

LES TEXTILES ARTIFICIELS A BASE D'ACRYLONITRILE – LE CRYLOR	1
1947-1950. S.U.C.R.P., Rhodiaceta: travaux préliminaires	2
La fabrication du polymère	3
Le filage à Rhodiaceta	4
La préparation du collodion	4
Le filage à sec	5
Les conséquences des choix précédents	6
La montée en régime: démarrage industriel	7
Le C.T.A. et la filature humide	9
La Société Crylor	9
Le développement du Crylor H	11
Le développement du Crylor S	13
La période 1962-1985	14
Le déclin	15
<i>Sources</i>	16

LES TEXTILES ARTIFICIELS A BASE D'ACRYLONITRILE – LE CRYLOR

Le polyacrylonitrile est peu stable thermiquement et pratiquement infusible : il est impossible de le transformer par moulage à chaud. Allemands et Américains sont les pionniers dans ce domaine de recherche d'un autre mode de mise en œuvre, à partir de solution (voir Annexe 1). Mais ce n'est pas là, non plus, chose aisée : les solvants classiques sont sans action. Les premiers essais de fabrication de fils de polyacrylonitrile (PAN) sont tentés en Allemagne, dans les laboratoires de l'I.G. Farben (les laboratoires de l'ancienne Société AGFA), à Wolfen, par Rein, dès 1931, en utilisant comme solvant des solutions aqueuses concentrées de composés d'ammonium quaternaires (sels de benzylpyridinium), de sels minéraux (bromure de lithium, chlorure de zinc) ou organominéraux (rhodanide de calcium). Mais, les mauvaises propriétés mécaniques et la morphologie (fibres poreuses) des fils obtenus n'autorisent pas leur développement. Poursuivant ses travaux, Rein dépose, le 13 avril 1942, un brevet sur les formamides substituées dont le diméthylformamide (DMF) (DPA 72.074, BF 893.461). Cette découverte n'est pas exploitée au-delà du stade recherche.

Aux Etats-Unis, en 1940, à la Rayon Technical Division de la Pionnering Research Section de Du Pont de Nemours, on étudie la modification de la rayonne par l'acrylonitrile pour améliorer la résistance à l'eau. Ces travaux sur l'acrylonitrile incitent le Dr H.Charch à entreprendre une recherche, dans ses services, sur les solvants du polyacrylonitrile lui-même, en vue d'une application textile. Cinq brevets sont déposés le 17 Juin 1942 dont le brevet US 2.404.714 (BF 926.737) de G.H.Latham, revendiquant le DMF (entre autres) comme solvant et son utilisation pour la fabrication de fil, film, feuille et objets moulés. Malheureusement pour Du Pont de Nemours, à deux mois près, ce brevet arrivait trop tard: il était primé par celui de l'I.G Farben qui, légalement, avait un droit exclusif d'exploitation. Toutefois, à la fin de la guerre, les brevets allemands deviennent propriété des Alliés et tombent dans le domaine public, au bénéfice des industriels des pays vainqueurs. L'exploitation est libre pour Du Pont de Nemours.

Du Pont ayant reconnu l'intérêt de ces fibres, construit un atelier de filage à sec, avec le DMF comme solvant, à Waynesboro (1944). La modeste production expérimentale, qui, sous le nom de Fibre A, donne lieu à la fabrication de quelques vêtements militaires, perd son caractère confidentiel en 1948, époque à laquelle Du Pont démarre une petite fabrication commerciale sous le nom d'Orlon et annonce son intention de fabriquer et vendre une ligne de produits textiles à base de polyacrylonitrile. L'unité industrielle entre en fonctionnement en 1950, à Camden. Ce démarrage consacrait l'effort novateur considérable de Du Pont de Nemours, effort portant non seulement sur la préparation du polymère et le procédé de filage, mais innovant également sur l'aval textile en développant des techniques spécifiques de transformation (craquage), de teinture (dite aux ions cuivreux) et les applications textiles (bonneterie, tricot).

1947-1950. S.U.C.R.P., Rhodiaceta: travaux préliminaires

Après la guerre, durant laquelle, tant bien que mal, au prix de mille difficultés, Rhodiaceta avait poursuivi ses travaux de recherches sur le nylon et le chlorure de polyvinyle, ses dirigeants découvrent, vers 1947, à travers revues scientifiques, brevets et informations commerciales, que Du Pont de Nemours se propose de lancer une nouvelle fibre synthétique, à base d'acrylonitrile, sous le nom d'Orlon. Le service de documentation analyse la littérature des brevets; un brevet est même déposé par Rhodiaceta (BF 913.164) sur l'utilisation du sulfure de carbone (qui avait été découvert pour filer le polychlorure de vinyle que Rhodiaceta est en train de développer) comme co-solvant de filage. Enfin, quelques échantillons de fibres parviennent entre les mains des chercheurs de Lyon qui en apprécient la qualité.

Il faut attendre fin 1949 pour que Rhodiaceta décide de s'intéresser activement à l'étude des fibres de polyacrylonitrile. Les raisons qui motivent la direction de la Société sont nombreuses. D'abord, le gage de qualité qu'apporte la caution que représente Du Pont dont le crédit technique est important; ensuite, le fait que le procédé de filage revendiqué est un procédé à sec, donc dans le droit fil des compétences de Rhodiaceta¹. Ensuite la qualité du produit: ce fil soyeux, brillant, de bel aspect, ne pouvait que susciter l'intérêt de ces gens dont le métier, depuis l'origine de la société, était consacré aux produits rivalisant avec la soie, dans la pure tradition lyonnaise. Enfin, l'attrait d'un nouveau produit, à cette époque où explose l'intérêt pour les nouvelles fibres de synthèse, et peut-être le souhait de ne pas rater l'occasion, car " *depuis que Du Pont de Nemours a annoncé avec sa publicité coutumière les fils en polyacrylonitrile "Orlon", un véritable "rush" cristallise autour de ce produit l'attention mondiale. Rhodiaceta n'y pouvait rester étrangère.*" Il faut ajouter que la direction de Rhodiaceta a l'ambition que la Société soit présente dans toutes les productions de nouvelles fibres de synthèse. D'ailleurs, à la suite de Du Pont de Nemours, d'autres sociétés se mettent également sur les rangs

Rhodiaceta convainc la S.U.C.R.P. d'étudier la fabrication du polymère. Une note du directeur scientifique de la S.U.C.R.P., en date du 17 Février 1950, est le point de départ des recherches de synthèse. Des essais de filage avaient d'ailleurs été effectués auparavant sur un échantillon de polymère provenant de la Badische Anilin und Soda Fabrik (BASF), sur une position d'essais de l'usine de Vaise, près de Lyon. Les chercheurs en avaient conclu qu'ils étaient capables de mettre au point un procédé de filage indépendant de celui de Du Pont de Nemours. On est probablement conforté dans cette décision par les informations dont on dispose sur de nouveaux intervenants qui viennent concurrencer Du Pont : Chemstrand Corp. (filiale de l'American Viscose Corp. et de Monsanto Chemical Company) qui file un copolymère d'acrylonitrile avec un monomère basique, par voie humide, dans le diméthylsulfonamide; American Cyanamid: filage par voie humide dans le mélange eau,(26%)-sulfocyanure de sodium (74%); Fabelta (Union des Fabriques Belges de Textiles Artificiels) depuis 1947, à Tubize; Vereinigte Glandztoff Fabriken en Allemagne. Par ailleurs, en Allemagne également, trois sociétés sont aussi sur les rangs: Cassela Farbwerke Mainkur, à Frankfort, où travaille maintenant Rein (filage à sec), Suddeutsche Chemiefasern (Kelheim), filage par voie humide, société qui sera reprise ultérieurement par Hoechst, Phrix Werke, Neumunster, filage à sec. Faut-il faire aussi une relation entre la date de cette note et la visite à Rhodiaceta, quinze jours plus tôt, du professeur Mark, qui dans sa conférence, vante les qualités des textiles en polyacrylonitrile et pour faire bonne mesure annonce que " *depuis les derniers progrès effectués au point de vue de la teinture, l'usine de Camden qui avait envisagé une production de 6 millions de livres d'Orlon a été autorisée à porter ses prévisions de production à 50 millions de livres*". Les interlocuteurs du Professeur Mark en sont manifestement impressionnés, comme ils le sont également par la chemise qu'il porte: elle est en Orlon mais surtout, ce qui frappe ces spécialistes, " *c'est qu'elle est vraiment d'un blanc très acceptable*".

" *Nous avons discuté ici la question ORLON avec (la Direction de) RHODIACETA. Pour nous, le problème de l'ORLON se divise en trois parties:*

¹ Du Pont a aussi étudié le filage humide. Mais pour son développement industriel, c'est le procédé à sec qui a été retenu, ce qui renforce la conviction de Rhodiaceta.

- Fabrication du monomère
- Polymérisation de l'acrylonitrile
- Filature des polymères

Cette filature des polymères est évidemment du ressort de la RHODIACETA qui s'en occupe activement, et ses premiers résultats sont d'ailleurs assez satisfaisants pour que nous puissions envisager, sans arrière pensée, l'étude des deux premières parties. "En ce qui concerne la polymérisation, il s'agit non seulement de la polymérisation de l'acrylonitrile, mais aussi sa copolymérisation avec d'autres molécules basiques et acides, de façon à obtenir un copolymère filable, se teintant avec les mêmes colorants que la laine. En conclusion des conversations que nous avons eues avec nos collègues de RHODIACETA, et d'accord avec notre Direction Générale nous vous demandons de bien vouloir mettre à l'étude le plus tôt possible:

A) la polymérisation de l'acrylonitrile seul, de façon à voir si nous sommes en mesure d'obtenir un polymère de poids moléculaire identique à celui qui est livré à l'heure actuelle par les Allemands, polymère qu'on sait être comparable à celui qu'utilisent les Américains.

B) la copolymérisation de l'acrylonitrile avec l'acide acrylique (1 à 3%)

C) la copolymérisation de l'acrylonitrile avec l'acrylate de méthyle (1 à 3%)

D) la copolymérisation de l'acrylonitrile avec le méthylacrylate de diméthylaminoethyl (1 à 3%)."

Il s'agit d'essais d'orientation : "Nous ne savons pas exactement jusqu'à quel point nous sommes libres ou non de préparer ces copolymères. (...) Quels que soient d'ailleurs les résultats de l'examen de la situation brevets, il a été estimé nécessaire de procéder aux essais ci dessus."

Cette note indique également les voies d'accès au monomère (ex monochlorhydrine du glycol par réaction avec le cyanure de sodium puis déshydratation, ex propylène soit via le chlorure d'allyle, allylamine puis oxydation, soit acroléine, acrylamine puis déshydrogénation). Est exclue la voie ex-acétylène (probablement par manque de source interne d'acétylène). Mais la décision d'engager une recherche sur la synthèse de l'acrylonitrile n'est pas prise. Début mars, le laboratoire de recherches de la DSRCI (Direction scientifique des recherches chimiques) de Rhône-Poulenc à Saint-Fons, procède aux premiers essais de polymérisation. Quelques jours auparavant, il a reçu de la Rhodiaceta un colis contenant :

"100g. environ de polymère d'acrylonitrile provenance Ludwighafen - K.Wert 89, viscosité spécifique 0,2% (DMF) à 20°C: 0,421

2 canettes de fil d'ORLON d'origine américaine,

1 l. environ de solvant DMF " (500228).

Dans cette étude, le travail est partagé entre la S.U.C.R.P., pour la partie polymérisation, c'est à dire la définition des conditions de fabrication d'un polyacrylonitrile de caractéristiques compatibles avec un filage satisfaisant et de bonnes propriétés mécaniques, et Rhodiaceta pour la partie fabrication de la solution (collodion), filage, traitement des fils, teinture, et d'une façon générale, l'aval textile.

La fabrication du polymère

La S.U.C.R.P. se charge donc de la polymérisation, à Saint-Fons. Pour ces études, il faut se procurer du monomère. La France n'en produit pas. Si la synthèse de l'acrylonitrile ne pose pas de problème *a priori* pour une société chimique expérimentée, il n'en reste pas moins que la Direction industrielle ne souhaite pas "monter une fabrication dont on n'a pas d'expérience industrielle". Il est vrai que l'acrylonitrile est un produit hautement toxique qui, de plus, ne s'insère pas naturellement dans les fabrications de Saint-Fons. Délibérément, on s'engage dans une étude qui, si elle débouche sur une production industrielle, mettra la société sous la dépendance d'un fournisseur de matière première. Ce fournisseur, on aura quelques difficultés à le trouver. Les premiers achats sont effectués aux Etats-Unis (American Cyanamid), en Allemagne (Badische Anilin und Soda Fabrik), enfin, mais seulement beaucoup plus tard, en France, auprès de la société Ugilor, filiale de la société Ugine et des Houillères de Lorraine.

Le principe du procédé est connu d'après les données de la littérature technique. La polymérisation est réalisée dans l'eau où l'acrylonitrile est soluble au taux maximum de 7%. Le polymère, insoluble, précipite dans le milieu réactionnel. Après polymérisation, le polyacrylonitrile se présente sous l'aspect d'une poudre humide qui doit être essorée et séchée. Pour les premiers essais, on s'inspire totalement du brevet maître de Du Pont de Nemours. C'est un système très simple: eau, monomère et un amorceur constitué par un couple redox persulfate de potassium-métabisulfite. Très rapidement, on sait faire un polymère ayant les caractéristiques voulues, de viscosité spécifique 0,4 dans le diméthylformamide, c'est à dire voisin de celle des quelques grammes d'Orlon que l'on a pu se procurer (Deux canettes de fil d'Orlon et le texte du brevet Du Pont de Nemours sont les seuls éléments de référence sur lesquels ces premières études s'appuient). Quant à l'aspect propriété industrielle, pour l'instant, on ne s'en préoccupe pas. En juin 1951, après des essais à petite échelle, le laboratoire de Saint-Fons est en mesure d'assurer, en autoclave de 340 litres, une "production" de quinze kilogrammes par charge.

Le filage à Rhodiaceta

La préparation du collodion

Du côté filage, les choses sont moins simples. Il doit être effectué à partir d'une solution dans le DMF. Ce produit n'est pas industriel, les fournisseurs sont rares et le prix élevé. Dans un premier temps, c'est l'usine de Vitry de la S.U.C.R.P. qui en assure la fourniture. Ultérieurement, la BASF deviendra le fournisseur principal, puis exclusif.

Le choix technique du procédé de filage a été inspiré par l'expérience de la société Rhodiaceta: le filage à sec, en circuit fermé. Dans sa définition classique, le filage à sec consiste à préparer un collodion de polymère dans un solvant et forcer, sous pression, ce collodion dans une filière située en tête d'une cellule d'évaporation où le solvant est en partie éliminé. Le fil, en sortie de cellule, est ensuite soumis aux traitements d'étirage puis de fixation (pour éviter le retrait). Dans le procédé Du Pont de Nemours, le solvant est le diméthylformamide, la concentration du collodion est de 20 à 25% (avec un polymère de viscosité spécifique de 0.4 environ), et les vapeurs de solvants sont éliminées par un courant d'air chaud ce qui nécessite, en aval, des installations de récupération très conséquentes. Le filage à sec était le domaine d'excellence de Rhodiaceta qui l'avait développé pour l'acétate de cellulose (filage en solution dans l'acétone, puis évaporation du solvant par injection massive d'air chaud et récupération de l'acétone par distillation de la solution acétonique aqueuse) et, plus récemment, pour le polychlorure de vinyle (filage du collodion en milieu acétone-sulfure de carbone dans une cellule dite à récupération directe, où les solvants sont récupérés *in situ*).

C'est ce dernier procédé qui est retenu. Mais, alors qu'il s'agissait, jusqu'à présent, de solvants légers (acétone, sulfure de carbone), il faut travailler maintenant avec un solvant plus lourd (point d'ébullition 153°C) et susceptible de se dégrader.

Les difficultés apparaissent dès la fabrication et la manipulation du collodion. Pour s'en rendre compte, il suffit de consulter les comptes rendus des recherches : *"D'après les données connues, on utilise des collodions à 20-25% (dans le DMF). Il est recommandé de malaxer d'abord à basse température, car le polymère se gonfle rapidement et s'agglomère en grumeaux très difficiles à bien dissoudre. La dissolution intervient ensuite par chauffage à 100-150°C. Par refroidissement, le collodion se prend en gel, ce qui implique de le véhiculer à chaud. Cette obligation constitue une lourde complication, et ceci d'autant plus que l'expérience montre une évolution constante de la structure des collodions lorsqu'ils sont conservés à chaud. Cette évolution s'observe facilement par une augmentation progressive de la coloration du collodion. Elle s'accompagne des phénomènes de réticulation (...). La masse de collodion, fortement colorée, devient caoutchouteuse, inliquéfiable, et, naturellement, infilable. Ce phénomène de réticulation paraît extrêmement sensible à certaines impuretés. En présence notamment de traces de cuivre (...) il peut se produire, de façon presque instantanée. En tout cas les premiers essais que nous avons faits, basés sur une dissolution préalable,*

ont abouti à des résultats déplorables...". Pour ce qui concerne le filage, toujours d'après les données des brevets de Du Pont de Nemours, "les parois de la cellule de filage sont chauffées à 400-500°C et l'on introduit par en bas de l'air ou un gaz inerte". Or dans ces conditions "nous avons obtenu des filaments complètement cuits".

Les difficultés de préparation du collodion, la nécessité de le véhiculer à chaud et les risques qui y sont associés, le souci d'économiser le solvant, ont amené Rhodiaceta à rechercher un principe de travail original. On prépare "une suspension fine, homogène et fluide du polymère (qu'un) rapide passage dans la tête (de filière) chauffée suffit à (.) transformer en un collodion filable". Pour fonctionner, ce procédé exige que la suspension conserve ses qualités initiales et n'évolue pas en amont de la tête de filière. Or, même non chauffées, ces suspensions "ont une tendance, d'ailleurs très variable d'un produit à l'autre, à se dissoudre progressivement, surtout si elles s'échauffent un peu lors du malaxage; or dès qu'une proportion appréciable du polymère se trouve dissoute, on obtient, même sans réticulation, des masses élastiques qui se déchirent sans se laisser véhiculer (..). Une première solution a été d'introduire dans le solvant de très petites quantités de non-solvant (cyclohexanone par exemple). Une autre, plus récente et, semble-t-il, plus agréable, consiste à traiter le polymère dans de l'eau à 90-100°C contenant une petite quantité de formol." Ce traitement thermique spécial qui apporte au polymère une résistance à la solubilisation à basse température, sans empêcher la solubilisation complète à température élevée, c'est "l'antigélification". Elle est effectuée en fin de polymérisation. Lors des premiers essais, c'est un simple traitement thermique de la bouillie, à 90°-95°C. Ensuite, le traitement sera effectué en présence de formol (0,7 parties pour une partie de polymère dans 4 parties d'eau), hors réacteur, puis directement dans le réacteur (1 heure à 96°C) en présence de bisulfite de sodium qui évite le jaunissement apporté par le formol. Ultérieurement, d'autres conditions seront préconisées.

Les fondements scientifiques de cette opération (indispensable) d'antigélification ne sont pas clairs et, de toute façon, n'ont jamais été explicités dans les documents rencontrés. S'agit-il de synérèse, traitement classique des bouillies d'émulsions de polymère coagulées, ou d'un autre phénomène: plastification, hydrolyse partielle des groupes -CN ? Quel rôle peut jouer le formol ? Le bisulfite (qui par ailleurs est susceptible de réagir avec l'acrylonitrile)? Quoi qu'il en soit, l'antigélification constituera toujours un point sensible du procédé (considéré dans son ensemble polymérisation-filage), un problème délicat jamais définitivement résolu.

Dans la pratique, on prépare une solution mère à 10% de PAN (réemploi des déchets) dans le DMF (contenant éventuellement un peu de cyclohexanone) à laquelle on ajoute le polymère solide dans un mélangeur-batteur continu, refroidi. La concentration du collodion de PAN, de l'ordre de 32% à 33%, est très élevée afin de réduire la quantité de DMF à évaporer, ce qui est capital avec ces cellules RD dont la capacité d'évaporation est réduite, compte tenu de la vitesse des gaz ambiants comparativement au procédé sous courant d'air. A cette dispersion sont ajoutés des additifs, notamment des adjuvants (chlorure stanneux, acide oxalique, considérés comme agents empêchant le jaunissement et la gélification à l'état de collodion). Après filtration (et ultérieurement broyage sur broyeur Charvet) la suspension est envoyée en tête de filière, en passant par une bougie de préchauffage (140°-145°C), sous une pression de 10 kg qui croît progressivement en fonction du colmatage de la filière jusqu'à une pression d'arrêt de 60 kg.

Le filage à sec

Pour le filage, on a repris, comme on l'a vu précédemment, le principe des cellules mises au point pour le polychlorure de vinyle (cellules RD) quelques années plus tôt (voir Annexe 4). Schématiquement, ces cellules sont composées de 2 colonnes. Dans la colonne arrière, l'air est chauffé (120°C) puis envoyé en tête de la colonne de filage où il circule à co-courant avec les fils sortant des filières en se chargeant de solvant qu'il décharge ensuite par passage dans une zone réfrigérée avant d'être réchauffé à nouveau. Pour tenir compte des contraintes spécifiques à ce filage S, les cellules utilisées pour le Rhovyl ont dû être assez fortement modifiées. La nature des matériaux (aluminium au lieu d'acier inoxydable), la technologie, les conditions de fonctionnement, notamment la température

des parois en contact avec le DMF, ont dû être adaptées pour assurer une bonne circulation des gaz, une évaporation suffisante du solvant, sans aucun risque de dégradation de ce dernier. Les chercheurs se sont appuyés sur la découverte particulièrement intéressante que la température des parois de la chambre pouvait être considérablement plus basse que la température d'ébullition du solvant.

Les brins sont très fortement chargés en DMF, (plus de 50%). Pour conserver leur intégrité et éviter un recollage, ils sont arrosés, en sortie de cellule, par un goutte à goutte d'eau ou de mélange eau-DMF, garde hydraulique dont le rôle apparaît complexe : refroidissement des brins, mais aussi coagulation partielle.

La maîtrise de l'économie du DMF, solvant cher, rare au début et, de plus, toxique, était une nécessité impérative. Les pertes par fuites ont pu être réduites par l'usage de joints en silicones. Mais le problème principal restait la récupération du DMF contenu dans les brins, en sortie de filage, dont le taux devait être maintenu élevé (supérieur à 40%) pour conserver un filage stable et un étirage aisé. Dans la réalisation pratique, on a recours à un lavage systématique, à contre-courant, dans une série de pots de réception du fil (quatre à six pots), le temps de séjour dans chaque pot étant de l'ordre de deux heures. Les fils retiennent encore 5 à 7% de DMF. Les jus d'extraction en contiennent environ 20% ; ils sont traités (neutralisés et filtrés ou centrifugés) pour éliminer les précipitats venant des additifs et des sels contenus dans le polymère puis concentrés à 75%, dans une colonne à barbotage d'air chaud et distillés sous vide. Le procédé évoluera au fil des ans, notamment avec l'abandon de la concentration par barbotage au profit d'une distillation sous vide multiétapes.

Ainsi donc, partant d'un filage à sec (évaporation du DMF), les nécessités de la mise au point (transfert du fil gonflé, récupération du solvant) conduisent, par l'introduction complémentaire d'un traitement aqueux, à un procédé hybride, sec et humide.

Les conséquences des choix précédents

Le procédé de filage, ainsi défini, par les contraintes qu'il impliquait, a imposé, d'une façon restrictive et très contraignante, les caractéristiques du polymère et la morphologie du produit textile:

- La viscosité spécifique choisie, en définitive (0,3), comparée à celle du produit de Du Pont (0,4), est un compromis entre des propriétés mécaniques élevées (apportées par une viscosité spécifique élevée) et un bon fonctionnement du procédé de filage (qui exige que la viscosité des collodions très concentrés (33%) ne soit pas trop importante).

- Les conditions d'évaporation (lente) du solvant, puis de coagulation complémentaire, en sortie de cellule, créent une morphologie totalement différente de celle de l'Orlon, issue, elle, d'un processus d'évaporation rapide qui crée un effet de peau important. Ces différences de morphologie entraînent des conséquences fondamentales: faible accessibilité des colorants et étirabilité limitée pour l'Orlon, meilleure accessibilité des colorants et étirabilité élevée donc propriétés mécaniques élevées, mais par ailleurs sensibilité à la fibrillation pour le produit de Rhodiaceta.

- Le procédé est limité au polyacrylonitrile homopolymère. L'interaction entre le polymère et le solvant étant très critique, toute modification du polymère par l'introduction de comonomères, notamment de ceux dits "plastifiants", rend caduques les conditions de fonctionnement du procédé où la maîtrise de la rhéologie est primordiale. On peut penser que cette restriction au seul homopolymère n'était pas perçue, à l'origine, comme une contrainte dans la mesure où les propriétés obtenues étaient en conformité avec les objectifs recherchés par l'équipe de Rhodiaceta : des propriétés mécaniques élevées et une tenue thermique élevée nécessaire aux applications "wash and wear", concept nouveau et considéré comme commercialement très porteur.

Jusqu'en Juillet 1951, tous les travaux de filage avaient été réalisés sur une cellule expérimentale prototype qui servit de base à la construction de quatre cellules bénéficiant ainsi de toute l'expérience acquise et fonctionnant dans les conditions suivantes

Vitesse de filage	125 mètres/minute
Température tube avant	135°-140°C

Réfrigérant	10-15°C
Faisceau tubulaire arrière	135°-140°C
Tube arrière	190°C
Température de retour des gaz	135°C

On remarque la faible vitesse de filage: 125 mètres/minute environ, alors que dans le procédé Du Pont de Nemours, elle est de l'ordre de 500 à 600 mètres/minute. C'est une conséquence de la faible capacité évaporatoire de la cellule RD. Ces cellules peuvent fabriquer soit du fil continu à 32 brins ou 62 brins, soit du fil pour mèche pour fibre (128 trous). Et les propriétés obtenues dans ces conditions sont satisfaisantes:

Résistance : 3,5 à 4 g/denier (Orlon fil: 3,1 à 4)

Blanc : excellent après traitement du type chlorite

Affinité tinctoriale nettement supérieure à celle de l'Orlon (pour les raisons énoncées précédemment)

La montée en régime: démarrage industriel

En juillet 1951, Rhodiaceta dispose de quatre cellules (en plus de la première cellule expérimentale) susceptibles de fabriquer 40 kg/jour et quatre cellules supplémentaires sont en cours de montage. En août 1951, on confirme la qualité des produits fabriqués à l'atelier pilote: *«Le polymère de viscosité spécifique voisine de 0,30 convient parfaitement pour le filage sur notre appareillage. Sa finesse et son insolubilité à froid permettent une filtration et un véhiculage de la suspension très aisés. Le filage est très stable et le fil obtenu peut être étiré au taux de 8 régulièrement; les qualités dynamométriques sont très bonnes.»*

La décision de développer la fibre acrylique apparaît, dès lors, acquise. Et la qualité étant reconnue, Rhodiaceta souhaite exploiter toutes ses capacités en place, pour assurer au développement une progression rapide, quoique les orientations, au niveau application, n'apparaissent pas encore clairement: *"Il est encore trop tôt pour prévoir tous les emplois que nous en ferons. Il est probable que le voile tirera parti de son insensibilité à la lumière et que l'industrie des fibres courtes en emploiera de fortes quantités".*

Il faut attendre cependant octobre 1952 pour que la S.U.C.R.P. produise environ 1.600 kg/mois de polymère et janvier 1953 pour dépasser les 2 tonnes/mois. Grosso modo, cette production reste stationnaire, entre 2 à 3 tonnes/mois, jusqu'en février 1955 (environ six opérations/jour en réacteur de 340 litres). La montée en puissance apparaît réellement vers cette époque (qui est également celle du démarrage de la ligne de filage industrielle à l'usine de Vénissieux) avec l'installation d'un réacteur de 1.200 litres, pour atteindre 15 tonnes/mois en avril 1956, puis de deux réacteurs de 4.000 litres, au deuxième trimestre 1956, qui permettront de dépasser les 20 tonnes/mois (27 tonnes en mars 1956). Corrélativement sont développées également les capacités de filtration (filtre Impérial de 3m²) et de séchage (étuve Grouvelle Arquenbourg). La fibre est vendue sous le nom de marque Crylor.

La progression de la production du pilote de fabrication du polymère, à St-Fons, apparaît lente, irrégulière. Le seuil de 25 tonnes/mois prévu pour fin 1953, n'est atteint que 18 mois plus tard. On retiendra, parmi d'autres, quelques explications:

- Le démarrage a posé des problèmes techniques considérables, notamment pour maîtriser la fabrication en continu du collodion.

- La situation est d'autant plus délicate que le procédé de filage est, lui-même, très "pointu", car la filabilité du collodion est fonction de paramètres multiples qui ne sont pas clairement isolés ni identifiés. La stabilité de la marche du filage est fréquemment très mauvaise.

- Enfin, le marché se révèle plus difficile à pénétrer que prévu. Il n'était pas clair au départ, il reste mal défini. La clientèle évolue, semble-t-il, vers des produits non conventionnels, difficiles à faire. *"La tendance actuelle des clients de Rhodiaceta s'oriente de plus en plus vers le brin fin, ce qui*

augmente les exigences de filabilité et d'étirabilité, mais qui, par contre, nous place dans une très bonne situation vis à vis de la concurrence puisque jusqu'à présent nous n'avons jamais vu d'Orlon aux finesses de brins que nous savons faire".

Parallèlement, Rhodiaceta a développé ses moyens de production. A partir de novembre 1952, elle dispose d'une usine de filage d'acétate de cellulose située à Vénissieux (usine qui faisait partie antérieurement de la Tubize Française²) dans laquelle elle installe une unité de filage à sec de PAN. L'atelier démarre en avril 1955, avec une capacité de 20-25 tonnes/mois. En 1956, on envisage une nouvelle augmentation de la fabrication textile : 35 tonnes /mois, donc une extension de l'atelier de polymérisation. Cette extension ne se fera pas à Saint-Fons mais à l'usine de Colmar récemment acquise par la nouvelle société Crylor. La décision est adoptée. A partir de septembre 1958, la production de polymère pour Crylor S est donc assurée par Colmar qui alimente le filage de Vénissieux.

Le premier souci de Rhône-Poulenc et Rhodiaceta, en 1950, était de vérifier leur capacité à fabriquer un fil de polyacrylonitrile de caractéristiques équivalentes à celles des produits de la concurrence. Ceci fait, la seconde préoccupation sera de rendre le procédé libre d'exploitation (voir Annexes 1 et 2). *"Si nous voulons développer cette fabrication, il est bien évident que la tâche la plus urgente est de trouver un procédé de polymérisation original qui soit en dehors des brevets I.C.I. et Du Pont, Rhodiaceta étant, du côté filage, tout à fait tranquille puisque le brevet allemand clé est, du fait de la guerre, dans le domaine public".* En effet, si *"la polymérisation de l'acrylonitrile, en solution aqueuse, en présence d'un émulsifiant, à l'aide du redox persulfate-bisulfite, répond bien exactement à la définition de la polymérisation des composés vinyliques en général telle qu'elle est donnée dans le BF 899.224 de l'I.G. Farben (qui est dans le domaine public)"*(), *"le procédé de polymérisation de l'acrylonitrile, en solution aqueuse, à l'aide de redox persulfate-bisulfite, en l'absence d'émulsifiant (procédé actuellement utilisé à l'atelier demi-grand) constitue une contrefaçon au BF 915.227 de la société Imperial Chemical Industries (I.C.I.).* "La recherche d'un couple oxydant-réducteur non breveté est engagée. De très nombreux systèmes sont examinés dont on retient l'association chlorate de potassium-métabisulfite qui ne tombe pas sous les fourches caudines du brevet d'I.C.I., pour découvrir, après l'avoir adopté et mis en exploitation industrielle, que l'American Cyanamid venait justement de déposer un brevet qui primait l'invention française (BF 1.063.029, priorité du 01.02.51 et BF 1.061.952, priorité du 25.05.50, publié le 16.04.54), dont on n'avait pas connaissance au début de l'étude. L'affaire envenimera et brisera les relations contractuelles qui justement venaient d'être nouées avec l'American Cyanamid. Rhône-Poulenc devra acquitter des royalties pendant quelques années³.

² Voir chapitre acétate de cellulose

³ Accord avec American Cyanamid. Le 29 juillet 1959, un accord est signé entre Rhodiaceta et American Cyanamid pour trois ans. American Cyanamid fabrique par voie humide, en solution dans le sulfocyanure de calcium, deux types de fibres: - Creslan X54, copolymère: acrylonitrile (87%), méthylvinylpyridine (6%), acétate de méthyle (7%) - Creslan X51, copolymère: acrylonitrile (95%), acrylate de méthyle (5%). La société étudie un procédé de fabrication de fil continu. Contractuellement, les échanges portent sur "ce que l'on sait faire". Ils se traduisent concrètement par plusieurs missions de part et d'autre dont les rapports témoignent de la qualité des informations recueillies. L'apport le plus fondamental d'American Cyanamid se situe probablement au niveau de la structure du fil: l'importance de la morphologie du fil, les facteurs qui la conditionnent (séchage, étirage), les méthodes d'examen pour la contrôler. En particulier, les chercheurs de Rhodiaceta apprennent l'importance de la maîtrise du "collapsus", c'est à dire la transformation de la structure spongieuse du fil encore gorgé d'eau, au cours du séchage, en une structure compacte, pour éviter la formation de microporosité, d'ultra microporosité, de structures anisotropes cœur. Pour Rhodiaceta cet apport est important dans la mesure où ces éléments qui exercent un rôle fondamental sur les propriétés d'usage, comme c'est le cas pour la fibrillation (mauvaise résistance à l'usure), n'étaient pas soupçonnés. Les échanges ont bénéficié également à la mise au point du procédé de filage continu FC3. Les accords ont été rompus fin 1960, American Cyanamid reprochant à Rhodiaceta une exploitation abusive des informations acquises dans le cadre de ces échanges. La régularisation du contentieux (portant également sur le système initiateur chlorate-métabisulfite) donnera lieu au paiement d'une compensation par Rhodiaceta.

Le C.T.A. et la filature humide

De son côté, la Direction du Comptoir des Textiles Artificiels n'était pas restée indifférente aux fibres acryliques. Les activités du CTA étaient consacrées, depuis le début du siècle, aux fils et fibres de cellulose régénérée de divers types: fils textiles, fil industriel, fibres polynosiques, etc...Donc exclusivement aux dérivés de la viscose. Ses dirigeants avaient déclaré, "une fois pour toutes, autrefois, que si l'on faisait des fibres synthétiques, ce serait Rhodiaceta qui en serait chargé". C'est pourquoi ils ne s'étaient pas engagés dans les polyamides en 1938.

Mais le CTA était tenu informé, depuis l'origine, des travaux poursuivis à la Société Rhodiaceta sur le filage à sec du polyacrylonitrile. Lors d'une visite aux Etats-Unis, auprès de son homologue de l'American Viscose, le Directeur des recherches du CTA apprit, confidentiellement, que cette société travaillait sur une nouvelle fibre en polyacrylonitrile (qui devait devenir l'Acrylan de Monsanto-Chemstrand), par filage humide et non par filage à sec comme Du Pont. La filature humide est celle utilisée pour la viscose. Cette visite, notamment celle du pilote d'étude, lui apporta la conviction que son expérience personnelle de « viscosier » devait lui permettre de filer du polyacrylonitrile, sans problème, sur ses installations. Rentré en France, il fait procéder à quelques essais, avec le DMF comme solvant et le mélange DMF-éthanol comme coagulant, en apportant quelques modifications au procédé viscose (lavage, étirage, utilisation de l'acier inoxydable...). L'installation, montée en quelques semaines, paraît-il, permet d'obtenir un peu de fil et de défendre l'intérêt du filage du polyacrylonitrile par voie humide, alternative particulièrement intéressante à la viscose vieillissante. Les anciennes déclarations de sa Direction sur la non ingérence dans les fibres synthétiques "étaient peut-être hâtives" car la crise qui frappe les producteurs de rayonne entraîne pour le CTA de nombreuses fermetures d'usine tandis que le service commercial devient "disproportionné". La fabrication de fibres acryliques par voie humide offre des perspectives très attirantes.

Dès 1951, le CTA se montre attentif à la question. Commencés dans les laboratoires de l'avenue Percier à Paris, les travaux sont poursuivis au Centre de Recherches de Bezons durant les années suivantes. Un brevet (BF 1.073.357 du 26 Août 1952) décrivant le procédé, est déposé (ce sera le seul). Les essais de filage sont réalisés avec des échantillons de polymère provenant de la BASF et de Rhône-Poulenc via Rhodiaceta. Dès 1954, une production commerciale est envisagée.

Dans le procédé de filage humide (voir Annexe 5), les fils sortant de la filière sont coagulés dans un bain alcoolique où se dissout le DMF. Par rapport au filage à sec

- les collodions sont plus dilués (18 à 25% contre 30 à 33%), avec comme conséquence une productivité par trou de filière plus faible, mais, la viscosité se situant aux environs de 150 à 200 poises, il ne se pose pas de problème d'antigélification.

- les propriétés dynamométriques des fils préparés par voie humide sont inférieures à celles obtenues par le procédé à sec. Aussi, la voie humide est-elle orientée vers la fabrication de fibres, ce qui autorise corrélativement l'utilisation de filières à grand nombre de trous, 20.000 à 40.000, comparé à 1.000/1.500 (128 brins seulement à cette époque) pour la voie sèche, rattrapant bien au-delà la productivité perdue par la faible viscosité des collodions.

- La vitesse de filage est plus faible: 15 à 20 m/minute comparée à 400/500 m/minute (procédé Du Pont de Nemours) et 150 m/minute (cellule RD).

- La vitesse des traitements ultérieurs est également différente: 30/60 m/minute (voie humide), 150/300 m/minute (voie sèche).

- Par voie de conséquence, les morphologies des fibres (d'après les coupes transversales) sont différentes.

La Société Crylor

Le CTA se présente donc en compétiteur du procédé de filage à sec de Rhodiaceta. Les relations entre le CTA et Rhodiaceta (qui, rappelons le, est une filiale du CTA et de Rhône-Poulenc) sont nombreuses, et pas seulement au niveau des conseils d'administration. Mais elles sont "délicates",

en particulier entre les directions opérationnelles où tout oppose les hommes: caractères, ambitions, méthodes de travail, conception de l'industrie. Dans ce climat de compétition et de surenchère, les responsables des deux sociétés ne tranchent pas entre les deux procédés, laissant à l'avenir le soin de choisir pour eux. Le 19 septembre 1955, la S.U.C.R.P. (20%), Rhodiaceta (40%) et le Comptoir des Textiles Artificiels (40%) (*via* la société Rovatex, sa filiale à 100%) fondent une communauté d'intérêts regroupant les activités de ces sociétés dans le domaine des textiles acryliques au sein d'une société gérante dénommée Crylor (qui prend donc le nom de marque déposé auparavant par Rhodiaceta et utilisé commercialement depuis mars 1954 pour désigner les fibres S obtenues par filage à sec). A cette société sont apportés

- les équipements et procédés de l'usine de Vénissieux.
- le procédé de polymérisation exploité par Rhône-Poulenc.
- le procédé de filage étudié par le CTA et les équipements pilote correspondants situés à Bezons

Ainsi se trouvent associées, sous la même direction, deux techniques de filage du PAN complémentaires (à sec et à l'humide):

- un filage à sec (opérationnel) - Crylor S, principalement orienté vers la production de fil continu, à Vénissieux,
- un filage humide, (en cours de développement) - Crylor H, dédié à la fabrication de fibres.

Au niveau exploitation industrielle, il est d'abord envisagé d'installer le filage humide dans l'usine de Vénissieux, donc près des pilotes de filage et de polymérisation. Mais un autre site est préféré, près de Colmar, où la société Crylor acquiert l'usine de la Viscose Française, appartenant au CTA, dont la production vient d'être abandonnée⁴. A terme, Colmar sera l'unique centre de production.

La nouvelle société dispose ainsi, de la maîtrise de tous les éléments techniques de diversification des acryliques

- avec l'outil de polymérisation qui permet de contrôler et modifier blancheur, affinité tinctoriale, "plasticité
- avec les deux outils de filage qui conditionnent les qualités de la fibre: toucher, aspect, lustre, transparence, caractéristiques dynamométriques.

Cet état des lieux mérite, cependant, d'être nuancé:

- Le filage à sec est, certes, quasiment en exploitation à Vénissieux. Le produit est excellent par ses propriétés mécaniques et par son aspect soyeux, mais le filage pose constamment des problèmes qui rendent la production aléatoire et grèvent le prix de revient. De plus, quel que soit l'intérêt présenté par ce fil (les fibres ne sont pas justiciables du procédé pour des questions de prix et de propriétés tinctoriales), ses possibilités de développement sont limitées en raison de son prix de revient. Il est réservé plutôt aux emplois techniques

- Le filage humide est encore au niveau d'un petit pilote. Transposition de la technique viscosse, il n'a pas fait l'objet d'études approfondies spécifiques sur la formation du fil, l'étirage, le séchage: paramètres complexes dont on découvrira l'importance, petit à petit, au cours des années, au fil des problèmes de fabrication.

⁴ En 1926, des industriels alsaciens et le groupe CTA s'étaient associés pour créer la société " La Soie Artificielle d'Alsace". Une usine est construite à Colmar pour fabriquer du fil de rayonne viscosse. En 1941, l'usine passe sous contrôle allemand sous le nom de Glanzstoff Fabrik. Elle repasse sous contrôle du CTA en 1945: la raison sociale devient Sofira et en 1948 "La Viscose Française". La production de viscosse est arrêtée en 1955.

- L'usine de Colmar est un bon outil de travail, en bon état technique, fonctionnant dans la tradition du CTA: gestion sérieuse, rigoureuse, parfaite pour un procédé éprouvé, arrivé à maturité et figé techniquement comme c'était le cas de la viscose, mais beaucoup moins bien adaptée à la fabrication d'un produit nouveau, avec un procédé nouveau, nécessitant des ajustements constants.

- Enfin, il faut ajouter, en sortant du domaine proprement technique, que certains membres de la direction de Rhodiaceta ne croient qu'au développement des polycondensats et considèrent les fibres en polyacrylonitrile comme mineures. La Présidence est convaincue de l'intérêt du Crylor, mais les importantes divergences de point de vue aux niveaux inférieurs ne seront pas sans conséquences.

Quoi qu'il en soit la nouvelle société Crylor dispose des moyens pour faire face à la concurrence et, avec l'accord des sociétés mères, elle fixe le programme de recherches à réaliser par la Direction Scientifique de la S.U.C.R.P.

1- Crylor H: *"Etudier la préparation de copolymères acrylonitrile-méthacrylate de méthyle se rapprochant le plus possible du nouvel Orlon 42 et, au moins, du polymère de la BASF.*

2- Crylor S: *"Jeter les bases d'un procédé de polymérisation en continu".*

Le développement du Crylor H

Au cours de l'étude du procédé par voie humide, à Bezons, on s'était heurté à un problème important. Les essais conduits avec les homopolymères de Rhône-Poulenc ou de la BASF avaient manifesté le défaut de fibrillation⁵. Incriminant le matériau polymère, on avait conclu sur la base de l'examen de quelques 50 polymères différents - homopolymères, copolymères binaires et ternaires - que les meilleurs résultats étaient obtenus avec un copolymère d'acrylonitrile à 5% de méthacrylate de méthyle (MMA). Ces conclusions étant confortées par le fait que le nouveau produit phare de Du Pont de Nemours, l'Orlon 42, est un copolymère, il est demandé au laboratoire de recherche de Saint-Fons de mettre au point le procédé de fabrication d'un tel copolymère, d'abord en discontinu puis en continu, et à Rhodiaceta d'étudier le filage en utilisant pour l'instant, un produit contenant 5% de méthacrylate de méthyle fabriqué par la BASF.

Pour Colmar, on prévoit l'échéancier suivant :

- Montage de la première étape textile de fabrication de la fibre H: démarrage prévu fin 1956. Production textile : 50 à 60 tonnes/mois, alimentée au départ avec du copolymère M50 de la BASF. On avait beaucoup hésité à se lier à la BASF qui exigeait la signature d'un contrat de 50 tonnes/mois sur plusieurs années. Mais, en définitive, par sécurité, la société allemande garantissant ce tonnage mensuel dès mars 1957, le contrat avait été signé. Par contre, on prévoit déjà que la seconde tranche sera alimentée par du polymère fabriqué à Colmar par le procédé S.U.C.R.P.

- Montage de cette installation de polymérisation: démarrage programmé pour décembre 1957 (capacité 200 tonne /mois)

⁵ Le défaut de fibrillation sera un objet de préoccupation durant de longues années. Le phénomène est décrit très clairement dans un rapport de 1954 (Rosset, 18.08.54). "Le phénomène dit de fibrillation se traduit par un éclatement longitudinal des brins élémentaires sous l'influence d'un frottement mécanique, phénomène qui a été observé sur toutes sortes de fibres naturelles ou artificielles (.). La division des brins élémentaires a pour conséquence une augmentation considérable de la surface de dispersion de la lumière ce qui se traduit par l'apparition d'une tache blanche sur les tissus teints en nuances foncées (). La fibrillation est une forme classique d'usure";

Le laboratoire de Saint-Fons engage ses recherches sur la fabrication du copolymère dès octobre 1955, en utilisant le même protocole expérimental que pour l'homopolymère, mais sans l'opération d'antigélification. En effet, on souhaite, au contraire, une solubilisation vraie, facile et rapide, apportée d'ailleurs par le méthacrylate de méthyle. Simplement, la vitesse de copolymérisation étant plus élevée pour le méthacrylate de méthyle, ce dernier doit être introduit par incréments ou en continu dans le réacteur de polymérisation. Rapidement, on peut produire au niveau des réacteurs de 1.200 litres des produits dont les caractéristiques sont reconnues comme satisfaisantes: blancheur, affinité tinctoriale, résistance à la chaleur, propriétés mécaniques. Dans la foulée, le procédé de polymérisation est rendu continu.

C'est alors qu'est découverte l'importance d'un problème que l'on avait sous-estimé: l'infériorité de l'aptitude tinctoriale comparativement à celle des produits concurrents. Cette insuffisance gêne considérablement le développement commercial de Crylor: rendements de teinture en colorants basiques insuffisants, teintures foncées pratiquement inaccessibles, coût de teinture supérieur à celui des concurrents. La situation est grave dans la mesure où elle pénalise fortement le développement de la fibre. Ses origines sont multiples:

- *"L'objectif fixé au moment où l'étude du Crylor H a été lancée, était de fabriquer un copolymère filable, donnant des fibres solides, blanches, résistantes à la chaleur et à la soude. Le problème de l'affinité tinctoriale était placé au second plan". C'était directement la conséquence d'un choix initial (celui qui avait été fait pour la fibre S et qui avait conduit à retenir uniquement l'homopolymère), effectué d'ailleurs surtout à l'instigation du service de teinture de Rhodiaceta, qui privilégiait une stabilité à la température élevée (donc une forte température de relaxation) et imposait une teinture à haute température, sous pression, avec colorants plastosolubles et éventuellement colorants basiques. A l'inverse, la politique suivie par Du Pont de Nemours était la teinture au bouillon, avec colorants basiques et, comme corollaire, l'acceptation d'une tenue thermique plus faible (donc l'emploi d'un comonomère plastifiant).*

- *L'orientation vers ces dernières techniques de teinture avait été favorisée rapidement grâce à l'apparition, au cours des deux dernières années, d'une gamme très large de colorants cationiques spéciaux (une cinquantaine), à haute affinité et à solidité remarquable, donnant des coloris très vifs et frais, ayant les faveurs des transformateurs aval.*

- *Corrélativement, l'arrivée de ces nouveaux colorants avait incité les autres fabricants de fibres acryliques à sortir de nouvelles qualités, fonctionnellement adaptées à ces colorants basiques (Orlon MD, Orlon 42 pour Du Pont).*

- *Les contrôles de qualité internes n'avaient pas suivi les exigences de la profession. Insuffisamment sélectifs, ils n'avaient pas permis de révéler des anomalies significatives. Il faut attendre novembre 1957 pour que les contrôles avec azurants basiques soient utilisés couramment."*

La solution immédiate est de poursuivre la fabrication avec le copolymère de la BASF; la seconde solution, à plus longue échéance, est de reprendre l'étude des facteurs de polymérisation et de filage pour identifier et optimiser ceux qui influencent favorablement les propriétés tinctoriales sans dégrader les autres propriétés, ceci de façon à fournir au client un produit temporairement acceptable; la troisième solution, à plus longue échéance, est de mettre au point une nouvelle formule incluant un troisième monomère, pour apporter une fonctionnalité, acide ou basique, favorisant la fixation des colorants.

- La première étape est opérationnelle en mars 1947,
- La seconde, fin 1958: la Société Crylor commence à fabriquer ses fibres avec son propre polymère,
- La troisième beaucoup plus tard, fin 1961, après une longue et difficile étude.

Les concurrents dont les produits font primes sur le marché, avaient résolu le problème en incorporant dans la chaîne macromoléculaire des monomères à fonction acide: acide vinylbenzène sulfonique pour l'Orlon MD ("more dyeable") et l'Orlon 42, acide acrylique pour le Dralon (Bayer) et itaconique pour le Courtauld (Courtauld). Il fallait donc trouver sa voie, dans un maquis de brevets, pour identifier un comonomère, mais sans remettre trop profondément en cause la formule de base, tant au point de vue chimique que technologique, ni les conditions de filage.

Pour sortir complètement des brevets de la concurrence, on fait appel d'abord aux dérivés phosphoriques, notamment l'acide vinyl-4-benzène phosphonique malheureusement décrit juste au moment où l'on s'apprête à déposer un brevet. Les acides acryliques et méthacryliques améliorent les propriétés tinctoriales, mais dégradent la stabilité thermique. Les résultats les plus intéressants sont apportés avec le butènesulfone et surtout les acides sulfoniques: betastyrène sulfonique, vinylsulfonique et surtout vinyloxybenzène sulfonique dont la synthèse est réalisée pour la première fois en septembre 1958. Notons au passage les essais d'incorporation de groupements sulfoniques par l'utilisation d'amorceur azoïque sulfoné (azobiscyano3-butanesulfonate de sodium), voie abandonnée toutefois en raison des difficultés de synthèse (rendements faibles) et de la mauvaise stabilité du produit lui-même.

Ces travaux donnèrent lieu à un effort important des équipes de synthèse. *"En effet, (le service de recherche de la S.U.C.R.P.) pour pouvoir (...) livrer des polymères acceptables dût s'occuper de la fabrication et de la purification des comonomères choisis, mettre au point des techniques de polymérisation en discontinu, puis en continu, permettant d'obtenir des polymères de viscosité spécifique acceptable et, enfin, préparer des lots homogènes qui (...) étaient transmis pour filage. Enfin le Demi-Grand de St-Fons réalisa des lots plus importants sur les formules retenues."*

Du côté textile, *"les filages furent effectués, suivant les lots, sur des installations de microfilage, ou sur des installations pilotes. Dans chaque cas, il fut nécessaire de filer un témoin de polymère binaire, préparé soit au pilote (demi-Grand de St-Fons) soit à Colmar industriellement. En effet, il apparut rapidement que la transposition d'un métier de filage à un autre entraînait toujours une différence de propriétés de la fibre. Pour les polymères les plus intéressants, quand l'affinité tinctoriale fut jugée suffisante, nous fîmes réaliser des filés de fibres, soit par les techniques classiques, à partir de la fibre coupée (cardage et filage), soit par les techniques particulières aux acryliques à partir des câbles de fibres (craquage et filage hibulk). Tous ces filés furent, suivant les essais, transformés en tissus, tricots ou articles finis et furent examinés au cours des traitements de manipulation, de teinture. Enfin des tests d'abrasion, de stabilité dimensionnelle, etc... furent réalisés sur ces articles"*.

C'est l'acide vinyloxybenzènesulfonique (ou son sel de sodium) qui est retenu définitivement, en juin 1961, après qu'*"une importante quantité de fibre filée à Colmar (eut été) utilisée chez certains clients filateurs, tisseurs, bonnetiers, enfin manipulée chez les teinturiers, afin de connaître le comportement de cette fibre lors des manipulations industrielles."*

Le développement du Crylor S

La faible productivité du procédé d'homopolymérisation de l'acrylonitrile en batch avait déjà incité les chercheurs de la S.U.C.R.P., dès le début, en juillet 1950, à envisager de polymériser en continu. Des essais avaient été réalisés en septembre 1950 avec un appareillage constitué de trois ballons de verre, munis d'agitateurs, respectivement de 1, 3 et 2 litres, travaillant en cascade, à 40°C, 40°C et 85°C, le dernier étant muni d'un réfrigérant pour condenser l'acrylonitrile n'ayant pas réagi.

Sur le plan cinétique, le procédé fonctionne correctement et une installation plus importante, avec deux réacteurs de 16 litres (40°C), est mise en place. La production est de 700 grammes/heure et les polymères obtenus se comportent d'une façon satisfaisante, en filage, selon les critères de l'époque.

L'étude, mise en veilleuse au profit du procédé discontinu, est reprise fin 1955, selon un mode opératoire inspiré d'un récent brevet de l'American Cyanamid (BF 1.061.952). On opère à 35-45°C, avec le couple amorceur chlorate-bisulfite; une suspension de 10% de polymère sec est chargée dans le réacteur puis, après ajustement du pH à 2,8, la température est montée à 35°C et les trois réactifs (redox, acide, acrylonitrile) sont introduits en continu. Le soutirage est effectué en semi-continu, avec antigélification (discontinue au début puis continue ensuite). Les essais sont poursuivis au niveau 40 litres et les contrôles en filage paraissant satisfaisants, le passage à l'échelon 300 litres est décidé. Les premiers essais de marche en réacteur de 300 litres ont lieu en septembre 1956, avec trois réacteurs de 300 litres chacun environ, le troisième étant "l'antigélifieur". A cette échelle les résultats sont mauvais: antigélification très insuffisante, inconstance des propriétés d'un lot à l'autre, filage en brins fins impossible, produits jaunes. Ce comportement, les chercheurs le relie à la formation de grains durs et grossiers, d'indice de viscosité élevé, qu'ils attribuent aux conditions de réaction. En polymérisation en batch, en discontinu, la concentration du monomère est toujours inférieure à sa limite de solubilité (6,6%). En continu, où l'acrylonitrile est injecté tout au long de la réaction, la concentration peut atteindre 10%, une partie du monomère est microdispersée: le processus de nucléation, d'amorçage et de formation des particules est, alors totalement différent; il est du type émulsion ou suspension (ou mixte).

Plusieurs remèdes sont envisagés. En définitive le problème est résolu soit par une prépolymérisation, soit en jouant sur la vitesse d'agitation, solution adoptée à Colmar, lors de la transposition en 1961.

L'exploitation en continu apporte une amélioration de la productivité, insuffisante toutefois pour redresser l'économie du procédé. Le fil S était un fil remarquable par son aspect soyeux, ses propriétés dynamométriques, ses qualités textiles: solidité, facilité de lavage. A côté des emplois industriels, Rhodiaceta lui avait créé un marché, le voilage, soupçonné dès l'origine, et les fils texturés pour sportswear. Mais, son développement était gravement obéré par son coût (taux de déchets "fantastique", fabrication irrégulière, la durée d'un filage ne dépassant pas cinq heures) et par la concurrence grandissante et redoutable du fil polyester dans le voilage, concurrence favorisée par le coût du polyester mais aussi activement développée par....le service commercial de Rhodiaceta. Les pertes d'exploitation devenant insupportables, il fallait remettre en cause le procédé. Une étude de filage par voie humide est engagée à Vénissieux et aboutit à la mise au point d'un procédé (FC3) exploité à l'usine de Colmar à partir de 1963, tandis que l'atelier de Vénissieux est fermé. L'homopolymère est abandonné au profit d'un terpolymères acrylonitrile/méthacrylate de méthyle (1%)/sel de sodium de l'acide acide vinyloxybenzènesulfonique (1%). On étudie à nouveau sérieusement les étapes du filage, notamment le séchage, pour lequel un séchoir à rouleaux chauffants, à gradient thermique décroissant, est mis au point, afin d'optimiser la microstructure des fibres.

En 1973, la fabrication du fil continu est arrêtée: elle n'est plus rentable, avec une production de 300 tonnes pour une capacité de 1.000 tonnes/an. (Il faut préciser que Du Pont a arrêté depuis longtemps la fabrication de son fil Cantreco).

La période 1962-1985

Si le contexte international est défavorable encore en 1961, 1962 va être le départ d'un développement spectaculaire des fibres acryliques. *"Sans que rien ne le laisse prévoir, le développement s'est accéléré brusquement à tel point que les programmes d'investissement concernant la matière première de base, l'acrylonitrile, vont être largement dépassés. Actuellement (1964), il y a pénurie mondiale d'acrylonitrile. Ce qui entraîne la rareté des fibres acryliques. Personne, il y a deux ans, n'aurait pu le supposer".*⁶

⁶ Les applications des fibres acryliques en 1957. Alors que les applications des fibres acryliques étaient très mal définies en 1951, en 1957, au démarrage de l'usine de Colmar, leur domaine d'emploi était bien reconnu: - comme fil: voilage d'ameublement, vêtements de sport, applications industrielles (tissus filtrants), bâches, stores.

La fibre acrylique a trouvé sa place au sein de la famille des textiles synthétiques. Elle le doit à ses qualités qui sont la résistance à la lumière et aux intempéries, sa capacité d'isolation (due à son extraordinaire pouvoir gonflant⁷, la légèreté, la douceur et ses qualités d'usage (pli permanent, wash and wear), résistance très élevée à la lumière et aux intempéries.

En 1963, la production mondiale est estimée à 230.000 tonnes à comparer à 255.000 tonnes de fibres polyester et 715.000 tonnes de fibres polyamides. On compte vingt-six producteurs dans le monde, en Europe, Amérique et Asie. En France, Courtauld vient de démarrer une usine à Calais (1962, Courtelles).

C'est à cette époque qu'est mise sur le marché la nouvelle fibre. La société Crylor propose à sa clientèle une gamme de produits:

- filés par voie humide,
 - fibre type 10 : formule sans acide (pour la bonneterie principalement)
 - fibre type 20: à affinité tinctoriale améliorée (pour la bonneterie principalement)
 - fibre type 50: adaptée au tissage classique en mélange laine peignée ou coton, ou autre fibre synthétique
- filés par voie sèche,
 - fibre type S, à propriétés mécaniques élevées, principalement pour voilage (Voiline) et usages industriels,

Il faut aussi compter quelques qualités spéciales, mais à développement limité (fibre pour l'agriculture Cryldé, par exemple).

Le déclin

Si 1962 est le début de l'envol des fibres acryliques, comme en témoignent les chiffres de production cités en Annexe 3, l'année 1963 est, elle, le début de la crise qui va frapper l'industrie textile en général, tout particulièrement Rhodiaceta et le CTA. À partir de 1963, le bénéfice décroît régulièrement. Des mesures de chômage partiel frappent le personnel de Rhodiaceta, entraînant des grèves sévères en 1967. On recentre l'activité sur les secteurs nylon et polyester. Le 1er juillet 1968, la société Crylor est dissoute et ses activités intégrées au CTA, puis à la société Rhône-Poulenc Textiles 29 octobre 1971) qui regroupe elle-même les actifs textiles de Rhodiaceta et du CTA. au sein d'un groupe Rhône-Poulenc réorganisé. Mais le nom de marque Crylor subsiste.

Les crises internes, les changements d'organisation, les changements d'hommes, l'absence de politique, renforcent le sentiment déjà latent que les instances dirigeantes se désintéressent du Crylor. *A fortiori*, l'innovation n'est-elle plus d'actualité. A part une petite cellule de surveillance, à Vaise, à partir de 1977, toutes les activités sont recentrées sur le site de Colmar où déjà, depuis 1963, après l'arrêt du filage à sec de Vénissieux, sont assurées toutes les fabrications de fibres et de fil. Dans ces conditions, on ne s'étonnera pas que de nombreuses études conduites au laboratoire, après 1960, sur de nouveaux produits (polymères à résistance au feu améliorée type modacrylique, polymères à fonctions basiques pour association avec la laine, copolymères amphotères, fixation de groupements colorés et

- comme fibres: bonneterie, mélange avec la laine.

⁷ Le pouvoir gonflant relève de la capacité originale des fibres acryliques à subir un traitement dit de "craquage". Le câble de fils est étiré à chaud (4 à 10 fois sa longueur), entre des rouleaux chauffants. Le fil acquiert alors un pouvoir de retrait. Sur le câble étiré mais refroidi, on procède à un étirage à froid jusqu'à la limite de rupture des fibres: on obtient un ruban continu de fibres de longueurs variables: c'est le craquage. Si on mélange ce ruban de fibres discontinues, rétractables, avec un ruban de mêmes fibres préalablement fixées à la vapeur (à 130°C par exemple), on obtient un fil mélangé qui, après un léger retrait (par traitement thermique), conduit à un fil texturé extrêmement gonflant (fibres "high bulk")

hydroxylés) et sur de nouveaux procédés (polymérisation dans le DMF et dans d'autres solvants, polymérisation à basse température), soient restées pratiquement sans suite industrielle.

A ces problèmes propres au Groupe Rhône-Poulenc s'ajoutent ceux de la profession: une concurrence de plus en plus féroce dans un contexte de surinvestissement et de crises périodiques. A côté des produits type 50, 20, 21, à l'origine de l'implantation des fibres Crylor en Europe, on développe les fibres 410, acryliques standards banalisées, de niveau acceptable moyen," *leur avantage étant leur coût de production compétitif nous permettant de nous battre sur les marchés internationaux, ce qui n'est pas le cas avec les types 50, 20, 20.*" Ces produits plus économiques, destinés à des emplois pondéreux en succédanés de la laine, voire du coton, donc à des prix de vente très inférieurs, sont une réponse imposée par la situation internationale. Il y a surcapacité mondiale. *"Les difficultés enregistrées en 1977 et 80 ont gravement perturbé la production des acryliques chez tous les producteurs européens entraînant une rapide montée des stocks qui dépassèrent 105.000 tonnes et par voie de conséquence une chute des prix de vente"*. De plus, Crylor reste un petit producteur (9^{ème} rang en Europe en 1983). La société fabrique de l'ordre de 23.000 tonnes à comparer à Courtauld France, 60.000 tonnes, à la production italienne (260.000 t), et allemande (240.000 t).

L'économie du Crylor n'y résiste pas: la fabrication est arrêtée en 1985. A l'usine de Colmar la filature du polyacrylonitrile est remplacée, en partie par la production de non-tissés (Bidim) en polyester et la filature de polymère thermostable

Sources

- *Archives de la Société Rhône-Poulenc (site du Centre de Recherches des Carrières à Saint Fons et la S.A.M.G.R.P. de Besançon (Cote 86 BE 3448C46-96).*

- *Autres sources bibliographiques:*

Bulletin Rhodiaceta n°3 1957;

Bulletin C.R.B. n°18 11 1962;

Teintex 1 196;

Textiles techniques.Fibres Modernes. Nozei. Eyrolles 1976;

Man Made Fibers, Interscience Pub. 1968;

Cayez P. Rhône-Poulenc 1895-1975 Armand Colin/Masson 1988

- *Entretiens personnels: MM. Corbière, Garnier, Lafond, Lombard, Mosse, Rosset, Ruaud, et tout particulièrement M. Menault.*

(Sur l'historique et l'évolution de l'usine de Colmar, on lira avec intérêt l'article "1926-2006 Rayonne, Crylor, Kermel, Bidim, Evolon, 80 ans de production textile à Colmar, par François Buisson Bulletin de l'A.R.A.R.P 14 50 2006)