avaient été pour juger de la valeur du Rilsan en tant que matière plastique. On savait faire du crin, mais pas du fil fin. Du crin avait été produit à Salindres, en 1947, sur un appareillage conçu, construit et mis au point à Salindres même. L'installation pouvait permettre de filer 50 Kg/jour^{viii}. L'application textile est plus délicate que la transformation plastique. La maîtrise du filage seul n'est pas suffisante; il a aussi la texturation, le bobinage, le moulinage, le retordage, l'ensimage et, de plus, la nécessité de connaître toutes les activités aval chez le transformateur textile.

Donc, comme pour le Rilsan matière plastique, Organico a recours à l'expérience et aux services de sociétés extérieures, étrangères, *"car l'expérience montre surabondamment qu'il n'est pas envisageable de produire du polymère sans association avec une filature"*^{ix}. Dans un premier temps, on s'associe le concours de la société allemande Perfog, spécialisée dans l'étude du matériel destiné à filer et étirer les polyamides. Un procédé de filage spécifique (procédé du Dr Schibert) est mis au point en collaboration, dans un atelier pilote installé dans la banlieue parisienne, à Argenteuil, dont l'activité a débuté en 1950. La première bobine de fil fin sort en mai 1951. Les travaux avec Perfog se déroulent en septembre-octobre de la même année.

La société italienne S.N.I.A. Viscosa, qui a été approchée pour la présentation en Italie de la schappe et des fils de Rilsan, manifeste un vif intérêt pour cette fibre. Elle est en train d'installer une filature de polycaprolactame, le Lilion (dont la production industrielle débutera en octobre 1957). La S.N.I.A. *"fonde, en Italie, la société Perfogit à laquelle est apporté, sauf pour l'Allemagne, l'ensemble des brevets et procédés Perfog. Les travaux de mise au point du textile Rilsan se déroulent alors dans le centre expérimental de la S.N.I.A.-Viscosa à Cesano Maderno, près de Côme, à la suite d'un protocole signé entre S.N.I.A. et Organico. Fin 1951, le problème de la filature est considéré comme résolu."*^x

A partir de février 1953, la S.N.I.A.¹¹ commence la filature régulière de fil fin de Rilsan dans un atelier pilote de Cesano. Le monomère est fourni par Serquigny (à partir de graines de ricin procurées

¹¹ La S.N.I.A. Viscosa (Societa Nazionale Industria Applicazionni Viscosa) fondée en 1922 a succédé à la S.N.I.A. (Societa di Navigazion Italo Americo, une société de transport maritime, à l'origine, diversifiée ensuite dans les activités de textile artificiel. Elle avait repris notamment l'Unione Italiana Fabbriche Viscosa qui avait succédé à la Société Italienne de viscose de Girard. Son directeur est Ricardo Gualino qu'on retrouve à la direction de la banque française Oustric, célèbre par son krach retentissant, en 1929. On doit à la S.N.I.A. le développement des fibres courtes, de la fibre Lanital à partir de caséine. En 1951, elle s'engage, avec Courtauld,

par la S.N.I.A.). Le procédé de filage est défini: le fondoir est alimenté directement en monomère: polycondensation, et filage sont enchaînés et continus.

Depuis 1952, Organico est en discussion également avec la filiale française de la société anglaise Courtauld, les Filés de Calais. Les échanges durent deux ans mais l'affaire ne se dénoue pas.

Le résultat global de toutes ces études est très positif et conduit les Français à envisager une exploitation industrielle de la filature de Rilsan. De son côté la S.N.I.A. prévoit d'installer une petite filature industrielle à Cesano Maderno. Une consommation de 5 tonnes/jour de monomère provenant de France est envisagée, à terme. Où faut-il implanter cette filature en France ? L'idée de l'installer à côté de la nouvelle usine de monomère est envisagée puis rejetée au profit d'une filature aux environs de Valence (Isère), région où la main d'œuvre féminine est abondante et la tradition du travail de la soie encore vivace. En mai 1954, on parle d'une filature témoin de 4 tonnes/jour, à installer avec le concours de Perfogit, agissant comme maître d'œuvre.

La Société Valentinoise des Applications Textiles (S.V.A.T.) est fondée le 31 mai 1954. Pour 95%, le capital est apporté par Organico, le reste (5%) par les groupes La Lainière de Roubaix (groupe Prouvost) et Schaeffer¹². La filature est construite en collaboration et avec l'aide technique de la S.N.I.A. Le monomère est fourni par l'usine de Serquigny en attendant le démarrage de la nouvelle usine chimique marseillaise.

La filature à Valence^{xi}

"La particularité de la chaîne de fabrication est sa continuité: le monomère est polycondensé en continu et alimente en continu les lignes de filages"^{xii}.

Par monomère on entend l'acide amino-11-undécanoïque. A l'origine, ce dernier est reçu sous forme d'une dispersion des cristaux solides dans l'eau, à 38% d'extrait sec, acheminée depuis Saint Menet dans des camions citernes calorifugés, à 70°C environ. A ce stade, on ajoute le stabilisant et les agents matifiants. Sous le nom de stabilisant est désigné un produit (l'acide stéarique principalement, sous la forme de stéarate d'ammonium) dont le rôle est de bloquer la polycondensation en terminant les chaînes macromoléculaires¹³. Plus tard, l'acide sera reçu à l'état sec sous forme de solide blanc cristallisé en plaquettes ou en aiguilles. A l'arrivée, il est remis en dispersion dans l'eau distillée¹⁴.

Les étapes du procédé (Voir Annexe 4) se déroulent ensuite d'une façon continue:

- Fondeur. Il est constitué d'une cuve chauffée par une double enveloppe et un circuit de tuyaux intérieurs. Une palette inclinée à rotation rapide projette le monomère sur les tubes chauffants, à 270°C. Dès cette étape, l'eau de la solution est éliminée (ainsi qu'une partie de l'eau de début de condensation) entraînant une partie de l'acide qui est récupéré par condensation après passage dans un tube à double enveloppe. A partir de 110°C, sous pression, le monomère commence à se condenser. C'est une masse en fusion qui sort du fondeur par un tuyau en siphon d'où elle est reprise par une vis d'Archimède pour entrer en tête du tube de polycondensation.

- Tube de polymérisation où se poursuit la condensation (cylindre en acier inoxydable de 11 mètres de haut et 300/250 cm de diamètre). Le chauffage est assuré par une circulation d'un fluide caloporteur type Dowtherm ou Gilotherm. Le tube contient des éléments fixes qui évitent un écoulement linéaire. A la sortie du tube, le polymère est repris par une pompe à engrenage et renvoyé sous pression aux têtes de filage à travers un circuit à double enveloppe, chauffé par Gilotherme. La capacité moyenne de production d'un ensemble, par jour, est de 600 kg de polymère. L'usine de

dans l'acétate de cellulose. En 1952, elle commence à fabriquer le Lilion, fil et fibre en caprolactame. Le Rilsan complète sa gamme. Avec le mélange Lilion-Rilsan, elle fabrique un papier synthétique, le Papertex.

¹² Pechiney et Schaeffer viennent de s'associer, par ailleurs, pour fonder la société Cordoual

¹³ Pratiquement on introduit 1,24% compté en acide stéarique par rapport au monomère sec.

¹⁴ L'acide amino-11-undécanoïque a un point de fusion : 184°C. Sa solubilité dans l'eau est faible à 20°C (0,2%), mais atteint 59% à 140°C.

Valence est équipée de 12 ensembles fondoir-tube de polymérisation. Le polymère est collecté dans un appareil avant d'être distribué, après passage dans une pompe à engrenage, vers les têtes de filature

- Filage: extrusion du polymère fondu par les têtes de filières et refroidissement immédiat par soufflerie. L'atelier de filage est équipé de plusieurs lignes pour filage simple ou multiple.

- Bobinage (après ensimage)

- Etirage

- éventuellement moulinage

La capacité prévue, à l'origine, est de 7 tonnes/jour de fil et fibre. Les premiers essais ont lieu en février 1956. En 1959 la capacité de production est de 1.500 tonnes/ans (production 43% du nominal) en fil continu et 650 tonnes/an (production 38% du nominal), en fibre.

Les propriétés de la fibre Rilsan^{xiii}

La S.V.A.T. produit du fil continu, du câble transformé par la suite chez les clients en rubans de fibres, par convertissage ou craquage, de la bourre (câble frisé et sectionné). La gamme couvre les titres de 18 deniers en 3 brins à 290 deniers en 100 brins. Les fils de Rilsan présentent une faible densité : 1,04 (donc un pouvoir couvrant élevé) à comparer à celle du Polyamide 66 (1,14), le Crylor (1,17), acétate de cellulose (1,32), la laine (1,32), la soie (1,35), le polyester Tergal (1,38), la viscose (1,5), le coton (1,5). Leur reprise d'humidité est faible (4 à 8 fois moins que les autres polyamides), la résistance chimique exceptionnelle (insoluble dans la plupart des solvants: toluène, éther, acétone trichloréthylène, bonne résistance aux acides dilués et excellente tenue aux bases). Toutes ces propriétés sont apportées par la longue chaîne paraffinique. On en fait des tissus pour l'ameublement, pour l'habillement (sous-vêtements, survêtements, chaussettes, tissus dentelles). Le Rilsan est utilisé dans la soierie, la bonneterie. Les textiles en Rilsan sont particulièrement reconnus et appréciés pour leur légèreté, leur toucher soyeux et doux, leur infroissabilité, l'absence d'allergie: c'est "*la fibre idéale pour tous les articles textiles qui doivent être en contact avec la peau*". Les fils peuvent être texturés (mousse, banlon, astralon, taslan) et mélangés à d'autres matières textiles. Pour la coloration, ils sont justiciables des colorants pour acétate, des colorants acides et métallifères.^{xiv}

Le Rilsan pour applications plastiques^{xv}

La procédure de polycondensation en milieu fondu appliquée à Serquigny est sensiblement identique à celle pratiquée à Valence. Le monomère, reçu en dispersion dans l'eau, passe dans un fondoir puis dans des appareils où la condensation s'effectue en milieu fondu, sous pression réduite pour éliminer l'eau. Mais ici l'opération est réalisée en discontinu.

On retrouve pour cette application plastique les qualités qui font l'originalité et l'intérêt du Rilsan dans le domaine textile : faible densité (1,04), absorption d'eau inférieure à celle des autres polyamides, résistance élevée aux produits chimiques. Il fond à 189°C et présente une très grande fluidité à l'état fondu ce qui le rend particulièrement adapté au moulage de parois minces, aux revêtements de câbles, au flaconnage, à la fabrication de feuilles minces, transparentes et stérilisables. La stabilité dimensionnelle, la résistance élevée au choc et aux vibrations font du rilsan un polymère technique de haute performance. Il est justiciable des techniques de moulage par injection, extrusion, extrusion-soufflage, de revêtement par poudre.

La filiale brésilienne

Au début de l'année 1951, sont entamés des pourparlers avec la société brésilienne Nitro Chimica. Celle-ci prévoit la construction, au Brésil, d'une unité industrielle complètement intégrée, de la cueillette du ricin à la filature du rilsan. Les produits chimiques dérivés ou associés (acide sébaciques, alcools supérieurs) seront vendus aux Etats-Unis. L'année suivante, le 6 avril est fondée la Rilsan Brasileira S.A. par Nitro Chimica. Organico reçoit 15% des actions et 5% de royalties sur le chiffre d'affaire textile, 3% sur le chiffre d'affaire des produits chimiques. La production prévue est de

5 tonnes /jour de fil. Fin 1955 l'atelier de filature démarre à Osasco avec du monomère français, relayé en juillet 1956 par la production de l'usine chimique brésilienne.

On reçoit plusieurs demandes d'industriels argentins, mexicains, anglais (Fisons), de Dewey, aux Etats-Unis pour la production de pellicules. Une petite société filiale est fondée aux Etats-Unis en vue d'étudier les possibilités de cession de licences. Mais il n'y a pas de suite.^{xvi}

L'approvisionnement en ricin

Le ricin est une ressource naturelle. Il pousse dans les pays tropicaux. La Société Organico doit nécessairement définir une politique d'approvisionnement en ricin.

L'origine principale est le Brésil. L'Afrique noire, l'Afrique du Nord, l'Inde présentent aussi des climats propices. Certaines régions françaises seraient aussi susceptibles de produire du ricin mais le coût de la main d'œuvre est rédhibitoire.

En collaboration avec les institutions spécialisées, la Société s'est intéressée à l'agronomie du ricin, à la sélection des variétés les plus productives, à la lutte contre les parasites, à l'amélioration des rendements par le choix des engrais les mieux appropriés. Les rendements ont pu être multipliés par 3 en quelques années^{xvii}. Vis à vis des producteurs, la Société a signé des contrats d'assistance garantissant un revenu fixe quelle que soit l'évolution du marché. Cependant, il est clair que, si l'économie d'Organico est indépendante des matières premières chimiques d'origine industrielle, elle est à la merci d'une matière agricole étrangère et de tous les aléas climatiques et politiques susceptibles de peser sur sa disponibilité et son approvisionnement.

Le rendement en huile de ricin est de l'ordre de 400 à 500 kg à l'hectare.

La situation du Rilsan en juin 1956

Au cours de la séance du 25 juin 1956 du comité directeur de la Société Pechiney, le Directeur de la Division 5 à laquelle sont rattachées les filiales, et, à ce titre, responsable d'Organico, fait le point sur la situation des activités de la société :

"La Société Organico a terminé sa période "pilote" pour commencer son exploitation industrielle.

L'usine de Saint Menet, près de Marseille, consacrée à la fabrication du Rilsan monomère et à la valorisation chimique des co-produits de cette fabrication, c'est à dire l'oenanthol, a une cadence de production volontairement réduite, de manière à permettre de résoudre le problème essentiel de la très haute pureté du monomère. Sa capacité fixée à 7 tonnes/jour, finalement arrêtée à 10-12 tonnes/jour, pourra être portée, moyennant des investissements modérés, à 14-15 tonnes/jours. Les premières expéditions de monomère ont été effectuées dans le courant d'Avril.

La mise au point d'appareillage complexe et la formation des opérateurs et des ouvriers qualifiés ont été assez laborieuses, mais, néanmoins, la transposition des résultats obtenus dans les unités pilotes à une échelle beaucoup plus grande, s'est effectuée dans des conditions qui font honneur aux services d'études et de recherches de la Société.

L'usine de Serquigny qui avait d'abord servi d'usine pilote a maintenant complètement achevé ses travaux de reconversion en vue d'assurer la polymérisation du monomère destiné à des emplois plastiques, la préparation des polymères utilisés pour l'industrie du moulage, ainsi que la fabrication de certains demi-produits. Le développement des applications plastiques du Rilsan s'accroît chaque jour dans un grand nombre de domaines. Cette usine absorbera une partie importante de la production de monomère réalisée à Marseille.

La filature de Valence, qui appartient à la Société Valentinoise d'Applications Textiles dont Organico détient 9 % du capital, a mis en route, dès février, sa première unité de filage. Les autres unités seront graduellement démarrées dans la mesure de leur montage et de la formation du

personnel. Au surplus, les dispositions ont été prises pour que la capacité de production actuelle puisse être doublée. Le matériel qui équipe l'usine, fourni par une filiale de la S.N.I.A. Viscosa, s'est révélé de haute qualité.

Les recherches concernant l'amélioration de la culture du ricin ont été poursuivies, tant dans les laboratoires de l'Union Française qu'en Afrique du Sud et dans d'autres pays.

Les travaux de génétique agricole, menés à bien avec le concours de spécialistes de l'institut Weizmann, ont permis de mettre au point les techniques de production de semences sélectionnées et, ainsi, de faciliter l'établissement de contrats de culture.

La S.N.I.A. Viscosa vient d'achever la construction à Cesano Maderno, près de Milan, d'une filature de Rilsan qui doit relayer l'usine pilote en fonctionnement depuis deux ans et permettre de répondre aux demandes très importantes de la clientèle italienne. Un accroissement substantiel de la production de cette filature est d'ores et déjà envisagé.

Au Brésil, l'usine de Rilsan Brasileira à Osasco, est presque achevée et une unité de filature a été mise en route avec du monomère importé de France dans le mois de janvier. Des difficultés tendant aux restrictions de toutes natures qui sévissent dans ce pays, ont retardé les travaux d'achèvement de l'usine chimique qui ne sera pas démarrée avant les premiers mois de l'année prochaine.

Des pourparlers pour la cession de licences sont en cours avec des groupes importants dans divers pays.

Les problèmes essentiels qui se posent pour Organico sont ceux de la productivité, c'est à dire de l'abaissement de ses coûts de production respectifs

D'une étude faite, il ressort qu'avec des prix de vente raisonnables, la Société devrait réaliser un chiffre d'affaire d'environ 5,5 milliards de francs.

Des conversations se poursuivent en vue de la consolidation des crédits à court terme par l'émission d'obligations convertibles pour un montant d'environ 1,5 milliards de francs.

Après huit années de travaux, d'abord au laboratoire puis à l'échelon pilote et après avoir traversé des moments difficiles, la Société Organico représente maintenant une affaire industrielle très rentable devant laquelle s'ouvre, tant en France qu'à l'étranger, de larges perspectives, notamment dans les domaines délicats de la fabrication et de l'emploi des matières filables de qualité."

Production

Les chiffres reportés sur le tableau concernent la société Organico. Ce sont les seuls chiffres précis, connus officiellement.

<i>Rilsan</i>	
<i>Année</i>	<i>Tonnes</i>
1958	300*
1959	650*
1960	1300**
1961	2814**
1962	3129**
1963	4245**
1964	4976**
*Chiffres estimés d'après le chiffre d'affaire déclaré	
**Déclaration syndicale	

La fin de la Société Organico

La cession de la S.V.A.T.

Le Rilsan textile n'arrive pas à percer malgré d'indéniables qualités: toucher particulièrement soyeux et chaud, faible sensibilité à l'humidité, faible densité (1,04), ténacité élevée. En contrepartie, il est vrai, le bas point de fusion du polymère peut être un inconvénient dans certains cas (188°C, contre 256°C pour le Nylon 66 et 220°C pour le Perlon)^{xviii}.

Mais le handicap majeur, considérable, est surtout le prix de revient : 30% supérieur à ceux du Nylon et du caprolactame. Or, pour 1960, la capacité de production prévue de polyamide 11 est de 6.500 tonnes/an et les besoins estimés en huile de ricin de 19.000 tonnes/an, soit de 12% des ressources mondiales¹⁵. *"Cette proportion pèse déjà sur les cours, une poursuite de l'expansion se répercuterait sur le prix de l'huile ; or, celui-ci entre pour une part considérable dans le prix de revient du monomère"*^{xix}.

La réflexion qui s'instaure à la Direction de Pechiney conduit à remettre en cause la croyance que le salut de la Société Organico dont la situation financière est précaire, est dans l'expansion de la chimie du ricin.

*"Il ne serait pas prudent d'investir encore des capitaux importants pour l'extension de l'usine de Marseille: la mise au point de nouveaux procédés de fabrication très économiques du caprolactame aura pour conséquence que le prix de revient de ce produit sera de l'ordre de la moitié de celui du Rilsan. Il faut s'attendre à une baisse générale des polyamides, le Rilsan ne pourra survivre que si on lui trouve, entre temps des applications vraiment spécifiques permettant de faire accepter un surpris en sa faveur (et il ne semble pas que ce soit dans le domaine textile que cela soit possible). Mais en outre, les recherches de laboratoires effectuées depuis plusieurs années par Organico, et ce que l'on sait des recherches entreprises par les sociétés chimiques qui s'intéressent à la valorisation du butadiène, laissent penser que dans quelques années un produit identique au Rilsan ou qui en sera extrêmement voisin, pourra être fabriqué à partir du butadiène, avec un prix de revient inférieur au prix actuel."*¹⁶

Les investissements de Serquigny et de Valence, faciles à reconvertir en cas de besoin sur un autre polyamide, apparaissent plus sûrs. Mais, en attendant, la production de monomère cessant d'être considérée comme extensible, se pose le problème de la répartition harmonieuse de ce qui est produit entre les deux secteurs d'utilisation. C'est dans le secteur plastique que l'on peut obtenir et maintenir grâce à ses qualités propres, les différences de prix de vente avec les autres polyamides qui sont nécessaires au Rilsan pour survivre.

D'où l'idée générale d'alimenter par priorité l'usine de Serquigny de manière à permettre à la branche plastique de poursuivre son expansion et, corrélativement de prévoir une reconversion progressive de l'usine de Valence sur une autre matière filable, le choix allant, en raison de considérations économiques vers le caprolactame."^{xxx}

La cession des activités textiles, étrangères par ailleurs à celles du groupe Pechiney, s'inscrit donc parfaitement dans cette logique. L'évolution de la situation du textile synthétique au cours des années suivantes témoigne que cette décision était probablement opportune. Le 1^{er} juillet 1961, la S.V.A.T., filiale d'Organico devient filiale de Rhodiaceta jusqu'en juin 1968. Elle conserve sa raison sociale. Mais la Direction Développement et la Direction commerciale sont assurés par la Rhodiaceta. En juin 1968 la raison sociale change; l'usine devient établissement du C.T.A. jusqu'en novembre 1971, puis Rhône-Poulenc-Textiles. L'accord prévoyait la reconversion progressive de l'usine et l'engagement, pour l'acquéreur d'acheter encore du monomère à l'usine de Marseille, jusqu'en 1963.

¹⁵ En 1966 Organico utilise 30.000 tonnes d'huile sur une consommation totale française de 42.000 tonnes

¹⁶ Ce point de vue avait ses opposants. Ainsi pouvait-on lire dans le numéro de Teintex daté du 15 octobre 1956 (C.Zuber, A.Baron) *"si les besoins textiles d'une population mondiale sans cesse croissante ne peuvent plus être atteints par les fibres naturelles (laine, coton, lin, soie), il n'est pas prudent, ni logique, de chercher un appoint que dans des matières premières telles que la houille ou le pétrole dont les gisements ne se renouvellent pas et seront épuisés dans un avenir relativement prochain. Il est donc intéressant pour l'avenir de l'humanité de savoir que des matières textiles de haute valeur, autres que les fibres naturelles, pourront être tirées du monde vivant"*.

Dans la pratique, c'est beaucoup plus tard, en 1971, que Rhône-Poulenc-Textile, héritier du C.T.A. informe Aquitaine Total Organico (qui a racheté Organico à Pechiney) que l'usine de Valence cessera d'acheter du monomère à l'usine de Marseille à partir de fin juin 1972. La fabrication du fil Rilsan est effectivement arrêtée à cette date, à Valence.

Selon certaines informations parues dans la littérature de l'époque^{xxi} et confirmées par témoignage, Aquitaine-Total-Organico entend, cependant, poursuivre cette fabrication et, dans ce but, crée une Direction Textile et recherche un autre partenaire industriel. Il se trouve que la S.N.I.A Viscosa, ancien partenaire d'Organico, agissant comme société d'ingénierie, a monté une petite filature de polyamide 6 à Saint Quentin, pour un client qui s'est révélé défaillant (Les Textiles Delcer). Cette installation est devenue disponible. Un contrat de travail est signé avec la Société NYSAM, filiale de la S.N.I.A. et d'A.T.O. Le démarrage industriel a lieu en mars 1972. A cette époque les marchés du Rilsan sont: les chaussettes haut de gamme, les sous-vêtements et survêtements, les tissus dentelles. Deux lignes de filatures sont installées, l'une pour le PA6, l'autre pour le Rilsan 11. La capacité installée est de l'ordre de 1.000 tonnes. L'affaire ne se révèle pas rentable. Le fil de Rilsan 11 n'est pas compétitif par rapport au PA66. L'affaire est liquidée vers 1979^{xxii}.

La S.N.P.A.

Au début de 1963, Pechiney (qui directement ou indirectement possède plus de 76% du capital d'Organico) est pressenti par la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine (S.N.P.A.) en vue d'une cession de la société Organico. La jeune S.N.P.A. qui possède le gisement de gaz de Lacq, a l'ambition de devenir un grand acteur dans le domaine prometteur des matières plastiques. Le Rilsan, matière plastique technique de haute performance, complèterait heureusement les projets en cours, à Mont, près de Lacq portant essentiellement sur des produits de commodités, polystyrène, polyoléfin. Et les laboratoires de recherches de Serquigny, apporteront des moyens et une expérience dont la Société ne dispose pas tant dans la chimie que dans la transformation des matières plastiques.

Organico entre dans le giron de la S.N.P.A. Quelques années plus tard (1966), la société fusionne avec la Société Aquitaine Plastiques fondée par la S.N.P.A. (consacrée aux activités de production de matières plastiques) dans le cadre d'une nouvelle société, Aquitaine-Organico.

Aquitaine Organico, ATO - Polyamide 11- Polyamide 12

Avant 1960, la Direction d'Organico, consciente des problèmes qu'allait poser l'approvisionnement en graine de ricin et du risque que toutes les dépendances (économiques, politiques) faisaient peser sur l'ensemble de son industrie, au fur et à mesure du développement du Rilsan, envisage des solutions alternatives¹⁷. La synthèse chimique de l'acide amino-undécanoïque, elle-même, à partir de sources pétrolières n'est pas économiquement envisageable. Il faut trouver un autre monomère entièrement accessible par synthèse chimique. Les résultats sont positifs: " *les recherches de laboratoire effectuées depuis plusieurs années par Organico, et ce que l'on sait des recherches entreprises par les sociétés chimiques qui s'intéressent à la valorisation du butadiène, laissent penser que dans quelques années, un produit identique au Rilsan, ou qui en sera très voisin, pourra être fabriqué à partir du butadiène avec un prix de revient inférieur à celui du procédé actuel*"^{xxiii}. Effectivement l'acide supérieur dans la série homologue, l'acide amino-12-dodécanoïque conduit à un polymère présentant des caractéristiques intéressantes, voisines de celles du rilsan, d'après les tests effectués en laboratoire.

L'examen des brevets déposés par Organico, depuis l'origine de la Société, permet de dégager une certaine chronologie des recherches (dans la mesure où il existe une bonne corrélation entre recherches effectuées et brevets déposés). On peut discerner approximativement les périodes

¹⁷ Ces craintes ont été illustrées une douzaine d'années plus tard. Entre 1972 et 1973, le cours du ricin a plus que quadruplé.

successives suivantes, sachant qu'il existe évidemment un décalage entre la période des recherches et la date de dépôt du brevet :

- Avant 1955: mise au point du procédé chimique conduisant à l'acide amino-1- undécanoïque. Le premier brevet, en date du 21 avril 1944 a été déposé conjointement par la Société des Produits Chimiques et Electrochimiques, Alais, Froges et Camargue et la Société des Terres Rares. Les suivants ont été déposés sous le nom d'Organico et, pour certains, au nom de Gregory (Directeur d'Organico, Président, Directeur Général de Thann et de la Société des Terres Rares) et de Denivelles (Vice-Président Directeur Général de Thann, Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers)

- De 1959 à 1961: application plastique et textile. Pour le textile les brevets sont groupés sur l'année 1959.

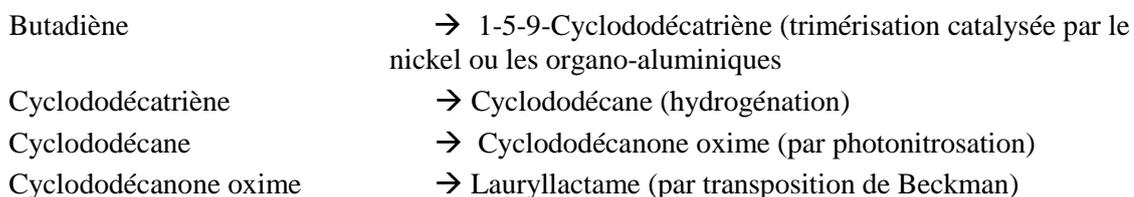
- A partir de 1962: nouvelle série de brevets concernant la chimie d'un nouveau procédé et la synthèse de lactames supérieurs. La matière chimique de départ est le cyclododécatriène, trimère du butadiène, pour accéder au dodécanolactame et à l'acide amino-12-dodécanoïque

- A partir de 1970 débute une série de brevets sur un procédé de fabrication du dodécanolactame par photosynthèse ex-cyclododécane (déposant d'Aquitaine Organico)

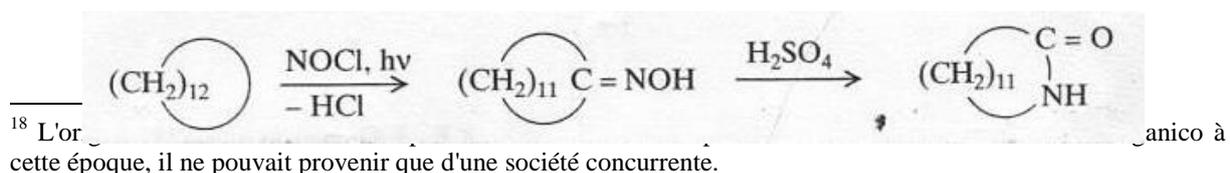
Concrètement, on s'est probablement très vite axé sur l'acide amino-12-dodécanoïque dont le polymère (qui sera dénommé Rilsan A) présente des caractéristiques très voisines de celle de l'acide amino-11-dodécanoïque (Rilsan B). Déjà, en mars 1960, alors que la Société appartient toujours au groupe Pechiney, l'usine de Valence reçoit de Serquigny un échantillon de 20 kg de paillettes de polyamide 12, stabilisées à l'acide stéarique et matifiées à l'oxyde de titane, pour essai de filature et comparaison avec le polyamide 11. Sur la base de cet examen (fondeur à 260°C, filage à 275°C, sous azote), les deux polyamides présentent des qualités voisines, à la viscosité de fusion près, plus faible, à température identique, pour le polyamide 12^{xxiv}. Ce dernier se distingue aussi par un module légèrement plus fort et une affinité tinctoriale inférieure. C'est le premier et le seul échantillon de polyamide 12 filé à Valence, dans des conditions industrielles¹⁸.

La synthèse de l'acide amino-12-dodécanoïque est complexe. Le produit de départ est le butadiène dont on sait qu'il peut donner un trimère cyclique, le cyclododécatriène 1-5-9, base de synthèses de produits en C12^{xxv}. La trimérisation est catalysée par le nickel et par le complexe trichlorure de titane/triethylaluminium. Il faut ensuite passer du cyclododécatriène à la cyclododécaneoxime qui sera transformée en lauryllactame par transposition de Beckman. Plusieurs réactions successives sont donc nécessaires pour accéder à l'oxime.

Les nombreux brevets (voir Annexes 1 et 2) qui ont été déposés à partir de 1962 permettent de penser que les chercheurs d'Organico ont hésité quant à la voie la plus intéressante industriellement. En définitive ils ont adopté la voie photochimique qui conduit à un schéma réactionnel plus court.



Par rapport aux procédés d'oxydation du cyclododécane en cyclododécanol et cyclododécane par l'oxygène en présence d'acide borique (notamment le procédé Bashkirov), la photonitrosation permet l'économie de plusieurs étapes. Le point délicat est le passage direct du cyclododécane à l'oxime selon le schéma réactionnel suivant :



Le mélange (cyclododécane, chlorure de nitrosyle, acide sulfurique, acide chlorhydrique, solvant) est envoyé dans un réacteur en continu, sous une forme dispersée, où il soumit à une irradiation. Cette réaction photochimique conduit à un mélange de l'oxime en milieu sulfurique que l'on sépare par décantation; les produits n'ayant pas réagi sont recyclés. L'oxime est transformée en lactame après réarrangement et hydrolyse. Le mélange subit une série d'opération de purification: cristallisation, distillation, hydrogénation sur nickel.

Le lauryllactame est produit dans une installation à Mont. On avait envisagé de fabriquer le cyclododécatriène sur le site. Une installation pilote en continu avait même été installée, mais, en définitive, le produit est acheté à la Société Shell qui le fabrique à Berre. Le sulfate de nitrosyle est fabriqué sur le site de Mont. Le démarrage industriel du procédé photochimique a lieu en 1969 sur la base d'une capacité de 4.000 tonnes/an. Dans la pratique, l'atelier ne sera vraiment opérationnel qu'à partir de 1971. Jusqu'à cette date, il fonctionnera davantage comme un gros atelier pilote. Problèmes de conception de l'installation, de purification du monomère (présence de chlorolactames, de lactames insaturés, impuretés nuisibles à la stabilité thermique), difficulté de travailler dans un milieu particulièrement agressif (la photonitrosation a lieu dans l'acide sulfurique à 85-90%). Les problèmes sont nombreux et sérieusement contraignants, en particulier ceux liés à la photonitrosation; recherche de lampes à haut rendement et durée de vie élevée, élimination de l'encrassement du réacteur photochimique (voir brevets en Annexe 1). La mise au point de la fabrication du lactame 12 a été longue et difficile.

Le passage du lauryllactame au polymère nécessite l'ouverture préalable du cycle par réaction avec l'eau. Le processus est voisin de celui utilisé pour la préparation de polyamide 6 à partir de caprolactame, sans toutefois l'opération de lavage.¹⁹

Pour la fin de 1975, la société ATO déclare pouvoir disposer d'une capacité de 8.000 tonnes de polyamide 11 et 8.000 tonnes pour le polyamide 12^{xxvi}.

Propriétés comparées des Rilsan A et B.

Propriétés comparées des PA-11(Rilsan A) et PA-12 (Rilsan B) (<i>Plast.Mod.Elast. 1975</i>)			
		PA11 standard	PA12 Standard
Densité	ASTM D-792	1,03-1,04	1,01-1,02
Point de fusion	ASTM D-789	184-187°C	174-177°C
Absorption d'eau en 24 heures	ASTM D-570	0,23	0,45
Résistance à la traction à la rupture	ASTM D-638	5,5-6	4-5,5
Allongement à la rupture %	ASTM D-638	300-350	150-300
Module d'élasticité en flexion	ASTM D-790	100	110

Comme le polyamide 11, le polyamide 12 (Rilsan A) dont les propriétés sont voisines est classé dans la catégorie des polymères techniques. Le Rilsan A est caractérisé par:

- une densité faible: inférieure à celle de Rilsan B et des copolyamides 610, 6, 66
- une très faible reprise d'humidité: <PA 612<PA 66<PA 6<PA 46
- un point de fusion de 175°C
- un coefficient de dilatation linéaire voisin de celui des alliages légers
- une bonne tenue au choc à -40°C
- une faible résistance au frottement
- une bonne résistance à l'abrasion

¹⁹ Le lauryllactame peut être polymérisé par voie anionique. La polymérisation est extrêmement rapide; elle est réalisable en boudineuse. ATO a déposé des brevets sur le procédé mais ne semble pas avoir donné une suite industrielle.

Les applications^{xxvii} des Rilsans A et B

Les Rilsan A et B étant des polymères techniques, ils concernent de nombreux secteurs industriels d'application: aéronautique, automobile, industries électriques, pièces industrielles, équipements sportifs

Un développement important est celui des poudres: poudres pour recouvrement, rotomoulage, poudres spéciales notamment: poudres ultrafines (marque ORGASOL) .

Diversification: copolymères

- Rilsan N. ATO a commercialisé pendant quelque temps le Rilsan N (substitution sur l'azote) pour les applications emballage^{xxviii}.

- ATO commercialise également des copolycondensats avec le caprolactame qui apporte une certaine souplesse.

-PEBAX. C'est une famille, brevetée dans le courant des années 1970, de copolymères séquencés formés de blocs polyamides et probablement de blocs polyéthers associant propriétés thermoplastiques et élastiques avec de bonnes caractéristiques à basse température, jusqu'à -40°C , une excellente tenue au choc et à la flexion alternée.

Production

Les chiffres de production étant maintenus strictement confidentiels, aucune donnée précise n'apparaît dans la littérature ouverte

Le Rilsan à l'étranger: les filiales

ATO s'est développé à l'étranger. Une usine a été implantée à Reading aux Etats-Unis (production de lactame 12 et polycondensation).

Filiales en Allemagne (Plate Bonn), Italie (Lang et Co), Japon, Angleterre (uniquement polycondensation).

Les changements de raisons sociales

Raisons sociales successives: Organico, Aquitaine Organico (1965), ATO (1971), Atochem (1984), Atofina (1999), Arkema (2004).

Les sociétés concurrentes

Arkema est la seule société au monde à fabriquer le polyamino-11-undécaneïque. Le polyamide 12, polyamino 12 dodécaneïque, est fabriqué également par Degussa (Vestamid L, Vestosint), EMS-Chimie (Grilamid), UBE (Japon, Ubesta).

Sources.

L'auteur tient à remercier particulièrement les nombreuses personnes qui ont accepté d'apporter leurs souvenirs et leurs témoignages, tout en particulièrement Mme C.Bernier, M J.L. Bonnet, M.C.Poulain.

-
- i Drouot M., Rohmer A., Stoskopf N. La Fabrique de Produits Chimique de Thann et Mulhouse. La Nuée Bleue
ii Bernier C. Document privé
iii Archives S.U.C.R.P. Rapport de mission aux E.I.Du Pont de Nemours août-septembre 1938 (Lardy)
iv Experimental Station E.I.Du Pont de Nemours. Extracted from Summary Report 1er octobre-31 décembre 1929: "*The acid NH₂-(CH₂)₁₀-COOH has been prepared and the nature of the amides formed from this acid will be determined*".
v Messud. De la suite dans les idées. Pechiney 1945-1970. Archives Pechiney
vi Messud op.cit.
vii Document S.V.A.T-Rhodiaceta
viii Archives Centre de Recherches (ex Pechiney) Aubervilliers Rapport 351
ix Pechiney Comptes-rendus du Conseil 6 octobre 1952
x Messud op.cit
xi Documents internes (1958); entretien avec M.J-L Bonnet; Usines d'Aujourd'hui n°44
xii Rapport S.V.A.T. Septembre 1960 Usine de Valence
xiii A.. Belloni, R.Aelion Rayonne, Fibranne juillet 1958; Notice Rilsan S.A.V.T. 1962; Aelion conférence du 29 mars 1957 Lyon
- Maison des Syndicats
xiv Wurz Melliand Textiberichte 690 juin 1956 ; A.Belloni op.cit.; C.Zuber, A.Baron Teintex (10) Octobre 1956
xv Notice Rilsan 1958, Document interne
xvi Pechiney Comptes-rendus du Conseil 1951-1956
xvii Aélion R. Conférence du 29 mars 1957 Lyon
xviii L'industrie Textile 106 1950
xix Messud op.cit.
xx Messud op.cit.p135
xxi L'Industrie Textile n°1020 février 1973; Plastiques Modernes et Elastomères, juillet 1975
xxii Entretien téléphonique avec M.Granjean
xxiii Messud op.cit.p135
xxiv S.V.A.T. Filage de paillettes de polyamide 12. Note du 8 mars 1960
xxv Kunststoff Handbook Hauser Verlag
xxvi Plastiques Modernes et Elastomères op.cit.
xxvii Notice technique Rilsan Arkema
xxviii Eur.Plast.New 2 47 1974