

LE POLYMETHACRYLATE DE METHYLE.....	1
Les premiers développements industriels	2
- en Allemagne	2
- en Angleterre.....	4
- aux Etats Unis,	4
- La situation en France: position des sociétés françaises après les découvertes allemandes	4
La société Alsthom: le polyméthacrylate de méthyle	6
Origines de la Société Générale de Constructions Electriques Alsthom	6
Le Plexiglas	7
L'usine de Bernouville	8
D'Alsthom à Altulor	10
Evolution du procédé de synthèse du monomère: Procédé Ugilor	10
Evolution du procédé de polymérisation	11
Les marques	12
Les sites de production actuels	12
Les domaines d'applications	12
La concurrence	13
D'Altulor à Arkema: évolution des raisons sociales	13
<i>Sources documentaires générales</i>	13
Document 1 : Fabrication du méthacrylate de méthyle monomère	14
Document 2 - Fabrication des plaques de polyméthacrylate de méthyle par coulée	15

LE POLYMETHACRYLATE DE METHYLE

La découverte de l'acide acrylique remonte à 1843, celle des esters de méthyle, éthyle et allyle à 1873, du polyacrylate de méthyle à 1880. Elles sont le fait de chercheurs allemands qui découvrent aussi que ces liquides se transforment par polymérisation en matières solides et visqueuses. Vers 1900, Röhm décrit le polyacrylate de méthyle¹.

Mis à part un brevet de Röhm de 1912 sur la vulcanisation du polyacrylate de méthyle par le soufre, aucune manifestation d'un quelconque intérêt industriel ne semble être portée au crédit de ces substances avant 1927ⁱⁱ. Les raisons en sont probablement:

1- une synthèse des monomères compliquée, multi-étapes, globalement trop coûteuse pour les applications possibles (vernis)

2- des esters acryliques considérés comme peu stables, susceptibles de se polymériser avec violence.

Les choses changent vers la fin des années 1920:

1- Un nouveau marché, moins sensible au coût de la matière première est en train de prendre une grande importance, celui des verres feuilletés. La découverte par Benedictus (1909) du verre Triplex, produit composite constitué d'un sandwich feuille de verre-film de celluloïd-feuille de verre, qui a trouvé un terrain d'application dans les pare-brise de voiture. A partir de 1925, le développement du verre Triplex accompagne celui de l'industrie automobile, en particulier aux Etats Unis. Les industriels cherchent à substituer à la feuille de celluloïd collée entre les deux plaques de verre une autre matière plus stable.¹

2- Chez Röhm, on a mis au point un procédé de synthèse industriel économiquement acceptable.

¹ Voir chapitre Acétate de cellulose-Triplex

3- La fin des années 1920 voit la naissance, en Allemagne, d'un grand intérêt pour cette nouvelle chimie macromoléculaire que Staudinger vient de découvrir et pour des nouveaux polymères qui peuvent en découler. Ces polymères gommeux ne rebutent plus les chimistes, ils attirent. A la même époque, chez Wacker on s'intéresse au polychlorure de vinyle et surtout au polyacétate de vinyle et à ses dérivés, susceptibles, entre autres applications, d'être employés pour la confection des verres Triplex. De son côté, I.I.G.Farben étudie la synthèse du caoutchouc, la fabrication du polystyrène etc...

Depuis la soutenance de sa thèse (1901), Otto Röhm a conservé un intérêt pour les acrylates. Il a déposé quelques brevets, sans suite industrielle, sur la vulcanisation des polyacrylates d'alkyl (qui, tels quels, sont des gommes sans propriété mécanique intéressante), sur leur emploi dans l'industrie des peintures et vernis. Le développement des acrylates était handicapé par la complexité de leur synthèse. Mais, en 1927, Röhm met au point un procédé industrialisable et démarre une petite production pilote d'esters acryliques.

Aux Etats Unis, le début de l'industrialisation d'acrylates a lieu en 1931, par Röhm également.

À partir de 1928, on assiste à une explosion du nombre de brevets déposés par la société Röhm und Haas, en Allemagne, en Angleterre, en France et aux Etats-Unis.

En France, entre 1928 à 1937, ces brevets concernent :

- l'utilisation des résines acryliques pour la fabrication de verre composite. Le polymère est dissout dans du monomère acrylate de méthyle (ou un autre ester acrylique). Le sirop épais est coulé entre deux lames de verre. La polymérisation est poursuivie sous l'action d'un agent initiateur. Après polymérisation, les deux feuilles de verre sont accolées par une pellicule de résine intermédiaire. L'ensemble forme un système composite. Sous un choc, le verre se brise, mais les morceaux restent adhérents à l'âme centrale plastique. Le principe est celui développé par Benedictus lorsqu'il inventa le verre type Triplex. C'est, apparemment, le premier brevet de la série déposé en France par la société allemande. (BF 654.357 du 16 mars 1928; dépôt allemand du 21 septembre 1927).

- la synthèse de l'acide acrylique et de ses esters (BF 713.261; 675.327; 678.744; 707.154; 818.740; 818.741)

- la polymérisation en masse et le moulage par coulée suivi de post polymérisation, ainsi que la polymérisation en émulsion (BF 677.431; 803.169; 709.998; 753.045; 789.166)

- les applications: verre organique, en plaque; verre organique pour optique et verre de montre (BF 666.366; 772.942; 812.442), et évidemment verre renforcé (BF 710.168), mais aussi les prothèses dentaires (BF 811.115) jusqu'à présent fabriquées en caoutchouc durci, les carreaux de revêtements (BF 811.124).

La famille acrylique englobe l'acide acrylique et ses esters d'alcools linéaires et ramifiés. Parallèlement, à côté des dérivés de l'acide acrylique, on s'intéresse aussi, mais plus tardivement, à ceux de l'acide méthacrylique dont le premier terme, l' α -méthyl acrylate de méthyle (méthacrylate de méthyle), présente des propriétés particulièrement intéressantes. Le polymère est transparent, rigide, propre à la fabrication de vitrages dont il a les qualités optiques (voire supérieures) sans le défaut de fragilité (BF 807.227; BF 812.442). D'autres brevets concernent les esters méthacryliques lourds (BF 801.658, l'acide méthacrylique, BF 707.222). (Voir le tableau brevets acryliques de base déposés en France - Annexe 1).

Les premiers développements industriels

- en Allemagne

La Société Röhm und Haas s'investit donc considérablement dans la filière acrylique. En 1936, deux articles publiés dans une revue américaine, par ses collaborateurs, font le point et la publicité sur ces "Acryloïds", néologisme désignant tous les membres de la nombreuse famille des dérivés

acryliques et méthacryliquesⁱⁱⁱ. Les propriétés sont décrites ainsi que les modes de préparation. Les applications y sont illustrées. L'intérêt potentiel des dérivés acryliques y est évidemment largement discuté. Déjà, concrètement, on cite la fabrication de cuir synthétique à base de polyacrylate de méthyle, par Röhm und Haas, sous les noms de Borron et Plexigum, de résines pour revêtement (Plexigum). Des vitrages en feuilles de verre contre collées avec une résine acrylique sont commercialisés sous le nom de Luglas et Sigla en Europe, Plexite aux Etats-Unis. L'article est enrichi d'illustrations de réalisations pratiques: objets en résines transparentes, joncs, lentilles, gobelets, verres de lunette. On présente également un casque de protection et....un violon totalement transparent. Les applications déclarées sont les verres de sécurité, les vitrages organiques, les isolants électriques, les résines pour laques et vernis^{iv}, le traitement des cuirs, les applications thermoplastiques.

Dans la pratique, la société Röhm und Haas (Darmstadt, Mittenwald) va prendre une position dominante dans la chimie des esters méthacryliques et dans la fabrication des produits dérivés du méthacrylate de méthyle, particulièrement des feuilles de polyméthacrylate de méthyle, véritables verres synthétiques organiques, obtenus par coulée.

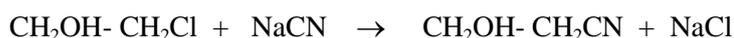
Le méthacrylate de méthyle et ses homologues, notamment de butyle, sont obtenus à partir d'acétone cyanhydrine. Dans le procédé d'origine, la déshydratation de cette dernière est obtenue par action de POCl_3 ou P_2O_5 . Plus tard, on utilisera l'acide sulfurique. Le monomère est polymérisé soit en masse, par coulée, soit en dispersion dans l'eau, suspension ou émulsion.

La polymérisation en masse est utilisée pour la fabrication des plaques commercialisées sous le nom de marque Plexiglas. Le méthacrylate de méthyle est coulé dans un moule formé de deux plaques de verre, maintenues écartées par des cales et bordées par une bande de papier. La polymérisation est amorcée par le peroxyde de benzoyle. Ce procédé permet de la fabrication de plaques d'épaisseurs variées de 0,5 à 55 mm (7 à 8 mm pour l'aviation). Avant 1937, la polymérisation porte sur un mélange de méthacrylate de méthyle et d'acrylate de butyle (4%), ce dernier étant remplacé ultérieurement par un plastifiant externe, comme le phtalate de butyle. Pour certaines qualités exigeantes au niveau optique la présence de plastifiant est prohibée.

La polymérisation en suspension (agent de suspension: copolymère méthacrylate de méthyle-acide méthacrylique) est utilisée pour la fabrication de poudres à mouler. Par polymérisation en émulsion sont fabriqués des copolymères avec des esters acryliques dans le domaine des vernis. Le nom de marque est alors Plexigum, décliné en diverses références selon les compositions et les destinations^v.

A côté de Röhm et Haas, l'I.G. Farben dépose des brevets, à partir de 1928-1929, sur les dérivés acryliques et sur les copolymères des esters acryliques avec d'autres monomères éthyléniques. D'une façon générale, elle s'oriente vers la famille acrylique et délaisse la famille méthacrylique. Le groupe allemand vise la fabrication de matières caoutchouteuses (l'I.G. Farben travaille activement, à cette époque, à la mise au point de caoutchouc synthétique), la polymérisation sous forme de dispersions aqueuses en vue des applications imprégnation, l'utilisation dans les verres renforcés de sécurité.

Le procédé industriel de synthèse des esters acryliques comporte les étapes suivantes²:



Dans la pratique, l'I.G. Farben développera une famille de produits sous le nom de marque Acronal fabriqués à Ludwigshafen. Ce sont des homopolymères solides, des émulsions d'homopolymères (acrylate de méthyle, éthyle, butyle) et de copolymères, des solutions (acide polyacrylique et sels d'ammonium ou de sodium).

² Brevet DE 571123 19 juin 1928, Modern Plastics 152 A octobre 1945

- en Angleterre.

Les Imperial Chemicals Industries s'intéressent particulièrement au polyméthacrylate de méthyle. A partir de la fin de l'année 1931, la société centre l'essentiel de son activité sur le méthacrylate de méthyle et sa polymérisation. Elle dépose de nombreux brevets. L'apport le plus important des I.C.I. est une amélioration du procédé de synthèse du monomère. A l'origine, les modes de préparation préconisés pour synthétiser le méthacrylate de méthyle étaient les suivants:

- Acétone cyanhydrine → déshydratation par POCl_3 ou P_2O_5 , puis traitement par le méthanol → méthacrylate de méthyle.

- Acétone cyanhydrine → hydrolyse en présence d'alcool méthylique → déshydratation par P_2O_5 → méthacrylate de méthyle.

Dans le procédé proposé par I.C.I., l'acétone cyanhydrine est déshydratée par l'acide sulfurique ou un de ses dérivés: (GB 405.699 du 12 août 1932, GB 419.457):

- Acétone cyanhydrine → ($\text{SO}_4\text{H}_2/\text{MeOH}$) → (distillation) méthacrylate de méthyle

C'est ce procédé élégant, découvert par J.W.C. Crawford en 1933, qui s'imposera par la suite (GB 405.699).

Les I.C.I. commencent à produire industriellement des feuilles et plaques de polyméthacrylate de méthyle (GB 419.540), sous la marque Perspex, ainsi que des poudres à mouler, à partir de 1934. Durant la guerre de 1939-1945, la production est réservée à la fabrication de cockpits pour les avions de la Royal Air Force^{vi}.

- aux Etats Unis,

Dans ce pays, Röhm und Haas possède une société filiale, Rohm and Haas Company. Du Pont de Nemours commence, à partir de 1934, à déposer des brevets sur la fabrication du polyméthacrylate de méthyle en plaques, par coulée. La société concrétisera ses recherches et s'engagera, un peu plus tard, dans la production industrielle de polymère en plaque sous la marque Lucite.³

- La situation en France: position des sociétés françaises après les découvertes allemandes

La littérature technique française apporte peu de documentation sur le sujet. Les premières publications sont des articles généraux que nous livre la Revue des Matières Plastiques dans le courant de l'année 1936. Pour l'essentiel, ils reprennent les articles américains et n'apportent aucun élément d'information original.^{vii}

Rhône-Poulenc (S.U.C.R.P.)

Les archives de la S.U.C.R.P. ne révèlent aucune velléité de la part de Rhône-Poulenc de s'engager dans la chimie des dérivés acryliques. Pourtant, en 1936, Rhône-Poulenc (qui fabrique l'acétate de cellulose et interroge la société allemande Wacker en vue de produire des résines vinyliques) s'intéresse à deux applications majeures : les verres Triplex et les vernis, qui font partie des domaines d'application possible des dérivés acryliques. Pourtant, la chimie des acryliques relève de la chimie organique fine, donc de la compétence dont s'enorgueillit la société. Mais ces arguments ne suffisent pas pour motiver un engagement dans cette nouvelle filière.

Pour les autres sociétés françaises qui, en 1936, commencent à prendre conscience de l'émergence d'une nouvelle industrie, celles des polymères en général et des matières plastiques en

³ Au cours de la seconde guerre mondiale, le polyméthacrylate de méthyle a trouvé une place de choix dans l'aviation militaire chez tous les protagonistes. Notons pour la petite histoire qu'un Lockheed P38 Lightning (F5B I LO), d'un modèle identique à celui que pilotait Antoine de Saint Exupéry lorsqu'il a disparu, mais en version photo, était équipé d'un nez transparent en polyméthacrylate de méthyle.

particulier, leur intérêt porte essentiellement sur les méthacrylates et surtout le polyméthacrylate de méthyle, un polymère rigide comme le polychlorure de vinyle et le polystyrène.

Saint-Gobain

La Compagnie de Saint-Gobain devait être intéressée au premier chef par ce "verre organique", concurrent de son verre minéral, dont le méthacrylate de méthyle est à la base. Fin 1937-début 1938, son laboratoire d'Aubervilliers produit, à titre expérimental, de petites quantités de méthacrylate de méthyle et quelques dizaines de kilogrammes de polymère. Les risques que présente la manipulation de produits cyanés dans un laboratoire qui n'est pas adapté aux recherches de chimie organique en général, de produits toxiques en particulier, l'absence totale de culture de la société en chimie organique, l'extrême modestie des moyens disponibles, font que ces essais sont arrêtés du moins au laboratoire d'Aubervilliers⁴. Saint-Gobain ne peut entrer seule dans ce métier; n'ayant pu obtenir de licence malgré ses tentatives^{viii}; mais tout en mobilisant ses efforts sur le polychlorure de vinyle, la société n'abandonne pas et ne perd pas l'espoir. Dans le rapport annuel de la Direction des Produits Organiques de 1943, on peut lire "*Des essais et des études ont été effectués dans de multiples voies: au laboratoire Central, au laboratoire industriel, au laboratoire de Boulogne. Ces travaux tendent à familiariser le personnel avec les synthèses correspondantes qui peuvent constituer dans l'avenir le pivot d'une industrie organique*".

Alais, Froges et Camargue (A.F.C. qui deviendra Pechiney en 1950)

Le début des recherches est clairement daté de la fin de l'année 1937. Le premier rapport de recherche concerne la préparation du méthacrylate de méthyle; il est publié le 28 septembre 1937. Il s'inscrit aussi dans le cadre plus général d'une investigation des nouvelles matières plastiques. Les synthèses sont conduites probablement au Laboratoire du Bourget. Elles portent sur la fabrication du nitrile hydroxyisobutyrique (acétone cyanhydrine). Les attendus rapportés dans le prologue du rapport dessinent le cadre dans lequel s'inscrivent ces travaux.⁵

"Depuis quelques années est apparue sur le marché des résines synthétiques, une nouvelle série de produits dont l'importance croît de jour en jour, les esters de l'acide méthacrylique, plus connus sous le nom d'esters méthacryliques. Dans ce rapport nous étudierons le procédé de préparation du méthacrylate de méthyle, premier terme de la série et matière première nécessaire pour l'obtention des termes supérieurs par alcoololyse. Parmi les nombreuses méthodes de préparation, nous n'avons étudié jusqu'alors que celle qui utilisait comme matière première l'acétone cyanhydrine ou nitrile oxyisobutyrique". Les auteurs décrivent les procédés possibles mais "*on peut préparer les esters méthacryliques d'une façon beaucoup plus simple en traitant la cyanhydrine de l'acétone par l'acide sulfurique concentré ou fumant à des températures variant de 80 à 100°C et en ajoutant au mélange réactionnel, si nécessaire, après refroidissement, un alcool, en chauffant de préférence en présence d'un agent d'antipolymérisation, jusqu'à ce que l'estérification soit aussi complète que possible et en récupérant l'ester méthacrylique d'une façon convenable. On pense que s'établit la séquence: acétone cyanhydrine, nitrile acrylique, amide méthacrylique, acide méthacrylique, méthacrylate de méthyle. Ce procédé a fait l'objet d'un certain nombre de brevet des I.C.I.*"^{ix}.

Le rédacteur note qu'il s'agit d'un produit très cher.

Les expériences s'enchaînent au cours des mois suivants, jusqu'en avril 1939:

- synthèse du méthacrylate de méthyle.
- polymérisation.
- synthèse, polymérisation et copolymérisation des esters homologues (éthyle, propyle, butyle, isobutyle, cyclohexyle.
- étude de la polymérisation en émulsion.
- essai de fabrication d'une poudre à mouler.

⁴ Voir Chapitre sur la Compagnie de Saint-Gobain. Généralités

⁵ Voir Pechiney. Généralités.

Le rapport annuel de l'année 1938 fait le point: *"L'étude systématique de la polymérisation des méthacrylates d'éthyle et méthyle et des solvants et plastifiants à utiliser est terminée. Le méthacrylate de méthyle est le seul intéressant pour faire directement des plaques ou autres objets par polymérisation dans des moules. Pour les plaques, diverses méthodes ont été étudiées. La polymérisation entre plaques de verre ou de métal poli paraît la plus commode. Elle pose surtout une question de joints qui a été résolue en mettant au point des joints à base d'albumine et de glycérine.*

Le méthacrylate d'éthyle est le plus intéressant pour faire des vernis.

Les produits de copolymérisation de ces deux corps conviennent plus particulièrement à la fabrication des poudres à mouler.

Pour ces dernières, nous avons étudié la polymérisation en émulsion, qui éviterait le broyage avec les inconvénients qu'il comporte. Les résultats ne sont pas encourageants. La poudre est trop fine et entraîne trop d'impuretés. Nous avons alors essayé la polymérisation en suspension et nous avons trouvé un bain et un mode d'agitation particulier qui nous permettent d'obtenir directement les polymères en petits grains sphériques, présentant un très fort coefficient de remplissage des moules et une très belle présentation commerciale. Différents petits détails restent encore à mettre au point, mais cette étude ne doit pas tarder à être achevée."^x

Le programme de l'année 1939 du Laboratoire du Bourget doit porter sur *"la fabrication d'un verre incassable basé sur les idées suivantes. Les méthacrylates permettent de faire des verres incassables, mais qui manquent de dureté superficielle et qui, par suite, se dépolissent trop facilement. En y incorporant des corps durs, verre ou analogues, en poudre extrêmement fine et de même indice de réfraction, on devrait pouvoir faire des plaques absolument transparentes, présentant la souplesse de la matière plastique et la dureté du verre"*^{xi}.

Les travaux sont interrompus au début de la guerre. Les rapports d'étude sont détruits avant l'arrivée des troupes allemandes, mais l'activité reprend modestement, à Salindres (Gard). Un avant-projet de fabrication de 50 tonnes/jour est établi en 1941. Le procédé chimique semble assez compliqué. Alors que les brevets d'I.C.I. sont connus, il n'en suit pas le principe. Il part de l'acétone et la cyanhydrine puis passe successivement par les oxybutyrate de calcium puis de zinc. Mais l'affaire reste à l'état de projet: elle n'est pas mise à exécution.

Comme on peut le constater, A.F.C, comme Saint Gobain, ne s'intéresse qu'aux méthacrylates, essentiellement le méthacrylate de méthyle. On ne songera aux acrylates que beaucoup plus tard, en 1955, dans le cadre des activités recherchées pour Lacq, mais sans s'y appesantir.

La société Alsthom: le polyméthacrylate de méthyle

Pour les précédentes sociétés, il s'agissait de tentatives exploratoires qui restèrent sans lendemain. Aucune de ces sociétés chimiques importantes ne s'est engagée dans la chimie des dérivés acryliques. En France, une seule société va produire industriellement du polyméthacrylate de méthyle. C'est la société Alsthom, une société qui n'a aucun lien avec l'industrie chimique. Quant aux esters acryliques, il faudra attendre beaucoup plus tard (1958) pour que l'industrie française s'y engage.

Origines de la Société Générale de Constructions Electriques Alsthom

La Société Alsthom a été fondée en 1928. Elle résulte de la fusion de la Société Alsacienne de Constructions Mécaniques et de la Compagnie Française Thomson-Houston (fondée en 1893 par la société américaine General Electric et la Compagnie pour la Fabrication des Compteurs).

Les activités de la nouvelle société, dont le nom rappelle ses origines (Elle s'orthographe Alsthom au début) sont fondamentalement consacrées à la mécanique, l'électromécanique, l'électrotechnique. Elle aura à son actif l'édification de centrales thermiques, l'équipement de lignes électriques ferroviaires, la construction de matériel ferroviaire. Elle produit des groupes alternateurs pour les centrales électriques. Elle équipe la marine de guerre. Après 1945, elle poursuit et amplifie

ses activités. On lui doit les groupes alternateurs des barrages du Rhône et du Rhin, les moteurs du paquebot France, la célèbre locomotive électrique CC...

Alsthom n'exerce aucune activité chimique. Pour ce qui concerne les matières plastiques, elle n'est concernée que par celles qui entrent dans ses fabrications. Dans son département Isolant, la société produit les résines dont elle a besoin pour l'élaboration de ses pièces techniques et l'agencement de certains de ses équipements. Il s'agit de fabrications captives, représentées essentiellement par des résines formophénoliques et glycérophthaliques. L'atelier est situé à Colombes, dans la banlieue parisienne.

Nous n'avons pas d'informations précises sur la situation en 1936. Les quelques éléments en notre connaissance concernent la période 1938-1942:

- l'effectif consacré à la production des résines formophénoliques et glycérophthaliques est de l'ordre de 10 personnes,

- la capacité de production de ces résines est de 280 tonnes/an. Ce chiffre est faible si on le compare à celui de toute la profession, en France, 8.020 tonnes (formophénoliques). Pour les résines glycérophthaliques, la part d'Alsthom n'est que de 2,3% de la production nationale^{xiii}.

Le Plexiglas

C'est dans cet atelier de Colombes que Alsthom installe sa production de monomère, de résine méthacrylique et sa fabrication de plaques de polyméthacrylate de méthyle (Il ne semble pas que la société se soit intéressée aux acrylates). Faute de documents d'archives, il n'est pas possible de connaître les raisons qui expliquent et justifient la décision d'engager cette nouvelle fabrication en 1936⁶. Un encart publicitaire publié dans la revue Chimie et Industrie, en 1939 (Cf. Annexe 2), nous apporte quelques précisions intéressantes sur l'activité du département isolant. On y trouve, parmi les "*principales catégories de pièces en matières plastiques*" fabriquées par la Société, le "*verre de sécurité "Plexiglas", densité 1,18 pour glaces d'avion, d'automobiles*".

Plexiglas étant le nom de marque déposé par Röhm et Haas de Darmstadt pour les plaques de polyméthacrylate de méthyle, nous avons la preuve que l'activité a été engagée sur la base d'un accord avec la société allemande. Mais quel était le contenu de cet accord ? D'où provenait le monomère ? Quels produits étaient fabriqués, en plus des plaques de Plexiglas destinées aux cockpits et hublots des avions militaires ? La production de polymère, d'après les documents du syndicat des producteurs de matières plastiques, est de 50 tonnes pour l'année 1938. Le procédé, en 1937, étant celui de Röhm, on peut avancer que la synthèse du monomère était réalisée à partir d'acétone cyanhydrine, achetée probablement en France à l'usine de Villers Saint Sépulcre ou peut-être importé d'Allemagne, de Röhm). L'acétone cyanhydrine était ensuite alcoolisée en milieu déshydratant, probablement par le trichlorure de phosphore. La fabrication des plaques ne nous est pas connue en détail mais il est légitime de penser qu'elle correspond à la description du brevet français 812.442 déposé par Röhm et Haas: polymérisation entre plaques de verre formant des "*chambres*", d'épaisseur imposée par des cales. Les plaques sont maintenues en place par des ressorts adaptés. Les moules contenant le monomère sont ensuite chauffés pour la conduite de la polymérisation.

Quelques années plus tard, en 1939, la production est déplacée de Colombes à Bernouville (Eure) près de Givors. Pourquoi Bernouville, ville éloignée de tout centre industriel? Les mémoires sont partagées: choix arbitraire d'un patron d'Alsthom qui avait des attaches dans ce pays, éloignement

⁶ D'après les commentaires qui circulaient en 1955 (entretien avec G. Schaal) il se serait agi "*d'une erreur complète de la part d'Alsthom dont les dirigeants se figuraient que le polyméthacrylate de méthyle servirait à gagner les câbles électriques*". Selon une autre source (J. Behr), Alsthom cherchait à faire des verres triplex mais le polyméthacrylate de méthyle, à la différence des acrylates, n'adhère pas au verre. Cependant, par ailleurs, on peut penser que l'industrie française a été incitée par la Défense Nationale à s'engager dans une production d'intérêt militaire, comme le firent Röhm en Allemagne et les I.C.I. en Angleterre.

de la région parisienne d'une fabrication chimique polluante mais, aussi, peut-être, considérée comme stratégique ?

L'usine de Bernouville^{xiii}

Quoiqu'il en soit, c'est autour d'un vieux bâtiment de chiffonnier qu'est construit l'atelier où débute la fabrication à Bernouville. Elle ne dure pas longtemps. Elle cesse dès 1940: la fabrication est pratiquement arrêtée durant toute la période d'occupation par les Allemands. A la reprise, en août 1946, l'effectif est de 45 ouvriers. Le procédé chimique de fabrication du monomère est probablement modifié à cette époque; la technique de déshydratation de Röhm est remplacée par celle des Imperial Chemical Industries (déshydratation par la voie sulfurique). Y a-t-il eu un accord formel avec I.C.I ? Nous l'ignorons.



La production est toujours absorbée par la fabrication de pièces pour l'aviation, diverses autres applications (verres optiques, verres de montre). On doit notamment à Bernouville la fabrication des hublots du célèbre bathyscaphe.

Quelques rares brevets ont été déposés entre 1941 et 1951. Ils n'apportent pas de précisions très intéressantes sur l'activité et ne décrivent pas d'innovations importantes. Ils concernent la fabrication de pièces optiques (BF 931.568, 13 octobre 1941), l'enduction et l'imperméabilisation des tissus (BF 931.594, 12 avril 1943), l'utilisation de condenseur à la polymérisation (BF 942.406, 21 février 1947), l'obtention de produits opalescents (BF 948.029, 29 mai 1941), un procédé de fabrication de produits profilés (BF 980.346, 5 février 1943). Ces brevets témoignent cependant d'une certaine activité de recherches durant cette période troublée.

La fabrication du monomère

Alstom se fournit en acétone cyanhydrine auprès de la société Ugine, usine de Villers Saint Sépulcre. Villers Saint Sépulcre est l'usine historique où Henry Gall, figure emblématique de la société Electrochimique, a mis au point son procédé de fabrication du chlorate par voie électrochimique. Elle produit, depuis 1907, le cyanure de sodium, par le procédé Kastner, donc l'acide cyanhydrique. Apparemment c'est là l'unique source d'acétone cyanhydrine. Toutefois, entre 1953 à 1957 un complément de fabrication est apporté par l'atelier expérimental de la S.I.D.A, société filiale de l'Electrochimie, installé dans la Poudrerie de Toulouse. Il s'agit d'un pilote expérimental de 1 tonne/jour d'acide cyanhydrique à partir d'acétylène ex-méthane. Il s'agit là d'un moyen de rentabilisation d'une étude dont l'objectif essentiel est la mise au point d'un procédé de synthèse d'acide cyanhydrique destiné, in fine, à la production d'acrylonitrile pour répondre aux demandes de l'industrie des textiles synthétiques (voir chapitre sur l'acrylonitrile).

L'usine de Bernouville fabrique donc le monomère à partir de l'acétone cyanhydrine. L'équipement est constitué par trois réacteurs, de 2 m³ chacun, en série:

-premier réacteur: déshydratation. On introduit 600 litres d'acide sulfurique puis on fait couler lentement l'acétone cyanhydrine, en ne dépassant pas 60°C.

-deuxième réacteur: estérification. Le produit de la réaction précédente est décanté et transféré dans un second réacteur identique. Addition lente de 500 litres de méthanol.

-troisième réacteur: lavage par addition de 500 litres d'eau. Décantation, soutirage de l'eau

Le produit brut est ensuite purifié par rectification classique. Le méthacrylate de méthyle est un liquide, de densité 0,943 à 20°C, bouillant à 100°C, à la pression atmosphérique.

La polymérisation.

On distingue les étapes successives suivantes:

- La fabrication de sirops par pré polymérisation. L'équipement est constitué par 8 petits réacteurs de 300 litres. Au monomère sont ajoutés l'amorceur (peroxyde de benzoyle) et éventuellement les agents colorants. Le milieu est chauffé jusqu'à atteindre la viscosité souhaitée. Celle-ci est déterminée par la destination finale du produit, notamment l'épaisseur des plaques s'il s'agit de plaques coulées.

- La polymérisation proprement dite. Le sirop est coulé dans des moules constitués par deux glaces de verres séparées par des cales de bakélite, de 0,5 cm à 12 cm, correspondant à l'épaisseur voulue pour la plaque finale (Dans le cas des fortes épaisseurs les plaques de verre sont renforcées par des plaques d'acier). Les moules sont installés dans des chariots (15 moules par chariot pour les épaisseurs inférieures à 6mm). Ils sont séparés les uns des autres de façon à faciliter les échanges thermiques. Les chariots sont placés dans une étuve à air (2 par étuve), chauffée vers 50/60°C. La température est fonction de l'épaisseur et des qualités (incolores ou colorées). La conversion croit rapidement jusqu'à 75%. La vitesse ralentit puis s'annule par suite de l'accroissement de la viscosité du milieu réactionnel qui empêche les molécules de monomères d'accéder aux radicaux macromoléculaires actifs⁷. Pour compléter la polymérisation, il faut redonner de la mobilité aux molécules en élevant la température vers 120°C. C'est la post-polymérisation qui est effectuée également dans des étuves et permet d'atteindre le degré de conversion maximum soit 99,5%. Le contrôle de la conversion est effectué par enfoncement d'un poinçon.

La polymérisation se traduit par une forte contraction, 21%, qui ne pose pas de problème de fabrication sauf dans le cas des très fortes épaisseurs.

- Les moules sont extraits de l'enceinte de chauffage; les feuilles de polymère sont séparées des plaques de verre.

- Les feuilles subissent un contrôle visuel et mécanique avant d'être protégées par collage d'une feuille de papier. Elles sont ensuite découpées selon l'ordre du client.

La fabrication des plaques est artisanale. Elle le restera pendant longtemps avant d'être mécanisée et automatisée.

Récupération des déchets de polymère (rebuts et chutes de découpe)

A température élevée, le polyméthacrylate de méthyle se décompose en libérant le monomère. Le méthacrylate de méthyle étant un monomère cher, sa récupération à partir des déchets de polymère est une opération rentable qui participa à l'économie générale du procédé. Dès 1936, la société Röhm et Haas dépose un brevet sur la "monomérisation" du polyméthacrylate de méthyle par chauffage des déchets broyés, mélangés à du sable, entre 250 et 300°C (le simple chauffage conduit aux dimères et trimères mais pas au monomère)⁸. A Bernouville, les rebuts, chutes de découpages et sciage, sont concassés et placés dans une cloche de métal placée dans un bain de plomb fondu. Le monomère est condensé, distillé et recyclé par petites portions.

La production

Le tableau ci-dessous donne la production de polyméthacrylate de méthyle de la société entre 1938 et 1968

⁷ C'est l'effet Trommsdorf.

⁸ BF 809.386 du 10 juillet 1936

<i>Production de polyméthacrylate de méthyle</i>			<i>ALSTHOM 1938-1968</i>		
<i>Années</i>	<i>Production tonnes/an</i>	<i>références</i>	<i>années</i>	<i>Production tonnes/an</i>	<i>références</i>
1938	50	arc nat 56AS1	1954	830	ipm 4 1961
1939	100	ipm 5 1949	1955	985	ipm 4 1961
1940	?		1956	1250	ipm 4 1961
1941	?		1957	1470	ipm 4 1961
1942	100	arc nat 56AS1	1958	1920	ipm 4 1961
1943	123		1959	2140	ipm 4 1961
1944	?		1960	2675	ipm 4 1961
1945	?		1961	2900	syndicat
1946	?		1962	2960	syndicat
1947	500	ipm 5 1949	1963	?	syndicat
1948	490	arc nat 56AS1	1964	?	
1949	?		1965	?	
1950	?		1966	?	
1951	?		1967	5167	syndicat
1952	550	ipm 4 1961	1968	6820	syndicat
1953	540	ipm 4 1961			

(Références: Revue Industrie des Matières Plastiques; Archives Nationales 56 AS1)

D'Alsthom à Altulor

Evolution du procédé de synthèse du monomère: Procédé Ugilor

Dans le cadre de sa politique de développement de la chimie des acryliques en général et non plus seulement dans celui, restreint, de l'acrylonitrile, Ugilor, filiale d'Ugine et des Houillères de Lorraine cherche à élargir son champ d'activité dans la filière méthacrylique dont Ugine fabrique le premier terme, l'acétone cyanhydrine. Des études importantes sont entreprises et un atelier pilote construit sur le site de recherches d'Ugine, à Pierre Bénite, entre 1954 à 1956. Le procédé exploité jusqu'alors à Bernouville, fait appel à une technologie ancienne: l'objectif est de mettre au point un procédé moderne, en continu, s'appuyant sur les acquis du génie chimique. Les travaux conduisent à une remise à jour du procédé. Le point central est l'installation d'un estérificateur en continu, en colonne, qui a nécessité la résolution de nombreux problèmes technologiques et d'exploitation (corrosion, polymérisations intempestives). Pour la distillation, on a été amené à choisir un bouilleur en acier plombé, briqueté, chauffé avec une épingle en tantale. La colonne est en viroles démontables en raison des problèmes de polymérisation. La production du pilote, 20 tonnes/mois environ, est vendue à Alsthom : le monomère est de bonne qualité.

L'atelier pilote est extrapolé à Saint Avold, sur le site chimique des Houillères de Lorraine. En effet, en 1957, Ugilor, filiale d'Ugine et des Houillères, société dédiée, à l'origine, à la production de monomères acryliques d'une part et Alsthom d'autre part, fondent une société à parts égales, la société Altulor, pour la fabrication du méthacrylate de méthyle et de son polymère. Dans cette nouvelle configuration industrielle, Bernouville arrête sa production de monomère qui est maintenant confiée entièrement à l'usine de Saint Avold d'Ugilor. Le démarrage à Saint Avold a lieu en 1958, avec une tranche de 3.000 t/an de méthacrylate de méthyle. Cette production, s'appuyant toujours sur le procédé de Pierre Bénite, croît régulièrement. La capacité de production atteint 25.000 tonnes en 1965.

Dans ses grandes lignes, le procédé chimique de synthèse en continu du méthacrylate de méthyle ne change pas durant les décades suivantes. Le procédé comprend toujours les mêmes séquences (Cf : Document 1 en fin de texte):

- fabrication de l'acétone cyanhydrine (action de l'acide cyanhydrique sur l'acétone en milieu légèrement basique, puis stabilisation avec l'acide sulfurique avant distillation).

- traitement de l'acétone cyanhydrine en milieu sulfurique concentré (100 %). Le monosulfate d'alpha oxyisobutyramide formé, se transforme spontanément en méthacrylamide par chauffage en deux étapes 90-105°C, 120-150°C.

-Hydrolyse et estérification par le méthanol dans la colonne d'estérification conçue à Pierre Bénite. La solution sulfurique de méthacrylamide est introduite en tête de colonne. Le mélange de vapeur d'eau et de méthanol en excès est envoyé en pied de colonne. Le mélange méthacrylate de méthyle-méthanol-eau, est extrait en tête de colonne et envoyé dans une colonne d'extraction^{xiv}.

Evolution du procédé de polymérisation

Polymérisation en masse pour moulage de plaques par coulée.

C'est la méthode utilisée dès l'origine, décrite précédemment, pour la fabrication des plaques et blocs, mais progressivement améliorée et rationalisée. C'est celle qui donne des plaques de grande qualité (voir Document 2 en fin de texte).

- Le sirop est préparé dans des réacteurs en acier inoxydable de 1 à 5m³, par chauffage du monomère à 80/90°C. La polymérisation est arrêtée lorsque la viscosité atteint la valeur souhaitée, soit un taux de conversion de 8 à 10%. L'amorceur le plus utilisé est l'azobisisobutyronitrile, dont la licence d'emploi a été achetée à Du Pont de Nemours.

- Dans le sirop sont ajoutés: colorants, agents anti-UV, éventuellement comonomères, agent de démoulage. Puis ce sirop est dégazé par mise sous vide, filtré, introduit dans le moule toujours constitué de deux glaces écartées par un joint souple, l'ensemble étant serré par des pinces. Les moules sont disposés horizontalement dans des conteneurs métalliques qui sont introduits dans une enceinte chauffée à 50/60°C. La réaction est complétée par un traitement thermique à 120°C. La qualité des plaques dépend de leur isotropie. L'homogénéité du matériau, notamment au niveau de la grandeur macromoléculaire, exige une température uniforme en tout point. 80% de la production de monomère, en France, en 1958, est consacrée à la fabrication des plaques par coulée.

Si, dans ses grandes lignes, la lourde technique de polymérisation en plaques a continué à se développer au cours des années, c'est en raison des remarquables qualités des produits obtenus et des progrès technologiques réalisés. Propriétés optiques exceptionnelles: transparence supérieure à celle du verre à épaisseur égale; propriétés mécaniques et résistance aux agents chimiques atmosphériques élevée comparativement aux produits issus des autres modes de polymérisation en masse ou en milieu solvant⁹. La technologie, elle, s'est considérablement perfectionnée au bénéfice de la productivité et de la constance de la qualité. A partir de 1971, la fabrication artisanale laisse la place à une chaîne de circulation où se déroulent les opérations successives de chargement, polymérisation, déchargement.

Autres modes de polymérisation

- Polymérisation en masse, en réacteur, sans solvant, en continu, pour la fabrication de granulés destinés à la transformation par extrusion et injection.

- Polymérisation en continu, en milieu solvant (type toluène ou cyclohexane), également pour extrusion et injection.

- Polymérisation en suspension aqueuse. Le polymère est généralement commercialisé sous la forme de granulés. La production a démarré en 1963, à Bernouville, pour la fabrication de poudres à mouler Altulite. Elle a été arrêtée vers les années 1980.

Fabrication des plaques par extrusion

La fabrication de plaques par extrusion de poudre permet un abaissement significatif du prix de revient. Mais, corrélativement, les propriétés mécaniques et optiques sont sensiblement inférieures. La

⁹ La masse molaire des polymères obtenus selon ce procédé est 10 à 20 fois plus élevée que celle des résines obtenues en masse-solution, solution et suspension.

fabrication de plaques extrudées s'est, cependant, fortement développée pour répondre à de nombreuses applications moins exigeantes. La production se compare, actuellement, en tonnage, à celle des plaques coulées.

Fabrication de poudres à mouler.

Elle commence à se développer en France à partir de 1958. Dès 1959, Altulor prévoit d'en fabriquer 300 tonnes pour l'année. Ces poudres sont destinées à la transformation par injection, extrusion, à la préparation de poudre imprégnée de monomère pour moulage à compression à froid et applications diverses comme l'obturation dentaire.

Les marques

Les différentes qualités de polyméthacrylate de méthyle sont commercialisées sous les noms de marques suivants:

A l'origine : Plexiglas

A partir de la création d'Altulor (qui deviendra Atoglas à partir d'octobre 1998 (jusqu'en 2004)):

- plaques coulées : Altuglas pour l'Europe et l'Asie, Plexiglas pour l'Amérique
- plaques extrudées : Altulex,
- poudres à mouler (à partir de granulés suspension) : Altulite (1962-1980)
- granulés : Oroglas, pour résines à résistance au choc très élevée (compact-disc, baignoire etc)

Les sites de production actuels

Arkema fabrique le monomère, en France, à Saint Avold. La synthèse du polymère par coulée est réalisée par la société filiale Altuglas à Saint Avold. L'usine de Bernouville est consacrée à la fabrication de plaques par extrusion à partir de granulés. A l'étranger, la société possède des unités de fabrication (polymère et monomère) en Italie (Rho), en Hollande (Leeuwarden) et aux USA (ex Rohm and Haas) et de polymère seul au Japon.

Après les accords avec Rohm et Haas pour exploiter en commun les nouvelles installations de l'usine de Deep Park (Texas), la capacité de production mondiale déclarée par le groupe est de l'ordre de 250.000 tonnes de méthacrylate de méthyle, début 2000.

Les domaines d'applications

D'une façon générale, le polyméthacrylate de méthyle, sous forme de plaques coulées, présente quelques propriétés remarquables déjà mentionnées: transparence supérieure à celle du verre, propriété exceptionnelle de transmission de la lumière, excellente tenue au vieillissement, à la corrosion, aux agents chimiques, qui lui ouvre un vaste champ d'application.

Ses emplois sont limités par plusieurs faiblesses dont l'amélioration fait l'objet d'études permanentes : fragilité, inflammabilité, médiocre tenue à la température, faible résistance aux hydrocarbures et aux solvants^{xv}. L'ajout à la polymérisation de certains additifs (monomères difonctionnels, monomères plastifiants, polymères à caractère renforçant) permet de proposer des qualités spéciales aux propriétés améliorées (résistance au choc, tenue en température, etc) ou répondant à des objectifs particuliers (pré-polymères photopolymérisables par exemple).

Au niveau de sa mise en œuvre, le polyméthacrylate de méthyle est justiciable des techniques de moulage par injection, extrusion, formage à chaud.

Les domaines d'applications sont très nombreux: bâtiment, équipements de maison, industries des transports (aéronautique, automobile), optique, etc.

La concurrence

Alsthom et les sociétés qui lui ont succédé dans la production de polyméthacrylate de méthyle, n'ont pas rencontré de concurrence en France. Signalons toutefois, pour être exhaustif, l'existence d'une petite société, filiale du groupe Saint-Gobain, France-Peterlite. Cette société a fabriqué des pièces spéciales, par coulées, dans une usine située à Clairvaux-les-Lacs, dans le Jura, selon les procédés de la maison anglaise Peterlite. L'activité a été reprise par Altulor vers 1980, puis arrêtée en 1992.

D'Altulor à Arkema: évolution des raisons sociales.

En 1968, Alsthom cède sa participation dans Altulor, à Ugilor.

En 1974, Ugilor devient CdF-Chimie à 100%: la société houillère est alors la société mère d'Altulor. Ugine (devenue Ugine-Kuhlmann en 1966, puis Pechiney-Ugine-Kuhlmann, en 1970) ne conserve que le site d'Yvours, uniquement producteur d'acrylonitrile.

Les actifs étant ainsi répartis, chaque société reprend à son compte le fonctionnement des usines: Yvours pour Ugine (P.C.U.K.), Saint Avold (acrylonitrile, esters acryliques et méthacryliques) et Bernouville (polyméthacrylate de méthyle), ainsi que l'activité commerciale correspondante pour CdF-Chimie.

Le 1^{er} janvier 1977, le nom Ugilor disparaît totalement. Altulor est logée au sein d'une nouvelle société, Norsolor, filiale intégrale de CDF Chimie. Norsolor comprend deux départements, Pétrochimie et Spécialités Chimiques. Dans ce dernier sont logés les activités méthacryliques, les polyesters insaturés, les thermodurcissables phénoliques, les élastomères (Norsorex) et la filiale de transformation Stratiner.

En 1987, Norsolor absorbe la société Casolith, fabricant de plaques coulées Casocryl, à Leeuwarden, en Hollande.

En 1988, une nouvelle société, Orkem, est créée pour regrouper certains actifs de CdF-Chimie dont Norsolor, et effacer la référence à ses origines.

En 1990, c'est l'éclatement et la disparition d'Orkem. Norsolor est intégrée à Atochem.

Le 1er octobre 1992, les activités d'Atochem dans le domaine du PMMA sont mises en commun avec celles de la société américaine Rohm and Haas au sein de la société Atohaas. Six ans plus tard, Atochem rachète la participation de Rohm and Haas; Atohaas devient Atoglas puis Atoglas International (2004). Les produits sont commercialisés sous la marque Altuglas, sauf sur le continent américain où la marque Plexiglas est maintenue.

La société mère Atochem devient Atofina puis Arkema (2004).

Sources documentaires générales

Entretiens et correspondance avec MM. P.Lemée, A.Pichler, G.Schaal, Sans.

Office des brevets I.N.P.I.

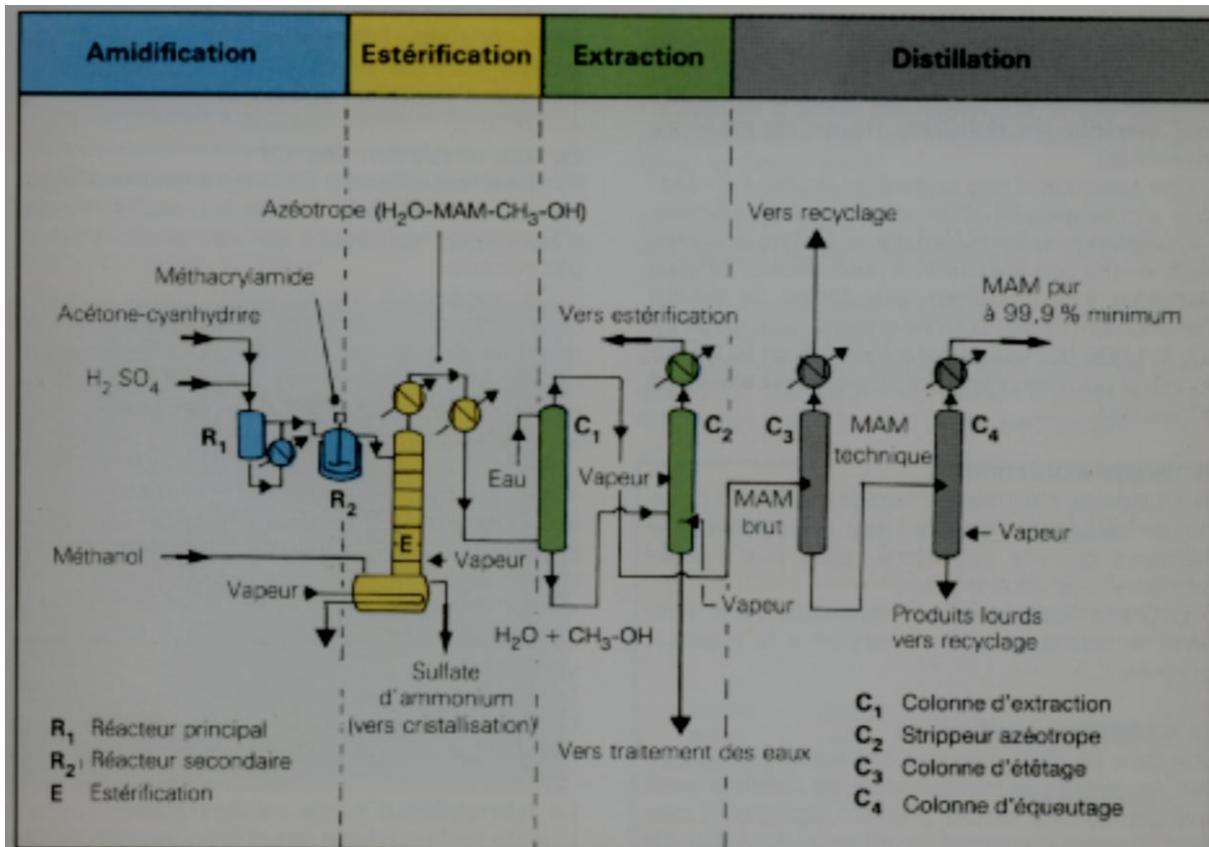
Mémorial de l'Electrochimie, 1889:1966. Association amicale des Anciens de l'Electrochimie.

Editions lyonnaises d'art et d'histoire 1991

Le PMAM, ouvrage collectif; Editions Techno-Nathan 1988

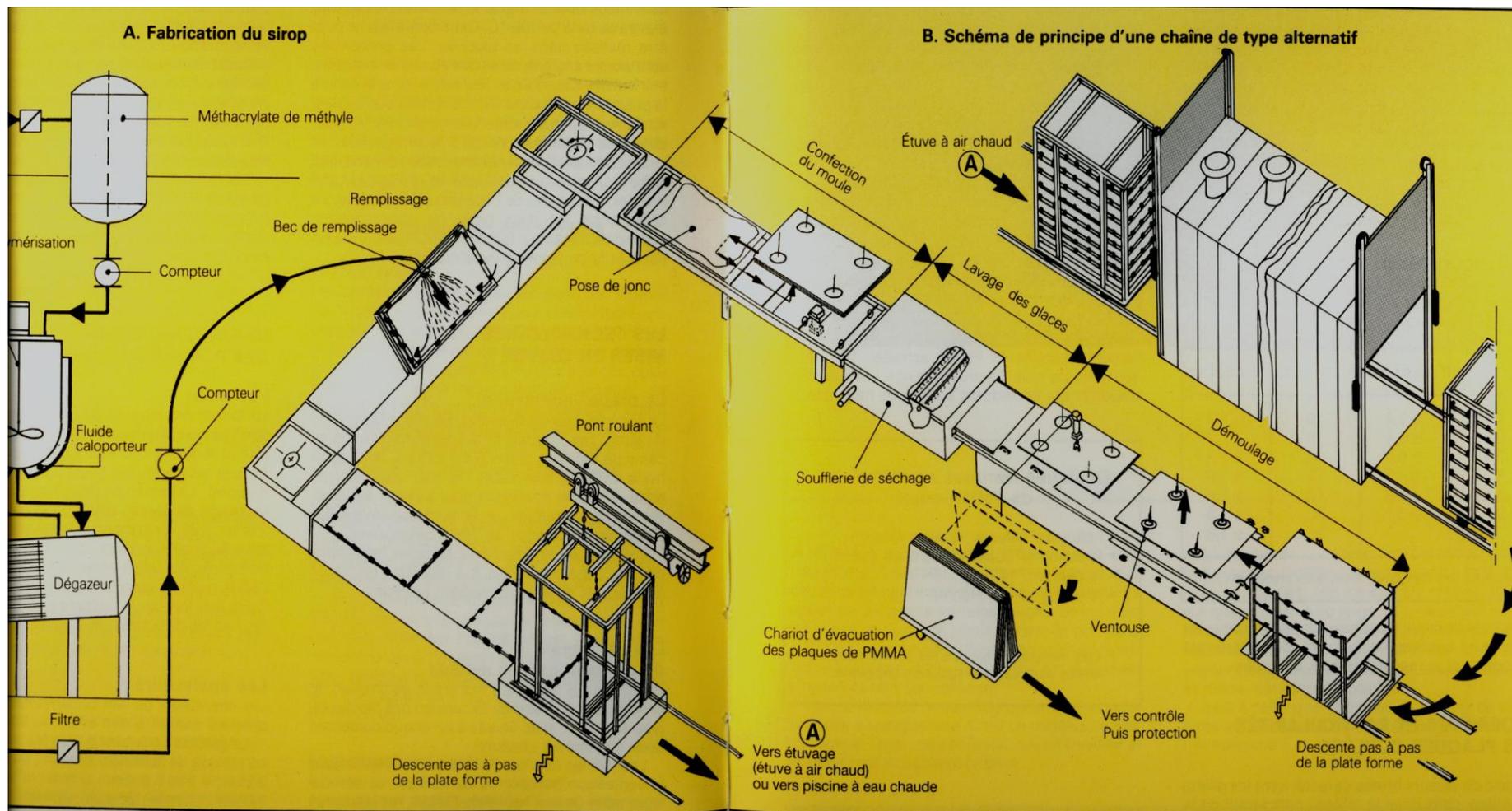
Document 1 : Fabrication du méthacrylate de méthyle monomère

(Editions Techno Nathan Altulor/Orkem 1988)



Document 2 - Fabrication des plaques de polyméthacrylate de méthyle par coulée

(Editions Techno Nathan Altulor/Orkem 1988)

ⁱ Ind. and Eng. Chemistry.C. 28 267 (1936)

-
- ii British Plastics and Moulded Products Trader 480 (1938)
iii Ind. and Eng. Chemistry, op.cit.
iv Ind. and Eng. Chemistry, 28 635 (1936)
v Modern Plastics 152 A octobre 1945
vi Kaufman M.The first century of plastics London Plastics Institute 1963
vii Revue des Matières Plastiques 117, 271, 308, 339 (1938)
viii Archives de Saint Gobain J.Eude Politique des matières plastiques 18 novembre 1943
ix Archives Pechiney Rapport n°1, 28 septembre 1938 .Etude de la préparation des esters méthacryliques
x Archives Pechiney Note du Laboratoire du Bourget 16 novembre 1938 .Etat des travaux exécutés en 1938.
xi Archives Pechiney Note du Laboratoire du Bourget op.cit.
xii Rapport syndical. Archives Nationales 56 AS1)
xiii Ind.Plast.Mod. (3) 7 1951
xiv Technique de l'ingénieur J6400 Oleg Ouss
xv Techniques de l'ingénieur A 3350