

LES POLYMERES THERMODURCISSABLES .....	1
<b>1) LES PHENOPLASTES</b> .....	1
L'apport de Baekeland.....	3
Les résines phénoliques.....	3
L'industrie des dérivés formophénoliques en France .....	4
La fabrication .....	4
Les applications :.....	4
La profession :.....	5
Les produits dérivés: .....	6
L'importance des résines phénoliques dans le marché des matières plastiques:.....	6
Les sociétés de résines phénoliques. Des origines à la fin de la 2 <sup>ème</sup> guerre mondiale.....	6
Résines et Vernis Artificiels (RVA): Progilites .....	6
Huiles, Goudrons et Dérivés (H.G.D.) .....	7
La Bakelite .....	8
Kuhlmann/CFMC.....	8
La Beckacite.....	9
Situation générale à la fin de la 2 <sup>ème</sup> guerre mondiale .....	9
Evolution des sociétés et de la productions après la 2 <sup>ème</sup> guerre mondiale .....	10
La Beckacite (Groupe Reichhold).....	10
Plastugil-RVA.....	11
La Bakelite .....	12
H.G.D.-CdF-Total .....	13
Autres sociétés .....	13
La production nationale.....	14
<b>2) AMINOPLASTES</b> .....	14
Condensats urée-formol .....	14
Les sociétés productrices.....	15
Production/capacités .....	19
Condensats mélamine-formol .....	20
Les sociétés productrices.....	20
<b>3) POLYESTERS</b> .....	23
Polyesters saturés thermodurcissables (alkydes, glyptals) .....	23
Les origines. ....	23
Les résines glycérophtaliques en France avant 1945.....	25
Les résines glycérophtaliques en France après 1945.....	26
L'évolution technique .....	27
La Production.....	27
Polyesters insaturés .....	28
Les origines américaines : Résines et renforcement par les tissus de verre .....	28
La situation en France .....	30
<b>4) EPOXYVINYLETHERS</b> .....	41

## LES POLYMERES THERMODURCISSABLES

### 1) LES PHENOPLASTES

Léo Hendrik Baekeland est né en 1863 dans la ville de Gand (Belgique) Son brillant cursus scolaire, se déroule entièrement à Gand. Il étudie la chimie à l'Ecole Technique Municipale, devient docteur de l'Université à 21 ans, puis professeur de Chimie, professeur associé, enfin professeur de Chimie et Physique à l'Ecole Normale du Gouvernement de Gand. Il reçoit un premier prix de chimie qui lui apporte une certaine aisance financière et lui permet de se rendre aux Etats-Unis.

Baekeland est passionné de photographie. C'est donc assez naturellement que, arrivant aux Etats-Unis, il entre dans une société de photographie: il devient chimiste dans les sociétés Richard

Antony et Anso, sociétés de fabrication de papier photographique au bromure d'argent. Peu de temps après, il s'établit à son propre compte et s'installe fabricant de papier photographique. C'est dans ce nouveau cadre qu'il met au point un papier spécial au chlorure d'argent, insensible au rayonnement jaune de la flamme de la bougie et du gaz d'éclairage. Ce nouveau papier, baptisé Velox, est un succès. En 1889, le procédé est acheté par Eastman Kodak pour la somme d'un million de dollars.

Baekeland s'intéresse ensuite aux applications de l'électricité et participe à la fondation de la Société Hooker Electrochemical.

Quittant le domaine de la photographie puis de l'électricité, Baekeland revient à la chimie, riche du pactole que lui a rapporté le papier Velox, du moins à celle des systèmes phénol formaldéhyde que plusieurs chercheurs essayent d'exploiter sans succès. Son ambition est d'en faire des bases de vernis, voire de nouvelles matières plastiques.

On sait, depuis Adolphe Bayer (1872) que l'acétaldéhyde est susceptible de réagir avec le phénol. Les travaux de Bayer sont académiques. Le sujet ne suscite pas d'autre intérêt. L'horizon s'élargit lorsque les conditions de fabrications industrielles du formol, par oxydation catalytique du méthanol, sont décrites par Trillat<sup>1</sup>. Le formol, le premier terme de la série des aldéhydes aliphatiques, devient aisément et économiquement accessible; Trillat dépose un brevet<sup>1</sup> et étudie les applications possibles. Mais sa propension personnelle le porte vers l'exploitation des propriétés bactéricides du formol et l'emploi de ce dernier pour la désinfection<sup>ii</sup>. Les applications en synthèse chimique retiennent peu son attention. Il écrira trente ans plus tard: "*J'avais signalé (Dictionnaire de Wurtz Supplément IIA, article Phénol) que le formol pourrait se condenser avec le phénol pour donner des résines solubles ou insolubles. J'ai montré plus tard, à l'exposition de 1900, toute une série de ces résines. Elles furent d'abord utilisées en 1894 à la préparation de vernis et comme succédané du camphre dans la fabrication du celluloïd*"<sup>iii</sup>". Faute d'approfondissement le sujet est laissé en jachère.

A la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, le procédé de Trillat incite, en effet, les chercheurs à s'intéresser au formol comme agent de synthèse et notamment à entreprendre des travaux sur la réaction du formol et du phénol. Ce furent surtout le fait des chercheurs germaniques, la France étant représentée seulement par Fayolle et De Laire. Le bilan des recherches en ce début du XX<sup>e</sup> siècle est assez désappointant et peu encourageant.

Certes, le phénol et le formaldéhyde réagissent facilement l'un sur l'autre<sup>2</sup>, mais, les produits obtenus sont mal définis, allant, selon les conditions opératoires (le rapport des réactifs, la température de la réaction, le pH, la présence de solvant, sa nature, etc...), de masses plastiques solubles à des substances dures, insolubles, infusibles. La réaction peut être violente, fortement exothermique, avec dégagement de substances volatiles, laissant des masses solides dures et poreuses. Les produits, mal définis, résultent de réactions incontrôlées.

Les travaux des uns et des autres étaient guidés par l'espoir de découvrir une résine pour vernis capable de rivaliser avec la gomme laque (shellac) ou un nouveau celluloïd. Les résultats sont décevants.

C'est à ce moment que Baekeland s'intéresse à la question. Son objectif est aussi de découvrir des vernis supérieurs à ceux existants. Son mérite est de s'être attelé à cette chimie considérée comme complexe, de l'avoir comprise et maîtrisée suffisamment pour définir les conditions de création d'un nouveau domaine industriel.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Brevet français 199.919 du 31 juillet 1889. Trillat a commencé sa carrière comme chimiste autodidacte chez Gilliard, Monnet et Cartier, (origine de la Société des Usines du Rhône), usine de la Plaine.

<sup>2</sup>La propriété s'applique aux phénols et aux aldéhydes en général. Les systèmes crésol-formol concurrence un peu les systèmes formol-phénol en raison du prix plus faible des crésols.

<sup>3</sup>L.H.Baekeland. Journal of Ind.Eng.Chem.149 mars 1909; Perkin Medal Award Journal of Ind. Eng. Chem. 177 février 1916

## ***L'apport de Baekeland<sup>iv</sup>***

*En milieu acide*, formol et phénol (également crésol, xylénol) réagissent pour former un enchaînement macromoléculaire linéaire où les motifs phénols sont couplés en ortho par des groupes méthylènes. La réaction procède par condensation avec élimination de molécules d'eau. Les molécules de phénol s'unissent par des ponts méthylènes (via les groupes méthylolphénol). Par réactions successives, il se forme des chaînes linéaires de masse élevée, par condensation en position ortho uniquement. Ces produits sont solubles dans de nombreux solvants organiques. Ils sont thermoplastiques. En présence d'un catalyseur acide minéral dilué et d'un excès de phénol la réaction s'arrête à ce stade. Cependant par chauffage prolongé à 130°C, avec un agent de condensation comme l'hexaméthylène tétramine<sup>4</sup>, la résine se transforme à partir de liaisons en para, en une matière infusible, insoluble, réticulée.

*En milieu basique*, la réaction est influencée par la quantité et la qualité de l'agent de condensation. Baekeland distingue 3 étapes successives :

- Phase A, formation d'un produit liquide, pâteux, soluble et fusible.
- Phase B, transformation sous l'action de la chaleur du produit précédent: formation de produit de condensation intermédiaire, insoluble, infusible, mais susceptible de se ramollir.
- Phase C: par chauffage de la phase B, il se forme une masse dure, insoluble, infusible, résistant aux acides, manifestant une excellente résistance aux températures élevées (jusqu'à 300°C)

L'évolution de A à C est progressive. La condensation s'effectue sur les positions ortho et para. Sans précaution spéciale, le produit C est constitué par une masse dure et poreuse en raison de l'exothermicité de la réaction et des dégagements gazeux.

Dans le procédé Baekeland la matière de la phase A encore fusible, mélangée éventuellement avec des charges, est introduite dans un moule et maintenue à 160-200°C, sous pression. Le produit démoulé est disposé dans un "bakéliseur", enceinte où la condensation est achevée sous pression, à température élevée.

## ***Les résines phénoliques***

Les produits de condensation acide sont dénommés Novolaques. Ils sont caractérisés par un rapport molaire formol/phénol inférieur à 1 (compris entre 0,5 et 0,8).

Les produits de condensation alcaline sont obtenus avec un rapport molaire formol/phénol supérieur à 1,5. On distingue les Résols (phase A de Baekeland), les Résitols (phase B), les Résites (phase C).

Ces différents produits (A, B) sont les étapes du même processus de condensation qui conduit, *in fine*, à un système tridimensionnel après chauffage à température élevée. Mais leurs présentations différentes (liquide, en solution, pâteuses, solides) permettent de les adapter à un nombre étendu d'applications que Baekeland a étudiées et brevetées<sup>v</sup>:

- Les produits liquides sont utilisables comme vernis, la réticulation étant obtenue lors du traitement thermique final, et comme agent d'imprégnation de matériaux poreux. Après l'imprégnation, dans un second temps, la polymérisation est provoquée *in situ* par chauffage. On "bakélise" ainsi le bois, le carton, le papier, les produits fibreux. Les excellentes propriétés isolantes permettent d'utiliser ces vernis dans les bobinages électriques. L'inertie chimique est intéressante pour la confection de vernis résistant aux agents chimiques agressifs. Cependant, les résines formophénoliques n'étant pas solubles dans les huiles siccatives, il a fallu rechercher un moyen d'y remédier. Kurt Albert a apporté une solution en modifiant les résines par une combinaison avec la colophane (acide abiétique). Ces

---

<sup>4</sup> Condensat de formol et d'ammoniaque [CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>]

résines abiétoformophénoliques sont connues sous le nom d'Albertols: elles entreront en compétition avec les vernis cellulósiques, grâce en particulier à la réduction de la durée de séchage. Un second progrès a été réalisé, vers 1929, par la société américaine Beck Koller en utilisant des phénols paraalkylés (propyle, butyle, amyle) qui apportent la solubilité dans les huiles et les hydrocarbures aliphatiques.

- Les produits solides (phase B) sont moulés puis soumis au traitement de bakélisation (phase C). Par moulage on peut préparer quantité de pièces: boutons, boules de billards, disques de phonographe, pièces pour l'industrie électrique (grâce aux qualités isolantes), pièces industrielles en général...

- Une qualité importante des résines phénoliques est leur capacité à accepter les charges. Elles ont un grand pouvoir liant. Elles acceptent des charges organiques comme la sciure de bois qui améliore les propriétés mécaniques tout en diminuant le prix, mais également des charges minérales (fabrication de produits abrasifs, marbre reconstitué, béton)...

La bakélite est dure, stable à la chaleur, incombustible. Sur le plan économique, c'est une résine très bon marché. Pour l'essentiel, les applications sont techniques.

L'œuvre de Baekeland apparaît exemplaire sur les plans scientifique, technique, industriel. Conscient des problèmes que la fabrication de ce nouveau produit pouvait soulever, Baekeland a d'abord testé sa production par campagnes avec la collaboration de quelques clients, face à l'hostilité des fabricants de matières plastiques de l'époque. Le développement se révèle cependant rapide dans des domaines techniques importants : l'industrie électrique, l'équipement téléphonique, etc...

Vingt-cinq ans environ après leur première apparition sur le marché français, les résines formophénoliques occupent la première place parmi les matières plastiques. Elles traverseront le siècle alors que le cellulóid, l'acétate de cellulose, la caséine durcie ne résisteront pas à l'arrivée des nouvelles matières de synthèse.

Baekeland fonde la General Bakelite Co qui installe une usine de fabrication de produits intermédiaires à Perth Amboy (Etats-Unis) et participe à la fondation de la Bakélite GmbH, en Allemagne (1909). Des licences sont accordées en France, en Angleterre.

### *L'industrie des dérivés formophénoliques en France*

#### **La fabrication<sup>vi</sup>**

La technologie est simple. L'appareillage est constitué par un autoclave en fer ou en cuivre, ou en fonte émaillée pour les qualités incolores, muni d'un réfrigérant à reflux. Le protocole opératoire est également simple. Le mélange phénol/formaldéhyde puis le catalyseur sont introduits à température ambiante. La réaction est exothermique; sa progression est suivie par dosage du formol. L'eau est éliminée par chauffage à 110-120°C ou sous vide. Dans une dernière étape on procède à la cuisson.

#### **Les applications :<sup>vii</sup>**

- Les vernis:

C'est une application importante à une époque où remplacer les gommés naturelles par des produits de synthèse est un objectif majeur:

- Vernis à l'alcool. C'est le produit le plus simple obtenu par introduction de l'alcool directement dans l'autoclave, au niveau novolaque, après déshydratation. Ces vernis s'appliquent sur bois et métaux. Ils sont insolubilisés par chauffage.

-Vernis solubles dans les huiles. Il s'agit de résols préparés en présence d'huiles siccatives, d'huile de lin cuite, à environ 250°C, d'huile de bois de Chine, d'huile d'oïtica. Ces vernis permettent d'accéder à des vitesses de séchage élevées et concurrencer ainsi les vernis cellulosiques sur ce point.

Les vernis sont utilisés également pour l'imprégnation du carton.

• Les résines chargées :

La résine pure est assez cassante. La charge améliore les propriétés mécaniques. Ces charges sont introduites soit par mélange à sec, soit par voie humide (suivie de l'élimination du solvant), soit par voie sèche sur laminoir. Le mélange broyé est introduit dans un moule préchauffé puis porté entre 130°C et 150°C, sous pression de 150 à 200 bars. La résine déshydratée est coulée dans des moules ont placés dans un "bakéliseur", à 120 °C, sous 2 bars.

Avec ces produits, sont moulés des articles de tableterie, des poignées de parapluie et de cannes, etc.

**La profession :**

Elle est composée d'entreprises de tailles très différentes. Le milieu est en effet assez fragmenté. La profession comprend:

- des producteurs de résine: ils font la synthèse de la résine vendue chargée ou non (Le Ferodo, H.G.D., R.V.A et peut-être Técalemit et Yonex),
- des fabricants-autoconsommateurs: ils fabriquent la résine et la transforment dans leurs ateliers, en partie (M.I.O.M., Ebénoïd)
- des transformateurs: ils achètent la résine: (Vynckier).

Les sociétés les plus importantes sont:

- Société Anonyme du Ferodo (la Plastose. Anciens Etablissement Vandier) à Niort (tableterie), fondée en 1916. Deux usines de produits moulés sont installées en 1919 à Saint Ouen, près de Paris et à Cachan (Orne). C'est probablement la première société de résines phénoliques installée en France. En 1938, la société fabrique de 80 à 100 tonnes de résines pour ses besoins propres (garniture de freins) et la vente de poudre à mouler
- Société La Bakélite, usine créée en 1922. Ateliers à Bezons et Brébières (Pas-de-Calais)
- H.G.D. (Huiles, Goudrons et Dérivés) à partir de la fin des années 20: poudre à mouler Gédélite
- Progil, à partir de 1922 (puis R.V.A. à partir de 1928). Poudre à mouler Progilite et résines Résosphène
- On citera également Als-thom, Kuhlmann/Francolor et Beckacite pour les résines solubles (résines abiétoformophénoliques), Ambrolithe Aubervilliers, Société Française Nobel (Carbolith), Duroid (Enghien), Yonex (Saint Gilles du Gard), La Ronite, créée le 26 mars 1926, sur brevet de la verrerie de Folembay

- Delorme-Bluma (1943)<sup>5</sup> mentionnent les sociétés qui achètent la résine pour la production de la matière stratifiée ou matière imprégnée: La Fibre Diamond (La Plaine Saint Denis); Le Bois Bakélisé (Nancy, bois imprégné, pignons silencieux), Renault (Billancourt), garnitures de freins, imprégnation de bobines pour l'industrie électrique; Fibre et Mica (Isolants électriques). Par ailleurs, certains mouleurs préparent eux-mêmes leurs poudres à mouler en achetant et en produisant leur résine de base, notamment M.I.O.M. à Vitry-sur-Seine.

C'est un marché très disputé !

<sup>5</sup> "Orientation future de la Compagnie de Saint-Gobain dans l'industrie des matières plastiques." Archives Saint-Gobain (1943)

## Les produits dérivés:

Pour améliorer les propriétés de souplesse et adhérence sur surfaces métalliques, les systèmes mixtes phénol, urée et formaldéhyde sont préconisés. Mais un inconvénient majeur des phénoplastes est leur mauvaise solubilité dans les huiles qui limite leur emploi dans les formulations pour vernis. Ce défaut a été contourné en modifiant résines:

- par combinaison chimique au stade novolaque avec l'acide abiétique de la colophane. Ce sont les résines abiétoformophénoliques incorporées dans les vernis cuits au four et mises au point par la société Kurt Albert de Biebrich-am-Rhein, sous le nom de résines Albertol (Résophène chez RVA, en France)<sup>6</sup>.

- par combinaison au stade résol avec des huiles siccatives. Ces résines oléoformophénoliques sont oxydables et polymérisables dans des fours, comme les huiles siccatives. On peut incorporer également des résines naturelles comme le copal et disposer ainsi de toute une palette de base de vernis. Reichhold en Allemagne (1927) a développé des vernis phénoliques solubles dans les huiles, commercialisés au Etats-Unis sous le nom de Beckacite par la société Beck, Koller et Cy<sup>7</sup>.

- par remplacement du phénol, dans certains cas, par les ortho et para crésols, certains xylène, le résorcinol, voire le furfural. La marque de fabrique n'est pas suffisante pour reconnaître clairement et indubitablement la nature des phénols mis en œuvre.

## L'importance des résines phénoliques dans le marché des matières plastiques:

Selon les statistiques du Groupe des Producteurs de Matières Plastiques<sup>viii</sup> pour l'année 1938, la production française de résines et poudres à mouler phénol-formol a été de 2.700 tonnes, hors dissolution, à comparer avec 2.300 tonnes de caséine durcie, 1.260 tonnes de celluloid (hors dissolution), 1.000 tonnes d'acétate de cellulose. Les phénoplastes occupent la première place (L'écart s'amplifiera considérablement les années suivantes en raison des pénuries). Selon les mêmes sources, les prix de vente, à cette époque, sont de l'ordre de 12 francs/kg pour les résines formophénoliques, 9 francs pour les résines crésol-formol, à comparer avec, 13 francs environ pour la caséine durcie, 32 francs pour le celluloid et 23 francs pour l'acétate de cellulose.

## *Les sociétés de résines phénoliques. Des origines à la fin de la 2<sup>ème</sup> guerre mondiale*

### Résines et Vernis Artificiels (RVA): Progilites

RVA<sup>ix</sup> sera, avec la Société La Bakélite, l'entreprise française la plus importante en termes de production de résines phénoliques pendant de nombreuses années. C'est celle sur laquelle nous disposons des informations les plus nombreuses (La société La Bakelite a été fondée avec des capitaux français).

En 1922, la société Progil compte dans son patrimoine industriel une participation extrêmement importante dans la Société des Produits chimiques de Clamecy. Elle a donc accès aux sous-produits de la pyrogénéation du bois et peut s'engager dans de nouvelles fabrications comme celles de résines phénoliques. Il ne semble pas que la société ait acquis une quelconque licence étrangère. Les premières productions sont modestes: elles concernent des résines à base de crésols destinées aux vernis vendus par la société L.C.H., société industrielle de vernis, peintures et enduits. En 1925, on commence la fabrication de poudres à mouler à prise lente, toujours à partir de crésols dans des appareils à meule et à piste tournante, puis dans des appareils laminoirs à calandre chauffée. En 1926, Progil fait de la publicité pour sa Progilite.

<sup>6</sup> En Allemagne, dès 1910, Hans Albert commençait la production de résines formophénoliques indépendamment de Baekeland

<sup>7</sup> Cette société américaine deviendra Reichhold Chemicals Inc en 1938 (R.C.I.) De nombreuses sociétés filiales sont installées à l'étranger



L'année 1928 marque vraiment le lancement des résines phénoliques du type Novolaques avec la création de la Société R.V.A à qui appartiennent les usines de Clamecy et de Lyon Vaise<sup>8</sup>. R.V.A. assure la production et la commercialisation des résines et des poudres à mouler à base de phénol (mais aussi crésols, xylénols) sous le nom de Progilite. La nouvelle société absorbe les Etablissements L.C.H.

La production est de 218 tonnes pour les deux ateliers en 1932<sup>x</sup>. Elle atteint 2.030 tonnes en 1945. (Voir tableau ci-joint en Annexe 2) et porte sur:

- les poudres pour l'agglomération des abrasifs pour meules (95% de la production française) et pour noyaux de fonderies.
- la fabrication des poudres à mouler Progilite, pour les industries de la radio, de l'automobile, de l'électricité, des appareils ménagers.
- les agents d'imprégnation liquide pour l'imprégnation et le liage de copeaux de bois, de fibres végétales, graphite, matériaux cellulose, du papier.
- les vernis en solution dans l'alcool, à 60%.

Ces productions correspondent aux applications générales des résines phénoplastes mentionnées par le Groupement des Producteurs de Matières Plastiques, en 1945<sup>xi</sup>:

- le vernissage du papier en plaques ou tubes isolants,
- l'imprégnation de tissus ou papier stratifiés pour obtention par moulage ou usinage de pièces mécaniques,
- l'enrobage de l'amiante (garniture de frein et disques d'embrayage),
- l'enrobage d'abrasif pour meules,
- les poudres à mouler ;
- les résines modifiées pour peinture et vernis. (Des accords ont été signés avec la société Kurt Albert GmbH Chemische Fabrik).

La société possède une position dominante en France dans ces différentes activités.

- Les résines dérivées

RVA produit aussi des résines phénol-formol modifiées: résines abiétoformophénoliques, Résophène, 110 tonnes/mois en 1945 (siccateur employé dans les encres d'imprimerie, vernis, imprégnation textiles). La société fabrique également des résines Albertols pour des usages voisins ainsi que comme durcisseur de brai pour bacs d'accumulateurs. Elle assure la fourniture du 1/3 de la production française en résines Albertol.

### **Huiles, Goudrons et Dérivés (H.G.D.)**

H.G.D. est la société chimique fondée en 1923 par plusieurs sociétés minières du Pas de Calais pour traiter et valoriser les goudrons de houille provenant de la quasi-totalité des cokeries houillères et métallurgiques du Nord et de l'Est. Elle possède deux usines dans le Nord: Vendin-le-Veil (Pas de Calais), la plus importante, Jouy-aux-Arches (Moselle), et également une troisième à Saint-Fons (Rhône) avec la Société Lyonnaise de Produits Benzoïques. La société extrait les produits chimiques des goudrons par des techniques séparatives et, pour certains d'entre eux, les transforme chimiquement.

Sa gamme commerciale comporte un grand nombre de produits organiques: hydrocarbures aromatiques (naphtaléniques, anthracéniques), phénols, dérivés benzoïques, benzylique, et également

<sup>8</sup> L'usine fonctionnera jusqu'en 1970, c'est à dire jusqu'à la fusion de R.V.A avec Les Etablissements Kuhlmann

le formol synthétique ex-méthanol<sup>9</sup>. A partir de ces produits de base, elle synthétise des produits plus élaborés, notamment des résines.

Dès 1933, H.G.D. livre sous le nom de Gédélite des produits de condensation phénol-crésol-formol sous la forme résine pour papier aggloméré (presspan, en tubes et planches), pour agglomérant (meules à aiguiser ou polir); sous forme de poudre à mouler (isolants, pièces diverses boutons, manches de casseroles) et de vernis (bobinage, transformateurs, protection des métaux). Elle commercialise des combinaisons avec des résines naturelles — les Gédopals (copals synthétiques) — et, des association avec les résines synthétiques: les Gédosols.

La production déclarée en 1938 se répartit entre: résines (487 t), dissolution (155 t), poudres à mouler (481 t).

### La Bakelite

En 1909, Baekeland signe avec la société allemande Rütgers, productrice de crésol et de formol, un accord par lequel:

*a)- Le Dr Baekeland cède à Rütgers le droit exclusif d'exploiter sa nouvelle invention, ses brevets de fabrication, tours de main, etc...,ainsi que l'usage exclusif de la marque "Bakélite" dans tous les pays d'Europe.*

*b)- Pour l'exploitation de ses droits, Rütgers fonde et contrôle une nouvelle société sous le nom de Bakélite Gesellschaft G.m.b.h...*

Dans les faits, l'exclusivité ne fut pas respectée à cause de la guerre, les anglais traitant directement avec la société américaine General Bakelite et utilisant avec l'accord des américains, le nom de marque Bakélite

En France, avant la Grande Guerre, le comte de Lavalette concessionnaire des Magnétos Bosch de Stuttgart acquiert des Allemands les droits d'exploitation pour la France conformément à l'accord précédent. La marque est déposée le 23 juin 1910. C'est cependant seulement après 1919 que l'affaire prend corps. L'Atelier de Constructions Mécaniques Lavalette cède ses droits à une nouvelle société de droit français "La Bakélite" qui signe un accord avec la Bakélite G.m.b.h. et reçoit, le 25 février 1922, la licence d'exploitation d'un certain nombre de brevets. Le siège est à Bezons. La fabrication débute dans un petit atelier à Montreuil-sous-Bois d'abord, puis à Brébières (Pas-de-Calais) deux ans plus tard, sur l'emplacement d'une sucrerie. La société française est financièrement sous le contrôle de la Compagnie de Béthune. Elle est indépendante des Allemands et des Américains.

Brébières produit les résines, Bezons les poudres à mouler.

### Kuhlmann/CFMC<sup>xii</sup>

La société (qui fabrique par synthèse méthanol et formaldéhyde) accompagne ses productions de résines d'esters glycériques de Villers-Saint-Paul par celle de phénoplastes solubles dans les huiles, pour vernis puis, ultérieurement, par celle des aminoplastes qui seront installés dans la même usine un peu plus tard (début des années 1930).

Les tonnages semblent modestes et concernent essentiellement les phénoplastes modifiés solubles dans les huiles (abiétoformophénoliques). La littérature mentionne cependant une production de résine formophénolique, la Parilith, à un niveau que nous ignorons mais probablement faible.

<sup>9</sup> Les Houillères synthétisent le méthanol depuis 1926.



## La Beckacite

Cette société qui fabrique aussi des résines glycérophtaliques, semble surtout orientée vers les résines pour vernis, abiétoformophénoliques et abiétomaléiques. Les premières productions débutent en 1937. C'est une filiale du groupe Reichhold.

### *Situation générale à la fin de la 2<sup>ème</sup> guerre mondiale*

En 1948, les trois producteurs les plus importants sont H.G.D., la Bakelite, RVA-Progil. Les autres disparaissent plus ou moins rapidement, Cristallex, Ferodo, l'Ambrolithe. Alsthom produira modestement jusqu'en 1969.

<b>Phénoplastes. : Production de l'année 1948</b> (Archives Nationales 56AS 36)	<b>Tonnes/an</b>
Bakélite	1573
Ferodo	88
Francolor/Kuhlmann	27
H.G.D.	2263
MIOM (C.G.E.)	54
RVA Clamecy	584
RVA Lyon	483
Ambrolithe	54
Cristallex	0,3
Alsthom	96

### ❖ *Remarques*<sup>10</sup> :

Il faut ajouter aussi quelques productions modestes de petites sociétés ainsi que les productions marginales de sociétés plus importantes dont les chiffres exacts nous échappent en général. Signalons cependant que:

- la Société Yonex, à Saint Gilles du Gard .
- en 1930, la Société Française Nobel fabrique de petites quantités de résines formophénoliques commercialisée sous la marque Nobeline.
- des condensats résorcinol/formol sont commercialisés par Rhône-Poulenc sous le nom de résine 12, pour valoriser son résorcinol. La production se poursuivra de 1948 à 1971. Elle culmine à 150 tonnes/an.
- en 1942, d'après le syndicat professionnel, vingt-trois entreprises produisaient des résines phénoliques (voir tableaux ci-dessous).

<sup>10</sup> En 1927, La fibre Diamond décrit l'Acrolyte, résine de phénol-glycérine pour poudre à mouler et produits laminés. L'Acrolyte, "tout en offrant les qualités des résines phénoliques résiste à des températures plus élevées et possède un brillant supérieur".

<b>Résines phénol formol</b>			
<b>Statistiques 1938-1941</b>			
(Groupement des producteurs de Matières Plastiques) (Arc.Nat.56 AS1)			
<b>Producteurs</b>	<b>Production: moyenne mensuelle en 1938</b> (en tonnes)	<b>Production: moyenne mensuelle en 1939</b> (en tonnes)	<b>Capacité (1941)</b> En tonnes
Als-Thom	5	8	17
Bakélite	85	103	250
Ferodo	10	5	50
Huiles, Goudrons et Dérivés	40	75	240
R.V.A.	45	55	150
<i>Petits producteurs: l'Ambrolithe (1927), marque Coronal, Brauthite, Manufacture d'Isolants et objets moulé (MIOM), A.M.A.I., Clément-Rivière, Cristallex, Ebenoid, Isolémail, Tecalemit, Francolor, S.G.E., Pyrolac)</i>			
Ces chiffres ne distinguent pas la nature du dérivé phénolique : phénol, crésol, xylénol			
<b>Résines formophénoliques solubles (pour vernis)</b>			
Beckacite	20	48	100/125
Huiles-Goudrons et Dérivés	8	7	36
Kuhlmann	30	25	40-45
RVA		10	60
<i>Petits producteurs : Nobel, de Laire... (cités par Delorme)</i>			

<b>Production de poudres à mouler phénoplastes (tonnes/mois); année 1943</b>			
(Groupement des producteurs de Matières Plastiques) (Arc.Nat.56 AS1)			
<b>Vendeurs</b>		<b>Auto consommateurs fabriquant leur résine :</b>	
La Bakélite	300	Als-thom	23
Tecalemit	11	Brauthite	1
Le Ferodo	15	<i>achetant leur résine :</i>	
H.G.D. (Huiles, Goudrons et Dérivés)	120	Vynckier	9
RVA (Résines et Vernis Artificiels)	60	<i>fabriquant et achetant des résines :</i>	
Yonex	50	M.I.O.M.	62
		Ebénoid	13

### **Evolution des sociétés et de la productions après la 2<sup>ème</sup> guerre mondiale**

Les dérivés phénoliques vont bénéficier du dynamisme caractéristique de l'après guerre et participer à l'évolution conséquente des produits et aux progrès technologiques. Les applications déjà reconnues se développent avec plus d'exigences (tels les stratifiés pour l'électronique), de nouvelles applications apparaissent (résines expansées, résines ablatives pour l'aérospatiale), de nouvelles techniques industrielles sont mises au point ou adaptées (BMC, SMC)

#### **La Beckacite (Groupe Reichhold)<sup>xiii</sup>**

La société poursuit ses activités d'origine et élargit son domaine industriel. En 1962, la société construit une nouvelle usine à Saint-Florent-lès-Niort (Deux Sèvres). Elle fabrique:

- des résines phénoliques modifiées ou non à la colophane pour vernis de haute qualité, résistants aux intempéries et aux agents chimiques.
- des résines phénoliques pour le moulage (pignons silencieux), la fonderie (moules), l'industrie textile, l'industrie de la chaussure etc., l'industrie aéronautique (missiles, fusées).

- des résines urée-formol et phénol-formol pour colles à bois et bois reconstitués (Plaurite).

Son domaine d'activité n'est pas limité aux aminoplastes et phénoplastes. Elle produit aussi des résines glycérophthaliques pour peinture, émaux etc. et des polyesters insaturés. Elle fabrique certaines matières premières essentielles comme les anhydrides maléique et phtalique, et l'acide fumarique.

### **Plastugil-RVA**

- Evolution des fabrications: Clamecy dans les années 1970

Le phénol provient de l'usine Progil de Pont-de-Claix. Il est stocké dans des cuves maintenues à 55°C.

#### *Production de novolaque.*

L'atelier est équipé de trois appareils de 6 m<sup>3</sup> chauffé (à 150°C) et refroidis par un serpentín extérieur. L'originalité du réacteur est que le fond est en cuivre et la partie supérieure en acier inoxydable. L'agitation est à vitesse variable. Le réacteur est muni d'un condenseur. Le principe de la fabrication est essentiellement discontinu. On charge le phénol puis le formol à 30%. Le catalyseur est le plus souvent l'acide chlorhydrique à 7,5%. La condensation a lieu sous reflux avec recyclage des distillats jusqu'à un taux déterminé de phénol libre. Ensuite on procède aux opérations de lavage de la résine puis de distillation sous vide suivi d'un mûrissement. La résine est coulée dans des bacs en acier inoxydable puis refroidie.

Une partie de la production de novolaque doit être retraitée par broyage pour y incorporer l'hexaméthylène tétramine devant servir à une éventuelle réticulation. L'hexaméthylène tétramine provient de la poudrerie de Toulouse ou des Etablissements Lambiotte. La fabrication est discontinu. Après condensation, la résine est coulée dans des bacs en acier puis concassée. A partir 1967 le système est remplacé par une écailleuse.

#### *Production de résol*

On opère dans un réacteur en acier inoxydable de 6 m<sup>3</sup>, timbré à 12 bars, équipé d'un condenseur. Les ingrédients (phénol, formol, catalyseur (soude, chaux, carbonate de magnésium, ammoniac...)) sont chargés et chauffés de 60 à 100°C par palier. Après neutralisation, le contenu du réacteur est concentré par mise sous vide. Le résol est conditionné en fûts.

- Les capacités

Au début des années 1970<sup>xiv</sup>, les fabrications de l'usine de Clamecy sont les suivantes

Résols (Résophènes liquides): (capacité 125 tonnes/mois) pour imprégnation, stratifiés, meules, mousses phénoliques.

Novolaques (Résophènes solides (500 tonnes/mois)

- soit vendues en l'état (200 tonnes/mois pour les applications fonderie (60 tonnes)); agglomération (80 tonnes), liant pour meules (40 tonnes), divers (20 tonnes),

- soit vendues sous forme de poudres à mouler Progilite (300 t/mois de résine soit 600 tonnes de Progilite).

Mousses phénolique Zol-Résocel sous forme de panneaux pour l'isolation (Ervaphène/ Ervadur).

Il faut citer également les novolaques en poudre pour le renforcement du caoutchouc (Phénorez) et les résines ablatives résistant à haute tenue thermique. Les résines pour mousses Ervaphène et Ervadur sont fabriquées sous licence soviétique de V/O Licensingorg URSS. Elles permettent le

moussage in situ pour l'obtention de panneaux de mousses phénoliques de densité élevée (Propriétés: non corrosives, ininflammables, ne propage pas l'ignition).

La production de résines phénoliques est estimée à 10/15% du marché français. La création de Plastugil (regroupement des activités plastiques de R.V.A. et d'Ugine) en 1962, n'apporte pas de changement à l'activité de Clamecy. Par contre, celle de P.U.K (1969) entraîne d'abord un regroupement des activités polymères dans une nouvelle société Plastimer, puis une redistribution de ces activités entre une Division Plastique créée au sein de la société des Produits Chimiques Ugine-Kuhlmann et le Groupe Rhône-Poulenc<sup>11</sup>. La petite production de produits formophénoliques de Villers-Saint-Paul est arrêtée au profit de l'usine de Clamecy. Celle-ci est reprise par Rhône-Poulenc<sup>12</sup>. Parallèlement, à partir de 1972, l'activité de l'établissement étant entièrement centrée sur les produits formophénoliques, l'usine de Vaise est fermée: la fabrication des résines assurée jusqu'à présent par cette usine (qui représente 17% du marché français) est transférée à Clamecy.

A cette époque, les principaux concurrents sont alors La Bakélite, la société Rousselot, H.G.D. et les sociétés allemandes.

En 1972, l'usine de Clamecy devient donc établissement Rhône-Progil (Groupe Rhône-Poulenc) et au 1<sup>er</sup> janvier 1975, Rhône-Poulenc Industrie (Division Chimie Minérale). En 1985, l'activité résines formophénoliques est cédée au groupe suédois Perstorp. Les fabrications sont arrêtées, à l'exclusion de la petite production de résines ablatives. Le matériel est transféré à Bezons et à Brébières.

### La Bakélite

La production se développe surtout après 1950. Une nouvelle usine est construite à Brébières en 1964-1966. La capacité totale est alors de 25.000 tonnes avec neuf "cuiseurs". En 1979 est installé un cuiseur de grande capacité: 65m<sup>3</sup>.

En 1971<sup>xv</sup>, la société produit toute la gamme des dérivés formophénoliques:

- les résines solides et en solution pour stratifiés décoratifs et industriels, meules, noyaux et carapaces de fonderie,
- les produits d'agglomération et d'imprégnation (amiante, fibres diverses naturelles et artificielles, copeaux de bois).
- des colles pour bois, papier, carton.
- des additifs pour peinture et modification d'élastomères.

La société commercialise également des poudres à mouler époxy sous la marque Rütapox, des préimprégnés polyesters Pregmat.

La Société La Bakélite, dont le capital est détenu principalement par une banque française, est en situation financière délicate. Elle est rachetée en 1985 par le groupe suédois Perstorp<sup>13</sup>. Par ailleurs,

<sup>11</sup> On ne connaît pas les raisons qui ont conduit à ce rattachement de Clamecy à Rhône-Poulenc. Les justifications doivent prendre en compte l'importance des liens financiers entre Rhône-Poulenc et le groupe Gillet. En 1973, Renaud Gillet est Président du Groupe Rhône-Poulenc.

<sup>12</sup> Clamecy produit déjà la totalité des poudres à mouler phénoplaste, la totalité des mousses phénoliques et une partie des résines phénoliques utilisées pour la fabrication des poudres à mouler et des mousses qui sont consommées sur place, sur le site.

<sup>13</sup> Perstorp, société suédoise fondée en 1881 pour la carbonisation du bois et la valorisation des sous-produits acide acétique, noir de charbon, méthanol, et leur transformation (formaldéhyde en 1905) puis résines formophénoliques plus tard. La société est restée sur son métier et prend une position de leader dans la production du formol avec un procédé de concentration original. Perstorp produit aussi des polyols (dérivés du pentaérythritol, du triméthylol propane). En s'appuyant sur sa filière formol, il s'intéresse aux phénoplastes et d'aminoplaste). Dans le courant des années 70, la société met au point et développe une technique de fabrication de parquet constitué de lames minces en composite papier imprégné de résines phénoliques dont la dernière

très discrètement, sans publicité susceptible d'irriter le pouvoir politique, Perstorp achète à Rhône-Poulenc ses procédés et ses fabrications de Clamecy (à l'exclusion des résines phénolique-époxy Ablaphène) qui sont répartis entre la Suède, Brébières et Bezons. En avril 2002, l'affaire est reprise par la société finlandaise Neste dont le siège est à Helsinki (2 avril 2002). Trois ans plus tard, la société devient Dynea, résultat de l'association de deux sociétés scandinaves Dyno Industrier AS (norvégienne) et Neste (finlandaise). Quant au site de Bezons, il est repris par la Société Raschig, vers 1998, puis vendu et liquidé en 2002<sup>xvi</sup>.

### H.G.D.-CdF-Total

H.G.D. est, en 1948, le principal producteur de résines phénoliques en France, à Vendin-le-Viel. H.G.D. (filiale de CdF-Chimie) continue à produire des résines Gédélite pour moulage et pour agglomération, Norsophen pour stratifiés, Norsophen P pour préimprégnés, auxquelles sera adjointe la fabrication de produits expansés : les mousses Phénexan, en 1976.<sup>14</sup>

Mais l'évolution générale est marquée par le déclin des activités houillères et par voie de conséquences de la Société H.G.D. La production de résines formophénoliques baisse régulièrement après 1959. Pour les années 64 à 67, la production passe de 3.176 tonnes/an à 2.792, 2.695 et 2.389 pour un total national de 15.380, 14.449, 16.771 et 15.820 t/a.

La fabrication des résols (uniquement) est transférée sur le site de C.D.F. Chimie, à Drocourt (Pas de Calais), dans les années 90. Une activité à façon est maintenue sur le site pour le groupe Borden<sup>15</sup>. L'activité est ensuite cédée à Borden (arrêt vers 2001).

### Autres sociétés

❖ Shéby fabrique à Bergerac (selon une publicité datant de 1956), des résines formophénoliques, abiétoformophénoliques ainsi que des résines polyesters insaturés. La société a cessé ses productions à une date inconnue.

❖ Schenectady est installée à Béthune, depuis 1960 et à Ribécourt (Oise). C'est une filiale du groupe américain Schenectady<sup>16</sup> fondé à Schenectady (U.S.A) en 1906 pour les fabrications de résines polyesters pour l'émaillage des fils électriques destinés aux bobinages électriques. La production concerne les résines solubles en particulier à base d'alkylphénols (capacité de l'ordre de 15.000 tonnes/an). C'est, au début du XXI<sup>e</sup> siècle, la seule société française productrice d'octylphénol (8.000 tonnes/an).

❖ Hüttenes Albertus France, Pont-Saint-Maxence (Oise) (résines phénoliques et furanniques pour fonderies).

❖ Etablissements Boniface (1948) devenus Borden France en 1982, puis Hexion Specialty formaldéhyde en 2005. L'usine est installée à Deville-les-Rouen (colles, résines pour fonderies).

---

couche constitue le décor. Ce système de lames emboîtées, au décor inaltérable, particulièrement résistant en surface, s'est imposé sur le marché dont il constitue une branche de développement importante (flooring)

<sup>14</sup> On citera cependant, à titre de contreexemple contemporain, la société Smurfit, à Niort, société multinationale d'origine irlandaise, productrice de contreplaqué, de carton ondulé à partir de pâte de résineux, et également de produits stratifiés, qui intègre ses fabrications de stratifiés mais commercialise également son excédent de production de résines phénoliques.

<sup>15</sup>Borden est intégré dans le groupe Hexion, le plus gros producteur mondial de résines thermodurcissable, en 2005, où il rejoint Bakelit AG

<sup>16</sup>La société est devenue SI Group

❖ Rousselot (colle et gélatines) a fabriqué des résines phénoliques avant d'être absorbée par la société C.E.C.A. en 1986. La C.E.C.A.<sup>17</sup> (Adhésifs, résines solubles à base d'alkyphénol, poudres à mouler) elle-même a été reprise par le groupe Total quelques années plus tard. L'ensemble de l'activité phénolique a été cédé à la société Schenectady en 2004.

Les productions captives ont représenté des tonnages importants, probablement jusqu'à 50% et peut être davantage, de la production de résines. Chez Plastimer (Clamecy), vers 1970, on estimait très difficile un recensement exact des sociétés fabriquant des condensats pour leur usage personnel. Ces productions captives échappent aux statistiques. On citera, à titre d'exemples, Saint-Gobain-Isover (liant pour fibres de verre), Formica (panneaux décoratifs), Aussedat-Rey (panneaux agglomérés), Rougier et d'autres professionnels de l'industrie du bois. Mais progressivement ces sociétés ont abandonné leurs fabrications propres, probablement en raison des contraintes de plus en plus prégnantes concernant l'environnement. La pollution phénolique, la dangerosité du formol considéré comme cancérigène, rend la fabrication plus complexe et plus délicate qu'elle n'était quelques décades plus tôt. Elles imposent des investissements nouveaux importants et une concentration des moyens de fabrication.

Au début du XXI<sup>ème</sup> siècle, tous les producteurs historiques français de dérivés formophénoliques ont disparu du paysage industriel. Ne subsistent que des filiales de grands groupes internationaux.

### ***La production nationale***

Après 1950 (voir Tableau de production en Annexe 2), la production française de poudres à mouler croît régulièrement pour atteindre son chiffre maximum entre 1972 et 1975. Ensuite, commence une baisse continue. Pour les autres présentations (émulsion, solutions), les chiffres de production croissent régulièrement puis atteignent un palier à peu près stable à partir de 1973.

### **Sources :**

#### *Documents généraux :*

*G. Champetier, R. Rabaté, Chimie des peintures, Vernis et Pigments, Dunod 1956;*

*P. Talet Aminoplastes, Dunod 1951;*

*Revue des Plastiques Modernes;*

*Technique de l'Ingénieur A3435;*

*Documents de M. Paul Michel, chef du Service Recherches;*

*Archives du Crédit Lyonnais R.V.A.*

## **2) AMINOPLASTES**

### **[Urée (et thio-urée)-formol, aniline formol, mélamine formol]**

#### ***Condensats urée-formol<sup>xvii</sup>***

La première résine à base d'urée ou thiourée a été brevetée par l'autrichien John, en 1918. La condensation de l'urée et du formol donne des masses vitreuses comme du verre, fragiles, très claires, à la différence des résines formophénoliques

Les premières résines urée-formol sont en fait des résines urée-thiourée-formol d'origine anglaise (Edmund Rossler). Elles sont apparues beaucoup plus tard que les résines phénoliques avec John et Pollack. Les premiers produits industriels sont commercialisés vers les années 1926, en

<sup>17</sup>La production (très modeste) de résines ablatives (Ablaphène, système phénolique-époxy) pour l'industrie spatiale est conservée par Rhône-Poulenc qui, par ailleurs, s'intéresse aux résines thermostables.



Angleterre, par la British Cyanamid. Aux Etats-Unis, c'est la société American Cyanamid qui a popularisé ces résines (Beetle).

L'urée (associée éventuellement avec la thiourée, ou d'autres dérivés uréiques) se condense avec le formol en donnant le méthylène urée, en milieu acide, et le méthylolurée (mono ou di méthylolurée) en milieu basique. La condensation est effectuée dans des réacteurs agités, en acier inoxydable, la réaction étant soigneusement contrôlée par des mesures de pH, de viscosité et de solubilité. Les condensats se présentent sous la forme de solutions aqueuses incolores qui sont concentrées sous vide.

Les principales applications sont les suivantes<sup>xviii</sup>:

- *Les colles*. Sous l'action d'un acide ou de sels d'acide fort, le condensat se polymérise. On opère en présence d'un "durcisseur" (sel de zinc) qui catalyse la réaction (elle peut être effectuée à chaud ou à froid) et permet de la contrôler. Le système urée-formol est utilisé pour la fabrication de contreplaqué par assemblage de feuilles de bois découpé. La poudre issue de la condensation est dissoute dans l'eau avec des épaississants et un catalyseur de durcissement. Les feuilles encollées sont pressées à 100°C, sous 10 à 20 bars, durant 5 minutes environ.

Le collage est remarquable ; une éventuelle rupture se produit dans le bois et non pas au niveau du joint. Cette colle résiste à l'eau chaude et froide, aux huiles et graisses. C'est l'application la plus importante sous le nom de marque Kaurit en Allemagne, (Caurite en France)

- *Les poudres à mouler*. En général, le mélange réactionnel est composé de trois molécules de formol pour deux d'urée. Après condensation, addition de charge sous forme de pâte de cellulose, séchage, puis incorporation d'un durcisseur, la poudre est introduite dans un moule en acier chromé et comprimée sous 200 à 700 kg à 140°C. Le type de charge peut être varié "à l'infini". Dans la pratique on fait appel à la cellulose, la farine de bois, le verre, au taux de 30 à 40% (Linopas, Pollopas, Prystalline, Urex de M.I.O.M.)

- *Les produits stratifiés*. Des feuilles de papier sont imprégnées de résines puis empilées, avec éventuellement un décor en surface, et soumises à une forte pression.

- *Les résines coulées*. Le sirop urée-formol, après addition de charges transparentes, est coulé dans des moules en plomb ou entre des glaces de verre, puis polymérisé très lentement à l'étuve. Les pièces obtenues présentent la pureté du verre (Prystal, Uralite, Urocristal). Le "verre" est historiquement la première application.

- *Les vernis* à partir des solutions aqueuses ou organiques, en présence d'un catalyseur. Ces résines sont associées aux résines glycérophtaliques siccatives. Généralement elles sont séchées au four et donnent des couches dures (Aminolacs, résines 24539, 24583, 25589 de Nobel). Elles peuvent également être couplées avec des résines phénol-formol.

Comme les résines phénol-formol, les résines urée-formol trouvent une application dans l'imperméabilisation, les apprêts pour textiles et dans l'imprégnation des bois. Les résines d'urée résistent aux solvants. Elles ont une bonne tenue thermique mais présentent un mauvais comportement vis à vis des acides et sont sensibles à l'eau.

Au niveau du moulage, les aminoplastes exigent une durée et une pression de moulage plus élevées que les résines phénoliques. Ils ne dégagent pas d'odeur.

### Les sociétés productrices

- Société Française Nobel<sup>xix</sup>

En 1924, la Société Industrielle du Celluloïd dépose un brevet (BF 603.625 -16 décembre 1924) sur les condensats urée-formol. Les travaux sont poursuivis après la fusion avec la Société Générale des Matières Plastiques dans le cadre de la nouvelle Société Industrielle des Matières Plastiques (qui deviendra la Société Française Nobel). Un brevet est déposé le 24 septembre 1925 (BF 615.346, "Perfectionnement au procédé de fabrication de produits de condensation de l'urée et du formol").

Dans cet esprit, la société entreprend la fabrication d'une résine transparente à base d'urée, "*un produit de luxe*" sous la marque Prystal (peut-être sous licence de la Catalin Corp.), à l'usine du Vert Galant. La production pour l'année 1927 est de l'ordre de 4 tonnes. Fin 1929-début 1930 les chiffres de production mensuelle tournent autour de 1 tonne/mois, "*chiffre considéré comme intéressant*". Début 1932, la Société Française Nobel acquiert la société anglaise Kelacoma qui apporte ses procédés de fabrication de poudres à mouler à base d'urée.

A partir de cette époque, Nobel dépose de nombreux brevets sur la fabrication des aminoplastes et également des phénoplastes.

<b>Brevets déposés par la Société Française Nobel entre 1931 et 1937 sur les résines therm durcissables (urée-formol et phénol-formol)</b>			
<b>Numéro</b>	<b>addition</b>	<b>Date (aa/mm/jj)</b>	<b>Titre</b>
736.744		31.09.08	Perfectionnement aux produits de condensation de l'urée et du formol
740.250		31.10.22	Perfectionnement apporté au procédé de fabrication des matières plastiques (phénol, urée, formaldéhyde)
741.251		31.10.22	Perfectionnement apporté au procédé de fabrication des matières plastiques (phénol, urée, formaldéhyde)
748.854		32.02.10	Produit et procédé d'imprégnation des bois et matières fibreuses analogues
748.854	43.321	32.12.09	Produit et procédé d'imprégnation des bois et matières fibreuses analogues
826.544		32.12.16	Procédé de protection des agglomérés, fibres, filaments cellulose contre l'attaque des insectes
826.797		37.02.02	Procédé d'impressions sur tissus et produits en résultant
828.797	48.831	37.03.13	Procédé d'impressions sur tissus et produits en résultant

La Prystalline est livrée en poudre (demi-fluide, fluide, très fluide), pure ou chargée. Le moulage est réalisé entre de 130 à 145°C, sous une pression de 250 kg/cm<sup>2</sup>.

La Prystalline est toujours fabriquée à Stains en 1955.

- Compagnie Française des Matières Colorantes. Etablissements Kuhlmann

En 1932, les Etablissements Kuhlmann acquièrent de l'I.G. Farben, une licence d'exploitation de résines aminoplastes et entreprennent diverses fabrications à Villers-Saint-Paul:

- Poudres à mouler Pollopas et Linopas, chargées cellulose ou non chargées.
- Matières plastiques coulées. Les condensats urée-formol sont concentrés sous vide pour obtenir un sirop. Ce sirop est coulé entre deux plaques de verre ou dans des moules en plomb et après une polymérisation très lente (plusieurs semaines) donnent des pièces dures, transparentes (mais sensibles à l'eau) à partir desquelles sont confectionnées des pièces pour la bijouterie fantaisie et la décoration.
- Résines solubles dans les solvants organiques pour l'imprégnation et pour vernis: Plastopals NH (dur), NW (tendre). Les Aminolacs NA et NB sont des résines solubles respectivement dans l'alcool et les hydrocarbures aromatiques.
- Résines pour colles utilisées notamment pour la fabrication de contreplaqué (Colle Caurite). Kuhlmann-Francolor est le producteur le plus important de France.

Les résines Pollopas sont obtenues par condensation alcaline. Le produit résultant, liquide ou solide (l'équivalent des résols dans le cas des condensats phénol/formol phénoliques), se transforme en résine Pollopas par chauffage<sup>xx</sup>.

Une filiale, Plasco, a été créée à Huningue (Haut-Rhin) spécialement pour la fabrication d'objets moulés en résines Pollopas.

Après 1969, et la réorganisation des activités polymères de la société P.C.U.K, la fabrication de poudres à mouler est cédée à la société suédoise Perstorp (1974). Un peu plus tard, celle des colles est apportée à une société filiale de C.D.F Chimie, Organichim<sup>xxi</sup>, en 1980, mais la fabrication demeure à l'usine de Villers-Saint-Paul.

- Résines et Vernis Artificiels (Progil)<sup>xxii</sup>

La fabrication a débuté vers 1937, à l'usine de Vaise de la société R.V.A.<sup>18</sup>, sur la base d'un procédé de la société allemande du Docteur Thomas de Barmen -Wuppertal. Le produit était destiné à une application très ciblée: la fabrication de boutons par moulage sous compression: R.V.A. signe aussi un accord avec la société anglaise Total, Broadhurst, Lee, exploitant la marque Tobralco. Le formol et l'urée (éventuellement en mélange avec la thiourée pour améliorer la tenue à l'eau) sont condensés à froid, en présence de sulfure d'ammonium jusqu'à la prise en masse. Dans ce produit de réaction est introduit de la farine de corne. Le mélange est déshydraté en étuve ventilée, puis passé dans un broyeur à boulets. C'est la Baurite. A l'époque il s'agissait d'une production très modeste de 6 à 8 tonnes/mois réalisée avec des moyens rudimentaires (le mélange avec la farine de corne était effectué dans une baignoire !).

Sous le nom d'Uralite<sup>xxiii</sup>, débute la production d'aminoplaste chargé de farine de bois et de cellulose, vers 1938-1939, avec l'aide d'un certain Denitch, assistant du Docteur Pollack. Le procédé est très voisin de celui utilisé pour la Baurite. On opère en présence de sels ammoniacaux.

En 1952, après la chute du brevet Pollack, ont été développés la condensation à chaud du sirop, la déshydratation en malaxeur sous vide et le calandrage. Parallèlement a démarré la production de résines mélamine-formol.

Les procédés de fabrication sont communs à l'urée et à la mélamine. Ils comportent les étapes suivantes:

- 1- Condensation du sirop. On fait réagir le formol sous forme de solution à 30%, avec l'urée ou la mélamine dans un rapport molaire 3/1 ; la réaction est conduite à pH7 et 70°C. Dans le cas de la mélamine, la température est de 75-80°C; le milieu est tamponné par le carbonate de magnésium.

- 2- Malaxage du sirop avec la farine de bois (ou la pâte d'alfa), le catalyseur, du stéarate de zinc et des adjuvants (plastifiants, pigments, colorants). L'opération est suivie d'une distillation sous vide

- 3- Homogénéisation par calandrage ou broyage fin; granulation

L'Uralite pure (sans aucune charge) peut être moulée par injection ; elle conduit à des masses transparentes, incolores, infusibles, très dures, stables à la lumière, qui sont utilisées pour la fabrication d'articles pour sanitaires et pour la fabrication de boutons.

Les poudres à mouler Uralites sont déclinées en plusieurs qualités:

Uralites C mélanges résine urée-formol avec cellulose et pigments et colorants

Uralites B mélanges urée-formol avec farine de bois et pigments/colorants.

---

<sup>18</sup> Les fabrications de poudres à mouler urée et mélamine formol sont transférées de Vaise à Clamecy vers 1954-56

Les Uropals sont destinés aux applications peintures.

Les Uralites liquides résultent de la déshydratation sous vide du condensat urée-formol.

La capacité de production, en 1967 est sensiblement du même ordre de grandeur (110 tonnes/mois) pour l'Uralite et pour l'Ervamine.

Ces fabrications cessent à Clamecy avec la création de la société Plastimer, vers 1972.

- H.G.D. ; CdF-Chimie ; Arkema

La production d'aminoplastes par H.G.D, filiale des Houillères du Nord et du Pas de Calais puis de CdF-Chimie n'apparaît pas dans la littérature technique. CdF-Chimie n'en a pas produit non plus en France, mais s'y est intéressé dans le cadre de ses relations avec les Mines de la Sarre. Vers 1972, CdF-Chimie a repris les participations de Saarbergwerke dans l'Ammoniac Sarro-Lorrain (qui exploite une unité d'urée à Carling et dans HDSL (Harnstoff und Dûngemitte (Saar Lothringen)). Par cette transaction, CdF-Chimie accroît sa production d'urée qui passe de 70.000 tonnes à 180.000 tonnes. L'usine de Biesch (près de Trèves) de la HDSL produit 540 tonnes/jour d'urée et 30.000 tonnes de colles urée-formol, chiffre devant être porté à 60.000 tonnes<sup>xxiv</sup>.

En avril 1980 CdF-Chimie signe un accord avec British Industrial Plastics pour la revente en France de résines aminoplastes pour peintures.

La création de la société P.C.U.K. apportait à cette dernière les participations de la société Ugine dans la S.P.A. (Société des Produits de l'Azote) avec ses ateliers de Lannemezan et Toulouse et, en particulier une fabrication de mélamine et de résines aminoplastes (mélamine et aniline-formol). Ces ateliers devenus CdF-Chimie en 1982, sont repris ultérieurement par Atochem. A la suite de l'explosion de l'unité de nitrate d'ammonium à Toulouse en 2001, les fabrications ont été définitivement arrêtées.

Par ailleurs, on a vu précédemment que les activités colles historiques de P.C.U.K. sont rentrées dans le giron de CdF-Chimie par l'intermédiaire de la filiale Organichim. P.C.U.K. fait aussi apport de ses ateliers de formol de Villers-Saint-Paul et de sa filiale Lambiotte de Prémery. L'atelier poursuit ses fabrications sous les raisons sociales successives de CdF-Chimie Spécialités, Orkem, Atochem, Elf-Atochem, Atofina, Arkema. La production de Villers-Saint-Paul est arrêtée en 2006. Arkema ne conserve que son site de production de Leuna, en Allemagne<sup>19</sup>.

- Autres producteurs

La Société des Produits de l'Azote (Lannemezan) précitée est une société filiale de l'Electrochimie-Ugine. On citera également deux petits producteurs modestes sachant que l'histoire a probablement perdu la mémoire d'autres sociétés:

- La S.U.C.R.P. (Rhône-Poulenc) Pour valoriser sa production de toluène sulfamide, produit dérivé de ses activités pharmaceutiques, la S.U.C.R.P. expérimente et échantillonne, à partir de 1933, des résines dites CF, celludol (paratoluène sulfamide)/formol. La production, modeste, est réalisée à Saint-Fons puis transférée à la Société Normande de Produits Chimiques à Petit Quevilly en 1964. La production maximum n'a pas dépassé 79 tonnes (en 1956).

- La Fabrique de produits Organiques de Laire. La société a déposé plusieurs brevets aux environs de 1930

<sup>19</sup> Elf avait acquis en 1990 la raffinerie et les installations pétrochimiques de Leuna (Allemagne).où était exploitée une fabrication de résines aminoplastes. En 2007, Arkema cède cette fabrication à Hexion Specialty Chemicals, premier producteur mondial de résines therm durcissables

. BF 679.321 (6 décembre 1928) et addition 38.259 du 15 décembre 1929 : "Procédé de préparation de Matières Plastiques dérivées de l'urée"

- BF 679.342 (8 décembre 1928) : "Procédé de mélange à mouler pour l'obtention de matière plastique"

- BF 728.475 (23 février 1931) : "Procédé de condensation de l'urée ordinaire avec le formaldéhyde"

- BF 752.705 (30 juin 1932) et addition 43.947 : "Procédé de préparation de matières plastiques dérivées de l'urée"

Elle a fabriqué et commercialisé probablement jusqu'aux années 40 les Urocristals pour résines coulées et articles moulés, et des produits dérivés (Uropaline, Uropax).

Signalons également un brevet de la société Lambiotte (BF 722.289 -22 novembre 1930) sur la fabrication de résines urée. Les Etablissements Lambiotte, exploitent à Premery, dans la Nièvre, les produits de distillation du bois, à l'égal de Progil à Clamecy.

### Production/capacités

1938 - Production <sup>xxv</sup>

Kuhlmann - Poudre à mouler (100 tonnes), Vernis aminoplastes (20 tonnes), Colles (150 tonnes)

Nobel et de Laire: de l'ordre de 1 à 2 tonnes.

1943- Production estimée :

Kuhlmann 400 t ; R.V.A. 200 t/an;

De Laire (Issy-les-Moulineaux), 50 tonnes;

Nobel (poudre anglaise Mouldrite) quelques tonnes.

<b>Aminoplastes. Production française</b>						
<i>(in J.Delorme, Le commerce des matières plastiques dans le monde. Ed. Amphora 1956)</i>						
<b>Année</b>	<b>1938</b>	<b>1943</b>	<b>1947</b>	<b>1952</b>	<b>1953</b>	<b>1957</b>
<b>Production (tonnes)</b>	750	1.970	4.400	5.650	6.700	9.400

En 1969, la consommation française de poudres à mouler aminoplastes est estimée à 8.000 tonnes/an; 10% sont assurés par Plastimer (ex-R.V.A. à Lyon Vaise). Les productions de Kuhlmann sont de 1.778 tonnes en 1965, 2.079 en 1969; celles de Plastimer sont respectivement 771 tonnes et 857 tonnes. Les principaux concurrents sont à cette époque des sociétés italiennes.

Après la création de Plastimer, l'usine de Vaise (ex-Plastugil) et son atelier de poudre à mouler sont fermés (au milieu des années 1970). L'atelier de Villers-Saint-Paul disparaît également, l'activité poudre à mouler étant reprise par la société suédoise Perstorp (1974). Il ne reste plus aucun producteur français si l'on exclut certaines fabrications captives et une modeste production de la société Protex.

La fabrication de résines aminoplastes (émulsions et solutions) pour colles est maintenue sur le site de Villers-Saint-Paul. Elle passe successivement dans les mains de CdF-Chimie puis d'Atochem. La production française reste active. On cite le nom de plusieurs autres producteurs sans connaître toutefois leur importance: Nobel-Hoechst, Pierrefitte-Auby, la Compagnie Générale du Midi, Sheby (Uralam), Syntova, Protex, Rousselot et les sociétés auto-consommatrices, mal inventoriées, mais dont les principales:sont représentées par Formica, Aussedat-Rey, Boniface, Coram (Azote et Produits Chimiques, EMC)<sup>xxvi</sup>.

Les statistiques regroupent sous la même rubrique, sans distinction, urée-formol et mélamine-formol. L'activité atteint son maximum à la fin des années 70, grâce au dynamisme de l'industrie du bois (panneaux de particules, contreplaqué, panneaux surfacés, surtout colles pour moquettes) et des stratifiés décoratifs, lamifiés et parquet développé beaucoup par Perstorp (succès commercial du "flooring": système stratifié composé d'une feuille de papier décor, une barrière de papier imprégné de résine mélamine interposé entre la feuille de décor et l'âme en résine phénolique).

Production 1947-1990 (Voir tableau en Annexe 2). On notera l'importance des importations étrangères.

### ***Condensats mélamine-formol***

#### **Les sociétés productrices**

- Saint-Gobain-Ciba-Prochal

Les résines à base de mélamine présentent des qualités supérieures à celles des autres aminoplastes. Très dures, plus stables chimiquement que les résines urée-formol mais plus chères, leur développement est plus récent: il date juste d'avant la deuxième guerre mondiale.

Les résines de mélamine sont des produits de condensation de la mélamine proprement dite et du formol: les méthylol-mélatamines obtenues se déshydratent en formant un système tridimensionnel.

La voie de synthèse classique de la mélamine passe par la cyanamide, produit soluble dans l'eau, que l'on obtient par déplacement acide de la cyanamide calcique. Saint-Gobain a fabriqué la cyanamide calcique dans le cadre de ses activités engrais (la cyanamide calcique s'hydrolyse lentement dans le sol en libérant de l'urée) ce qui ne suffit pas pour *ipso facto* en faire une société productrice de cyanamide de qualité adaptée à la synthèse de la mélamine en général et de mélamine de qualité adaptée à la fabrication de résines en particulier.

Sur le plan propriété industrielle, la situation, en effet est complètement verrouillée par la société Ciba qui, à partir de 1936, a déposé des brevets lui assurant un quasi-monopole. On prend langue avec Ciba grâce paraît-il, aux bonnes relations, existant entre les directeurs des deux usines contiguës de Ciba et de Saint-Gobain, à Saint-Fons. La Direction de la Division des Produits Organiques de la Compagnie de Saint-Gobain est intéressée par la production de résines mélaminiques. Celles-ci rentrent dans le programme ambitieux élaboré après la guerre pour construire une industrie des matières plastiques. Un accord est signé le 9 avril 1946 assurant à la Compagnie française l'exclusivité de la vente des résines mélamine fabriquées par Ciba, pour la France et l'Union Française. Cet accord sera complété par plusieurs avenants en 1948, 1951, 1953, avenants importants puisque portant sur des extensions aux résines urée, aniline et aux résines éthoxyliques (résines époxy).

Ces accords confèrent à Saint-Gobain une position commerciale intéressante mais lui apporte très peu de choses sur le plan technique sinon l'espoir de pouvoir acquérir une licence de fabrication des résines si certaines conditions parvenaient à être remplies.

Ne pouvant prétendre à rien, voire rien espérer pour l'instant au niveau résine, la Compagnie cherche à jouer une autre carte, celle de la matière première, cyanamide et mélamine "*pour donner aussi à la Compagnie une position primordiale dans la chimie de l'azote*" (décembre 1948). Un accord est signé avec la Société des Produits de l'Azote (S.P.A.). "*Saint-Gobain et SPA mettent en commun leur procédé et leur expérience, à partir de la chimie de l'azote cyanamidique, sous la forme d'une filiale dont le capital serait réparti entre les deux parties. S.P.A. provisionne la filiale en cyanamide calcique, la filiale transforme ce produit en cyanamide libre, dicyandiamide et produits dérivés; Saint-Gobain fabrique elle-même les aminoplastes en s'approvisionnant à la filiale au prix de revient*". La Société des Produits de l'Azote du groupe de l'Electrochimie et des Acieries Electriques d'Ugine, est située à Lannemezan; elle fabrique l'ammoniac, l'urée, des engrais. C'est la



seule société française produisant la cyanamide calcique en France depuis que l'atelier de Saint-Gobain, de Modane, a été détruit en 1944 par les bombardements aériens). La filiale (50/50) se prénomme "Azamide, Azote Amidique et Dérivés". Elle est constituée le 18 octobre 1949 (Azimid S.A.). On prévoit la fabrication de cyanamide et dicyandiamine à hauteur de 20 à 25 tonnes-mois, pour l'instant. Les années suivantes, 1951, 1952, 1953, la production s'élève respectivement à 140, 60 et 90 tonnes. Les résultats financiers sont mauvais. La production augmentera après 1954 lorsque Ciba aura donné son accord à Saint-Gobain pour fabriquer des mélamines pour résines et application vernis.

Parallèlement la Compagnie effectue des recherches propres, dès 1945, sur la filière cyanamide, dicyandiamide pour mélamine, et également sur les sels de cyanamide, dans deux laboratoires, l'un qu'elle loue au C.N.R.S., à Bellevue, près de Paris, l'autre étant le laboratoire de la Société Industrielle des Dérivés du Soufre (dont Saint-Gobain détient 96% du capital), à Lomme, dans le Nord, où l'on a construit un atelier-pilote, avant d'installer ce dernier à la Croix de Berny. L'objectif est d'intéresser Ciba. De nombreux brevets sont déposés jusqu'en 1954<sup>20</sup>. Mais les procédés de préparation de mélamine mis au point ne supporteront pas la comparaison avec le nouveau procédé concurrent de synthèse de la mélamine à partir d'urée. Les recherches sont arrêtées.

Par contre, les affaires Ciba évoluent bien. *"Par suite de la demande sans cesse accrue (des résines de mélamines et éthoxylines) et des difficultés d'importation, il était nécessaire (pour Ciba) d'envisager leur fabrication en France"*. Des négociations sont engagées; elles sont difficiles; ce n'est pas l'habitude de Ciba de créer des associations, la société préfère s'implanter seule; elle souhaite ne pas affecter le potentiel de ses usines propres. Cependant un accord est trouvé, une société anonyme 50/50 Ciba/Saint-Gobain est créée le 28 décembre 1956: la Société des Produits Chimiques de l'Allier (Prochal) dont l'objet est la vente des résines de mélamine pour vernis et stratifiés et de résines éthoxylines (Araldite). L'atelier est installé à Montluçon, selon le choix de Ciba, sur un terrain cédé par l'usine de Saint-Gobain.

Dans un premier temps est créé un atelier de fabrication des résines de mélamine pour vernis d'une capacité de 600 tonnes/an, porté peu après à 800 tonnes.

Puis dans un second temps

- un atelier de mélamine pour stratifiés, sous forme liquide de 600 tonnes/an
- un atelier de fabrication de mélamine pour stratifié, sous forme sèche et liquide de 4000 t/an (1960)
- un atelier de fabrication de résines époxy Araldite (1960)

1960 est une date importante: elle signifie la fin du monopole de Ciba, par expiration de la date de validité de ses brevets<sup>21</sup>.

	<b>Produits Ciba vendus à la commission</b> (tonnes)	<b>Produits vendu par PROCHAL</b> (tonnes)
1954	672	
1955	924	
1956	1.545	
1957	2.221	360
1958	2.469	802
1959	1.490	1.478

<sup>20</sup> Brevets FR 1.000.501 (15 février 1946 et 10 avril 1947); FR 1.002.050 (19 août 1946); FR 1.002.904 (30 octobre 1946); FR 1.006.566 (13 janvier 1949); FR 1.012.593 (13 décembre 1949); FR 1.040.159 (27 juin 1951); FR 1.108.481 (9 août 1954).

<sup>21</sup> Pour les résines Araldite, les brevets expirent en 1967. Un accord de non concurrence a été signé avec Shell qui commercialise sa production de résines Epikote

La production de Prochal comprend des dérivés mélaminés:

*Cibamine M*<sup>22</sup>, ester butylé de la méthylol mélamine pour application peinture<sup>23</sup>. La production est réalisée dans trois réacteurs type grignard, en acier inoxydable de 1000/1200 l

*Melolam*: résines mélamine pour lamifié destinées à l'ameublement domestique et à l'électrotechnique (Formica<sup>24</sup>, Polyrey, etc) La méthylol mélamine est atomisée dans un appareil Niro. C'est la poudre qui est commercialisée. Dans un second temps toutefois, le sirop n'est plus atomisé mais livré liquide à l'utilisateur. C'est la fabrication la plus importante de l'usine.

*Résicent*: mélamine pour la papeterie.

Les débouchés des produits dérivés de la mélamine se sont rapidement appauvris..Le marché de la Cibamine s'est effondré lorsque le principal client, les Automobiles Renault, a changé de formule de peinture. Pour le Melolam, la concurrence est venue des clients qui se sont équipés pour transformer eux-mêmes la mélamine brute.

Prochal a essayé de développer des condensats urée-formol (Mélocol H) pour les applications colles selon un procédé anglais. La fabrication, trop peu rentable, a été abandonnée rapidement. Les résultats n'ont pas été meilleurs pour une résine formophénolique Aérodux.

La production globale durant la période 1960 -1980 ne nous est pas connue avec précision. On peut l'estimer à 1.000 tonnes/an de Cibamine et 1.500/1.800 tonnes/an pour le Melolam.

Les accords avec Ciba prévoyaient aussi une activité dans le domaine des résines époxy Araldite. Prochal a effectivement développé des formules pour vernis, pour colles, pour outillage, pour fonderie. Les résines de base étaient importées et conditionnées par Saint-Gobain.

Le développement de Prochal semble avoir été handicapé par les attitudes contradictoires de ses actionnaires. En particulier, l'actionnaire français s'est opposé à un engagement plus approfondi dans la filière phénolique.. L'activité qui devait être la raison d'être de l'usine, c'est à dire la production de dérivés de la mélamine, a fait place à une activité de service, en l'occurrence l'atomisation à façon de latex de polyacétate de vinyle pour la société Polysynthèse (Nobel -Hoechst).

En 1979<sup>25</sup>, l'usine est vendue à la société Pierrefitte-Auby travaillant d'ordre et pour compte de Rhône-Poulenc. L'année suivante Ciba reprend intégralement l'affaire puis ferme définitivement l'usine en 1983.

#### • Autres producteurs

L'expiration des brevets Ciba a permis à d'autres sociétés que Prochal de proposer à leur clientèle des résines dérivées de la mélamine. C'est le cas de R.V.A., Kuhlmann et certains transformateurs déjà cités. L'absence de données ne nous permet pas d'apprécier l'importance de ces productions, sauf dans le cas de R.V.A. à Clamecy.

La production d'Ervamine a commencé fin 1955. Le procédé de condensation avec le formol est commun à l'urée et à la mélamine. La méthylomélamine est ensuite éthérifiée par l'alcool butylique. La mélamine provient de Lannemezan.

<sup>22</sup> La Cibamine H est à base d'urée et non de mélamine

<sup>23</sup> Les méthylmélatamines sont solubles dans l'eau mais insolubles dans les solvants organiques. Pour leur utilisation dans les peintures, il faut les éthérifier, en général avec le butanol.

<sup>24</sup> La Société Formica a été fondée aux Etats-Unis en 1913 pour les fabrications de pièces pour l'électrotechnique en matériaux composites en vue de remplacer le mica (for-mica). Mais son développement est essentiellement associé à la fabrication de panneaux décoratifs en stratifiés phénoliques (par empilement de feuilles de papier imprégnées). A partir de 1930, Formica développe aux Etats-Unis un nouveau matériau dont la couche superficielle en résine mélamine apporte une remarquable résistance aux agents chimiques et au vieillissement, assurant au "Formica" et aux produits analogues un développement spectaculaire...

<sup>25</sup> La participation de Saint-Gobain a été reprise successivement par Pechiney-Saint-Gobain, puis Rhône-Poulenc

Les Ervamines sont destinées aux applications peintures: elles sont associées aux résines glycérophtaliques pour les formulations d'émaux durcissant au four.

Elles trouvent leur place également dans les poudres à mouler chargées: Ervamine B (charges organiques : cellulose et pigments colorants ou charges minérales: amiante, silice..).

### Sources.

*Entretien avec M.Diab;*

*Archives de la Compagnie de Saint-Gobain (Exposé Eude 5 février 1954);*

*Note au Comité (Saint-Gobain) du 4-12-38 ;*

*Rapports annuels de la Division Produits Organiques de la Compagnie de Saint-Gobain 1949, 1953, 1954);*

*Rapports R.V.A.-Plastugil 1962-1967;*

*Revue Plastiques Modernes et Elastomères (Productions)*

## 3) POLYESTERS

### *Polyesters saturés thermodurcissables (alkydes, glyptals)*

#### **Les origines.**

Les origines des polyesters glycérophtaliques et maléoglycérophtaliques sont essentiellement américaines.

En 1901, aux Etats-Unis, Smith condense la glycérine et l'anhydride phtalique. Il obtient un produit transparent comme le verre. Cette polycondensation conduit, grâce à la trifonctionnalité de la glycérine, à la formation d'un réseau tridimensionnel donc à des produits insolubles et infusibles. En 1910, Freiburg étudie cette réaction. A Schenectady (Etats-Unis), la société américaine General Electric s'y intéresse, engage des recherches et dépose de nombreux brevets. L'objectif est l'obtention de résines synthétiques pour peintures et vernis par synthèse chimique, pour s'affranchir des résines naturelles. La société américaine est particulièrement intéressée par la mise au point de vernis pour l'isolation des bobinages de ses moteurs électriques<sup>xxvii</sup>.

A partir de cette époque la synthèse de résines par polyestérification va faire l'objet de nombreux travaux. Compte tenu de l'importance numérique des paramètres chimiques possibles, l'espace de recherche est considérable. Dans la pratique, c'est le système de Smith, glycérol-anhydride phtalique, c'est à dire le couplage d'un triol et d'un diacide, qui suscite le plus d'intérêt. La condensation d'un diol et d'un diacide conduit à des produits plus ou moins durs, plus ou moins souples selon la composition et la nature des entités chimiques mises en œuvre. Ils sont toujours solubles et fusibles sauf exceptions très particulières car les macromolécules sont linéaires. Ces résines conviennent mal à la confection de vernis: on recherche en effet une matière soluble dans les solvants usuels qui, après application, séchage et traitement thermique, donne un feuil insoluble. Par contre, la condensation d'un triol et d'un diacide conduit à des chaînes ramifiées formant un réseau se densifiant progressivement en fonction du degré d'avancement de la réaction.

Les travaux réalisés sur ces condensations sont le fait de plusieurs chercheurs américains tels Kienle et Hovey de la General Electric.

## Les résines Alkyd et leur fabrication

L'anhydride phtalique peut être remplacé partiellement par d'autres diacides et le glycérol par d'autres polyols comme le pentaérythritol, le triméthylolméthane etc. Les solutions de tous ces esters sont préconisées comme vernis et adhésifs. Mais deux points importants en limitent le développement : la disponibilité en anhydride phtalique et la solubilisation des résines qui n'est aisée que pour les premiers termes de la polycondensation. En 1916, un nouveau procédé de synthèse de l'anhydride phtalique, plus économique (Gibbs et Conover), donne une impulsion à l'intérêt porté au couple glycérol-anhydride phtalique. En 1921, Kienle modifie les résines alkydes avec des huiles siccatives. Des brevets sont déposés les années suivantes.

Les recherches se poursuivent, toujours dans la perspective de la fabrication de vernis et de peintures. Elles conduisent à de nombreux progrès. Comme Baekeland pour la condensation du phénol et du formol, Weisberg<sup>xxviii</sup> distingue 3 étapes dans la polycondensation :

- Stade A : Le produit de condensation initiale est soluble dans l'acétone; il est fusible en dessous de 120°C.

- Stade B : Le produit A, par chauffage, donne un produit de condensation intermédiaire, pratiquement insoluble dans l'acétone, infusible, pouvant être moulé sous pression.

- Stade C : Le produit B, chauffé, fournit une résine insoluble dans l'acétone et infusible.

Il est entendu que ces stades ne correspondent pas à des entités rigoureusement définies mais à des étapes approximatives dans un milieu évolutif.

Les résines obtenues par condensation poussée d'anhydride maléique, d'anhydride phtalique et d'un polyol sont dures et fragile. Pour les améliorer des solutions sont préconisées et appliquées:

- l'incorporation de molécules à longues chaînes hydrocarbonées dans la chaîne polyesters apporte plus de souplesse et une meilleure solubilité. Elle peut être réalisée par l'ajout d'acide gras (acide stéarique, acide de coprah) ou de triglycérides, sous forme d'huiles végétales. Introduits dans le milieu d'estérification, ils participent aux réactions d'alkoolyse, d'estérification et de transestérification. L'incorporation de ces molécules longues apporte solidité, adhérence, résistance chimique, mais corrélativement réduit la densité du réseau. La colophane (acide abiétique, monoacide éthylénique) est aussi utilisée : elle apporte la flexibilité et également la compatibilité avec les nitrocelluloses.

- certaines huiles<sup>26</sup> permettent d'augmenter la densité du réseau macromoléculaire en apportant le principe de la siccativité que l'on connaît pour les peintures dites à l'huile, c'est à dire la capacité de "sécher" (durcir la couche de vernis) à froid ou par un traitement thermique modéré, en présence d'air et d'un catalyseur éventuel. Il s'agit d'huiles éthyléniques. Au sein du réseau de macromolécules formé par les enchaînements de maillons d'esters maléiques s'associe voire se combine le réseau formé par les chaînes créées par ouverture radicalaire des doubles liaisons éthyléniques. Même si la réaction chimique est complexe, la préparation ne présente pas de difficultés majeures: l'huile ou l'acide est ajouté au mélange anhydride phtalique-triol durant la phase d'estérification. Les alkydes peuvent également être modifiés par les résines phénoliques (résistance à l'eau, durcissement plus rapide) et urée-formol (souplesse, solubilité).

Les recherches sur les résines glycérophtaliques (et plus généralement sur les produits de condensation de diacides aromatiques et aliphatiques avec des polyols<sup>27</sup>, et leur association avec des huiles siccatives) se développent. L'un des objectifs est de remplacer les peintures nitrocellulosiques. Celles-ci ont déjà déplacé les peintures à l'huile et aux résines naturelles qui, appliquées à la brosse, exigent de long temps de séchage. Mais les peintures nitrocellulosiques, à côté de leurs avantages (séchage rapide, aspect flatteur, justiciable de la technique au pistolet) présentent aussi des inconvénients; elles sont coûteuses, dangereuses; elles font appel à des solvants souvent toxiques et

<sup>26</sup> Ces huiles sont nombreuses: huile de bois de Chine, de perrilla, d'oïtica de lin, soja, noix, tournesol, pépins de raisins, navettes, oeillettes, huiles de poisson, huile de ricin déshydratée, huile de tall etc.

<sup>27</sup> Rappelons que les premiers travaux de Carothers, en 1929, ont porté sur la polyestérification d'un diacide et d'un diol, l'acide oxalique et le glycol.

chers. Elles sont peu garnissantes, exigent de nombreuses couches successives, espacées par des polissages et lustrages et, de plus, elles vieillissent mal<sup>xxx</sup>. Les nouvelles résines glycérophtaliques, appelées glyptals aux Etats-Unis, présentent des propriétés très intéressantes dans le domaine des peintures : résistance aux acides forts, aux bases, aux huiles minérales; excellente tenue thermique et électrique, aspect brillant sans polissage. Le séchage peut être rapide (hors poussière en 30 minutes, feuil dur en 8 heures)<sup>xxx</sup>. Les peintures glycérophtaliques prennent de l'importance et se développent pour les applications automobiles et domestiques, aux Etats-Unis d'abord, puis en France. Par contre, en dehors des peintures et vernis, les applications de la résine elle-même sont très réduites<sup>xxx</sup>.

La fabrication utilise un appareillage simple : un réacteur grignard en acier inoxydable ou en aluminium à double enveloppe, équipé d'une colonne de distillation. Le volume des réacteurs est variable, en moyenne de 4 à 6 m<sup>3</sup>. La réaction est conduite vers 155°C. L'estérification est considérée comme terminée lorsqu'une prise d'essai présente un point de ramollissement de 78°C. La résine est alors coulée, refroidie et concassée. Certains opèrent en présence d'un solvant comme le butanol qui permet d'éliminer l'eau par azéotrope. L'appareillage utilisé pour la préparation des résines modifiées est, dans son principe, le même dans le cas des alkydes aux acides gras (acide oléique, palmitique, stéarique, huile de ricin, de graine de coton, de graine de thé) et aux huiles siccatives. Toutefois, les pratiques industrielles propres à chaque fabricant peuvent s'écarter sensiblement de ce mode opératoire.

### Les résines glycérophtaliques en France avant 1945

La simplicité du processus chimique et de l'appareillage met la fabrication des résines alkydes à la portée de petites entreprises industrielles, en particulier des fabricants de peintures qui disposent de leurs propres recettes. A côté de quelques producteurs importants, la profession est composée de nombreuses petites entreprises qui fabriquent elles mêmes les résines qu'elles consomment. Elles échappent au recensement, à quelques exceptions près<sup>28</sup>.

La production de l'anhydride phtalique, par contre, relève de la grosse industrie chimique ; elle est le privilège d'un nombre restreint de sociétés: les Etablissement Kuhlmann et leur société filiale, la Compagnie Française des Matières Colorantes, la Compagnie de Saint-Gobain, les Houillères du Bassin du Nord et du Pas de Calais par leur filiale Huiles, Goudrons et Dérivés (H.G.D.).

- CFMC/ Kuhlmann

A partir de 1926, les Etablissements Kuhlmann s'engagent dans la fabrication des résines synthétiques et entreprennent tout d'abord de monter des installations de production d'anhydrides phtalique et maléique sur le site de la Compagnie Française des Matières Colorantes à Villers-Saint-Paul. La société entreprend aussi la production de résines glycérophtaliques et glycéromaléiques<sup>xxxii</sup>.

En 1933<sup>xxxiii</sup>, elle commercialise des résines de phtalate de glycérine sous le nom de Durecols. Les Durecols constituent une famille de produits adaptés à la préparation des sous-couches et des laques cellulosiques, apprêts, impressions et mastics destinés à l'industrie automobile, l'ameublement, à la fabrication de vernis type Zapon). Les Durecols sont utilisables pour la formulation de vernis à chaud ou à froid, associés aux huiles de lin et de bois de Chine. Ce sont aussi des phtalates de glycérol modifiés par l'acide abiétique ou par des huiles de synthèse. Les Glycops sont des glycérophtalates de caractéristiques variées (acides, neutre etc) et le résultat de co-condensation avec des acides résineux et/ou des acides gras. Kuhlmann fabrique aussi les Glycolacs déclinés en de nombreuses variantes; ce sont des résines glycérophtaliques modifiées par des huiles siccatives (huiles de lin, huile de bois de Chine). Ils sont séchables au four ou à l'air.

<sup>28</sup> On note toutefois les résines Dulox, de la Société Française Duco, filiale de Du Pont de Nemours et de la Société Française Nobel

- Société La Beckacite

C'est une filiale de la société américaine Beck Koller Cy. Elle est installée à Bezons où ses fabrications débutent vers 1937-1938. En 1938-39, la société consomme 5 tonnes/mois d'anhydride phtalique acheté aux Etablissements Kuhlmann, et prévoit de passer à 10 tonnes<sup>xxxiv</sup>. Pour 1943, elle est créditée d'une production de 976 tonnes de résines glycérophtaliques, résines oléosolubles et résines solubles dans l'alcool.

- Société R.V.A.

Sous la marque Aftalate sont commercialisées des résines glycérophtaliques modifiées pour remplacer les vernis à l'huile de lin. La société fabrique aussi des résines oléoglycérophtaliques et abiétomaléiques à base de colophane (marque Alresat) toujours pour la fabrication de vernis. Les Ervalkyd se présentent sous différentes qualités suivant la nature de l'agent modifiant associé, huile de coprah, de palmiste hydrogéné, de ricin hydrogéné, acide laurique, acide gras).

Selon les statistique publiée en 1943 par le Groupement des Producteurs de Matières Plastiques Kuhlmann-C.F.M.C. (ou F.M.C.) occupe la première place, avec 50% de la capacité nationale, suivi par La Beckacite (43%) et, loin derrière R.V.A. (4,5%), Als-Thom (2,5%), Convert, auxquelles il faut ajouter, comme écrit précédemment, les fabrications captives de quelques producteurs de peintures et vernis intégrés.

Notons que si en 1939 la société H.G.D. mentionne parmi ses productions, dans sa publicité, celles de l'anhydride phtalique et de phtalates, on n'a pas connaissance d'une commercialisation de résines glycérophtaliques.

### Les résines glycérophtaliques en France après 1945

Aux Etats-Unis les résines glycérophtaliques ont pris une grande importance en lien avec le développement de l'industrie automobile. La France met quelque temps à rattraper son retard après la fin de la guerre.

- R.V.A.

La Société R.V.A développe ses fabrications déjà exploitées avant guerre. Dans les années 1960, R.V.A fabrique:

- des *additifs* pour peinture et encre d'imprimerie:
  - . résines abieto-formophénoliques (Ervasols); diphénylolpropane-formol-colophane, estérifiés par la glycérine ou la pentaérythrite.
  - . résines abiétomaléiques (Ervadiènes) produits de condensation de l'acide maléique et de la colophane, estérifiés par la glycérine ou la pentaérythrite.
- des *résines* oléoglycérophtaliques (anhydride phtalique-glycérol ou pentaerythritol-huiles végétales (lin, ricin, palmiste, soja), glycérophtaliques pour peintures Ervalkyd.
- des *plastifiants polymères* (adipate de glycols)
- des *plastifiants* du type anhydride phtalique/alcools lourds et alcools oxo (Ervaflex-fabrication arrêtées en janvier 1969).

Vers 1967, la production de l'usine de Vaise correspond à 13-17% du marché français. La consommation française de résines glycérophtaliques et glycéromaléiques modifiées (avec acides gras et huiles végétales diverses, glycérine, pentaérythrite) est de l'ordre de 28.000 tonnes. Le taux de croissance est estimé à 7% an.



- Kuhlmann

La société poursuit ses productions de résines glycérophtaliques. Avec la création de Plastimer (Kuhlmann, Ugine, RVA) les gammes de Kuhlmann et RVA sont fusionnées. La fabrication est centrée sur l'usine de Villers-Saint-Paul vers 1972. Le fond de commerce est conservé au sein du groupe Kuhlmann jusqu'en 1978, époque à laquelle il passe sous contrôle de CdF-Chimie. La fabrication est transférée à Drocourt (Pas-de-Calais) avant de revenir à Villers-Saint-Paul plus tard lorsque l'activité repassera à la filiale de CdF-Chimie, Cray-Valley.

- CdF-Chimie

Vers 1954, H.G.D., société filiale des Charbonnages de France, entreprend la production d'anhydride phtalique (après avoir sollicité les conseils de Saint-Gobain) ainsi que celle de résines (Gédéglyps) et d'esters phtaliques (Gédéflex).

- Les sociétés d'origine étrangères

- *La Beckacite* (du groupe Reichhold) devient Reichhold-Beckacite puis Sheby, usine à Bezons.
- *Syntova* (Vianova France) usine à Vitry (Syntalkyd). La société a une capacité installée de 12.000 tonnes/an en 1969, chiffre qui englobe peut-être les fabrications de toute sa gamme de polyesters, saturés et insaturés.

Les sociétés Reichhold Beckacite, Syntova, Synres sont considérées comme très actives sur le marché.

La société Synres, d'origine hollandaise, a débuté vers 1960.

## L'évolution technique

L'évolution technique porte sur la fabrication de nouvelles résines modifiées, de résines solubles dans l'eau, de résines spéciales pour coil-coating, les huiles semi siccatives couplées avec des résines urée-formol et mélamine formol, phénol-formol (résines plus dure, plus résistantes à l'eau).

## La Production

<b>Glyptals</b> (in J.Delorme - Le commerce des matières plastiques dans le monde Amphora 1956)						
<b>Année</b>	<b>1938</b>	<b>1943</b>	<b>1947</b>	<b>1952</b>	<b>1953</b>	<b>1954</b>
<b>Production française (Tonnes)</b>	750	840	2400	7400	7700	7800

Les résines glycérophtaliques sont essentiellement utilisées dans les applications peintures. Il en découle deux conséquences sur le plan des statistiques de production:

1- Dans certains cas les chiffres ne sont pas isolés par nature chimique. Ainsi les résines glycérophtaliques peuvent être comptabilisées avec les résines solubles abiétomaléiques et abiétoformphénoliques.

2- Les chiffres des productions captives des fabricants de peinture ne sont pas connus ou tout au moins ne sont pas facilement accessibles. Pour la période 1952-1955 la production déclarée en résines solubles se situe entre 7.400 tonnes et 7.770 tonnes, tandis que la production des fabricants de peinture est estimée à 4000 tonnes annuellement.

A partir de 1961 les statistiques de la revue Plastiques Modernes et Elastomères isolent les résines alkydes et les résines abiétoformophénoliques mais l'incertitude persiste quant à la contribution variable dans le temps des auto-consommateurs. En outre, la courbe de production après 1960 n'apparaît pas dans la continuité des chiffres précédents laissant un doute sérieux sur leur contenu réel. En gros, ces réserves étant faites, la production de résines alkydes (y compris les producteurs intégrés) croît jusqu'au début des années 70 passant de 25.000 tonnes en 1961 à 62.000 tonnes en 1973. Ensuite, elle entame une décroissance lente. Les principaux producteurs sont Plastimer – PCUK, CdF-Chimie, Sheby-Unilever, Hoechst-Syntova, Synrès. Les producteurs intégrés les plus importants sont les fabricants de peinture : Valentine, Ripolin, Corona, pour un tonnage d'environ 32.000 tonnes en 1972 ;

Avec la réorganisation de l'industrie chimique les activités des sociétés françaises tombent dans l'escarcelle du pétrolier Total.

### *Polyesters insaturés*

#### **Les origines américaines : Résines et renforcement par les tissus de verre**

Après le succès des résines alkydes, les chercheurs américains se sont orientés vers l'introduction dans la molécule du polyester de sites susceptibles de participer à une copolymérisation radicalaire avec des monomères acryliques ou vinyliques. Le résultat est atteint en introduisant dans les macromolécules polyesters des groupes éthyléniques s'ouvrant sous l'action d'un agent radicalaire. Ainsi, un polyester comportant le motif maléique ou fumarique et un diol linéaire (la trifonctionnalité du glycérol n'est plus nécessaire pour assurer la ramification et la réticulation) forme une macromolécule de polymaléate d'éthylène glycol porteuse de doubles liaisons réparties (régulièrement dans ce cas) tout le long de la chaîne<sup>xxxv</sup>. Ce polymère linéaire est stable. Mais, sous l'action d'un générateur de radicaux libres la double liaison éthylénique conjuguée avec la liaison carbonyle peut s'ouvrir et, en présence de monomère vinylique, comme le styrène par exemple, participer à une réaction de copolymérisation. La conséquence de la propagation en chaîne qui s'ensuivra est la formation de chaînons polystyrène comprenant des groupes maléiques entre les chaînes polyesters. La source de radicaux peut provenir de la décomposition d'un peroxyde comme le peroxyde de benzoyle; elle est facilitée par l'ajout d'additifs comme les sels organiques de cobalt.

Ce pontage est aisément réalisé avec divers monomères vinyliques et acryliques comme l'acétate de vinyle, le méthacrylate de méthyle, le styrène et les esters allyliques. Les chaînes polyesters sont alors liées entre elles, entre deux groupes maléiques, par des enchaînements correspondants. La copolymérisation peut être rapide même à température ambiante. Elle conduit dans le cas du système maléate de glycol/styrène à une résine dure, transparente, exploitable dans l'industrie des vernis.

L'intérêt pratique de ce système tient en particulier à plusieurs points:

- La solution de polyester dans le monomère présente une faible viscosité. Elle peut être suffisamment fluide pour imprégner facilement des étoffes, des tissus, des substances poreuses.
- La polymérisation est déclenchée par la décomposition d'un amorceur radicalaire en solution. Ce système amorceur peut fonctionner à la température ambiante ou à une température relativement basse: sa décomposition est parfaitement maîtrisable. De toute façon, la polymérisation ne nécessite ni les températures ni les pressions élevées que requiert, par exemple, la condensation des résines phénoliques.
- Le moulage n'exige pas des pressions importantes.
- Le chimiste dispose de nombreux moyens pour modifier les propriétés de la matière polymérisée. Le polyester insaturé le plus simple est le maléate d'éthylène glycol Sa copolymérisation avec le styrolène conduit à un réseau très dense et, corrélativement à une résine très fragile. Pour réduire cette fragilité, il faut diminuer la densité du réseau de double-liaisons par l'introduction d'un diol à longue chaîne ou/et l'incorporation de diacides saturés aromatiques ou/et de diacides à longue chaîne paraffiniques. L'anhydride phtalique est une bonne solution

Le modèle chimique de base développé industriellement est celui des maléophtalates de diol (glycol, diéthylène glycol)<sup>29</sup>. Il est déclinable en différentes formules. L'intérêt commercial de ces résines maléiques repose sur la rapidité de la réaction de réticulation et la capacité d'obtenir des masses transparentes, incolores

Les applications de la résine pure sont limitées, à l'origine, à celles de vernis pour bois, l'enrobage, la fabrication de petites pièces comme les boutons. Mais c'est dans l'industrie des stratifiés verre-résine que les polyesters insaturés vont trouver leur développement le plus important.

#### *Stratifiés et renforcement par les tissus de verre*

Baekeland avait découvert l'intérêt d'incorporer aux résines phénoliques des charges comme la sciure de bois ou certains produits minéraux, à des taux élevés, pour améliorer les propriétés mécaniques de la résine polymérisée. Ces poudres à mouler constituent un matériau nouveau. L'intérêt de ces résines chargées se retrouve avec les résines aminoplastes.

On sait faire des stratifiés par empilements de feuilles de papier ou de tissus imprégnés de résines formophénoliques suivi de polymérisation sous forte pression à température supérieure à 100°C. Les panneaux peuvent être découpés et usinés: ce matériau présente une résistance diélectrique élevée. Les plaques peuvent être utilisées comme produit de décoration. La couche extérieure est constituée par une feuille de papier imprégnée de résines colorées; elle est protégée par une résine translucide du type urée-formol ou mélamine formol. Ces stratifiés techniques ou décoratifs se développent avec beaucoup de succès aux Etats-Unis et s'étendent aux pièces de structure. Ford réalise dans les années 1930 un prototype de carrosserie automobile en résine phénolique "armée" d'une toile de coton. Mais il s'agit là d'expérimentation sans lendemain.

Les choses changent et progressent grâce à la conjonction d'une technique et d'une découverte chimique, sensiblement à la même époque:

- En 1935, la fabrication industrielle de fibre de verre est mise au point et brevetée aux Etats-Unis par la Owens Corning Fiberglass Company. Il s'agit de fibre de verre continue ou coupée que l'on destine principalement à l'isolation. Mais il s'avère que ces tissus ou ces mats de verre constituent d'excellents renforçants pour certaines matières thermoplastiques. L'intérêt tient au fait qu'il est possible d'obtenir des fils très fins, de l'ordre de quelques microns. Or, il est connu que la résistance unitaire en traction d'un matériau, croît lorsque le diamètre diminue *"et dans des proportions qui deviennent considérables pour les petits diamètres: la loi est asymptotique. Ainsi le verre à vitre résiste à 3 kg/mm<sup>2</sup> en traction, un fil de 20μ à 80 kg/mm<sup>2</sup>, de 7μ à 170 kg/mm<sup>2</sup> et de 5μ à 240 kg/mm<sup>2</sup>"*<sup>xxxvi</sup>.

- Vers 1933/1937, toujours aux Etats-Unis, Ellis imagine d'utiliser les fibres de verre comme renforçant de résines polyesters insaturés. Les brevets de la Société Ellis-Foster sont déposés en 1937. Le premier composite obtenu (1938) par imprégnation de tissus de verre avec des résines maléophtaliques en solution dans un monomère, c'est à dire sans opération mécanique préjudiciable à l'intégrité des fibres, puis polymérisation, suscitent un grand intérêt. Dès 1942, les premières résines polyesters insaturés (allyliques, à partir de carbonate d'allyle et d'éthylène glycol) pour imprégnation de tissus de verre, sont commercialisées par Pittsburgh Plate Company sous les références CR39.

Le développement des polyesters insaturés va être fortement dynamisé par les actions de recherches financées par l'armée américaine, en particulier l'aviation et la marine, durant la guerre, pour développer ces matériaux composites qui allient légèreté, excellentes propriétés mécaniques et mise en œuvre souple. Jusqu'en 1946 les composites verre-polyesters sont exclusivement employés

<sup>29</sup> Par contre les résines abiétomaléiques, solubles, ont trouvé une application dans les peintures

aux Etats Unis dans l'aéronautique. Le début dans l'industrie civile date de 1948. La production passe de 2 millions de livres à 7 en 1950 et à 19 en 1952<sup>30</sup>.

### La situation en France

Rappelons que la volonté de la Direction de la Compagnie de Saint-Gobain, vers 1937, était de s'engager dans la chimie des matières plastiques et dans la chimie organique. Pour les matières plastiques, il est décidé, à la suite de voyages en Allemagne et aux Etats-Unis, de se lancer seul dans l'étude du polychlorure de vinyle, faute de pouvoir acquérir une licence. Pour les produits chimiques organiques, après avoir écarté le phénol "*car l'industrie française peut satisfaire à tous les besoins du pays*", deux contrats sont signés avec la société d'engineering américaine Weiss et Downs, respectivement les 23 mars 1938 et 15 août 1939, pour l'installation d'une production d'anhydride phtalique et d'anhydride maléique. Une unité phtalique de 50 tonnes/mois débute à Chauny en 1940-1941, par oxydation du naphthalène. L'unité maléique, basée sur l'oxydation du benzène ne démarrera qu'en 1945, faute de disposer des autorisations allemandes nécessaires pour utiliser du benzène. Avec l'atelier d'anhydride phtalique, on se pose en concurrent des Etablissements Kuhlmann.

Le choix de ces deux produits chimiques était légitimé par le développement des résines glycérophthaliques, à cette époque, aux Etats-Unis, et celui, espéré, des esters phtaliques comme plastifiants dans l'industrie du polychlorure de vinyle. Effectivement, la production annuelle d'anhydride phtalique ex-naphthalène progressera : elle atteint 6.000 tonnes environ en 1954<sup>31</sup>. Elle est complétée par celle de l'anhydride maléique ex-benzène, la même année, avec la mise en route d'une capacité de 1.000 tonne/an.

- Compagnie de Saint-Gobain: les alkydes et la fibre de verre

Saint-Gobain est fondamentalement une société verrière, de notoriété mondiale. Elle est concernée par le verre sous toutes ses formes. La première usine de production de fibre de verre française a été installée par la société "La Soie de Verre", à Soissons, en 1929 (Elle sera détruite par les bombardements en 1940). Elle est rachetée par Saint-Gobain en 1933. La soie de verre intéresse le Directeur des Glaceries, Gentil, qui fortuitement en a découvert un échantillon en 1930. Gentil prévoit un avenir important de la fibre de verre dans l'isolation. Il fait acheter par la société tous les brevets déposés dans le monde sur le procédé Hager<sup>32</sup>. Aux Etats-Unis, Owens-Illinois travaille activement la question. Des contacts pris entre les deux sociétés résultent un accord pour un échange général et gratuit de leurs techniques personnelles. Parallèlement Saint-Gobain entreprend la production de tissus de verre pour l'isolation et le renforcement, dans la modeste usine de la Société des Textiles Nouveaux de Rantigny (Oise). Elle y installe le procédé d'Owens-Illinois en 1936, après la mission de Gentil, avec l'aide des techniciens de la société américaine. La production de fil textile y subsistera jusqu'en 1950, date de démarrage de l'usine de la Société du Verre Textile, filiale de Saint-Gobain et du

<sup>30</sup> L'intérêt du renforcement d'une matrice polymère plus particulièrement par les fibres de verre est général. Sous réserve de respecter les conditions de mise en œuvre, c'est à dire une pression limite de moulage de 70kg/cm<sup>2</sup>, il se vérifie pour toutes les résines. Et en particulier pour les polymères techniques pour exalter leurs propriétés thermomécaniques (phénoplastes, aminoplastes, époxy, vinylesters, polyuréthanes, silicones, polyimides). C'est un nouveau et vaste espace de développement de matériau composite à haute, voire très haute performance, pour la fabrication d'éléments de structure pour l'avionique, les industries spatiales et pour l'industrie électroniques. L'intérêt du renforcement d'une matrice polymère plus particulièrement par les fibres de verre est général. Sous réserve de respecter les conditions de mise en œuvre, c'est à dire une pression limite de moulage de 70kg/cm<sup>2</sup>, il se vérifie pour toutes les résines. Et en particulier pour les polymères techniques pour exalter leurs propriétés thermomécaniques (phénoplastes, aminoplastes, époxy, vinylesters, polyuréthanes, silicones, polyimides). C'est un nouveau et vaste espace de développement de matériau composite à haute, voire très haute performance, pour la fabrication d'éléments de structure pour l'avionique, les industries spatiales et pour l'industrie électroniques

<sup>31</sup> Dix ans plus tard on en produira 2.500 tonnes/mois, à Chauny avec 5 unités, à partir de l'orthoxylène

<sup>32</sup> Par centrifugation d'un filet de verre fondu au contact d'un disque tournant à grande vitesse

Comptoir des Textiles Artificiels, à Chambéry<sup>33</sup>. Au fil des années, la société française apporte de grands progrès techniques.

Saint-Gobain possède la maîtrise de l'industrie de la filature du verre justement à l'époque où la société a décidé d'investir dans la production de matières plastiques, en l'occurrence le polychlorure de vinyle comme première ambition. C'est une coïncidence. Et il n'est donc pas étonnant que, dès 1936, la Compagnie de Saint-Gobain<sup>34</sup> dépose un brevet sur des systèmes fibres de verre/liant polymère. Par la suite, elle déposera d'autres brevets sur ces systèmes composites où la fibre de verre joue le rôle de renforçant: il s'agit essentiellement de renforcement de matrice de polymères thermoplastiques. Pour ce qui concerne la France, des brevets sont également déposés par d'autres sociétés; ce sont des applicateurs comme la Compagnie Générale de l'Electricité, la société Le Vitrex, les Etablissements Genin, Pont-à-Mousson, Renault, la Société Générale de Construction Aéronautique du Sud-Est.

En 1938-1937, la Société M.I.O.M. (Manufacture d'Isolants et Objets Moulés), fabrique des pales d'hélices en résines phénoliques renforcées par la fibre de verre. Le brevet a été déposé par la C.G.E.<sup>35</sup>. C'est une première qui reste sans lendemain. La même société M.I.O.M.<sup>36</sup> réussit à réaliser la première canne à pêche en matière plastique armée de fibre de verre<sup>37</sup>.

Mais, si le renfort est essentiellement constitué par de la fibre de verre et la matrice par une matière polymère, celle-ci est principalement représentée par des polymères thermoplastiques, parfois thermodurcissables (phénolique comme M.I.O.M.) ; mais il n'est jamais fait mention, comme liant, de systèmes résines polyesters insaturées /styrène.

La Société Française Nobel est également active; elle s'intéresse aux produits obtenus par imprégnation de fils et tissus de verre avec une solution de polymère vinylique. Des brevets sont déposés avec Pierre Cor<sup>38</sup> Ils se réfèrent aux travaux menés par la Société Nationale de Constructions Aéronautique du Sud-Est<sup>39</sup> et sur les matériaux plastiques à haute résistance<sup>40</sup>. Ces systèmes composites visent à la production de pièces légères de structure, susceptibles d'être utilisées comme éléments de fuselage pour l'aéronautique. Les liants polymères sont l'alcool polyvinylique, éventuellement traités pour limiter la sensibilité à l'eau, ou des produits de natures différentes, depuis le polyacétate de vinyle jusqu'aux résines formoliques (urée et phénol).

En 1949, un accord est signé entre la Société Française Nobel et la Compagnie de Saint-Gobain. Une société est fondée sous forme d'une filiale paritaire "Le Complexe Verre-Résine". L'objet ne nous est pas connu avec exactitude. Elle cherche à développer des armatures en verre constituées par des fils parallèles (les surfaces utilisées aux Etats-Unis sont des tissus et des mats). Les premières réalisations commencent en 1938. La guerre interrompt les études qui sont reprises seulement en 1950. Elles portent sur des matériaux thermoplastiques et sur des résines polyesters. Après quelques espoirs et un maigre exercice bénéficiaire (1952), la situation se dégrade. Les activités sont regroupées dans

<sup>33</sup> Le verre textile est un fil continu composé de fils extrêmement fin, de 5 à 7 microns. Le verre fondu provenant de billes passe dans une filière en métal précieux; le fil est étiré à grande vitesse et bobiné. Les filaments sont réunis étirés et bobinés, c'est la Sillionne. Le fil peut être coupé et rassemblé en mèche, c'est la verrane.

<sup>34</sup> BF 817.108 du 12 novembre 1936. Produit industriel composé de fibre de verre et d'un liant isolant (gomme laque, latex, résines artificielles comme la bakélite.

<sup>35</sup> BF 1.014.462, 2 février 1939

<sup>36</sup> La société M.I.O.M. a été fondée par la Compagnie Générale d'Electricité (CGE) pour fabriquer pour son compte, mais également pour des tiers, les éléments en résines thermodurcissables (surtout formophénoliques) nécessaires à ses activités dans le domaine de l'électrotechnique. Il n'est donc pas étonnant que les brevets aient été déposés par la C.G.E. Une autre société dont les activités dans l'électrotechnique sont importantes, Als-Thom a choisi une organisation intégrée, avec la création d'un département spécialement consacré à la production et au moulage des résines formophénoliques.

<sup>37</sup> BF 855731 du 2 février 1939 de la CGE

<sup>38</sup> BF 999.205, 30 novembre 1945, BF 1.004.428 du 21 avril 1947

<sup>39</sup> BF 866.152; 7 mars 1940

<sup>40</sup> BF 972.818, 5 mai 1941; BF 977.762, 2 novembre 1942



l'usine Nobel du Vert-Galant; le capital est réduit; Saint-Gobain (qui étudie les stratifiés verre-polyesters insaturés dans ses laboratoires) s'en retire et cède ses parts. Fin 1955, la société Le Complexe Verre Résine n'a plus d'activité industrielle. Mais, à cette époque, la Société Française Nobel est (depuis quand ?) productrice de résines polyesters insaturés. Elle le restera encore quelques années jusque fin 1959, à des niveaux toutefois extrêmement faibles (83 tonnes en 1956, soit moins de 8% de la production nationale, à 29 tonnes en 1959). Mais la société a eu quand même le temps de fabriquer, outre divers objets (casque, radome), un prototype de bateau pour 8 hommes, "*la plus grande pièce fabriquée en Europe continentale*" à cette époque<sup>xxxvii</sup>.

#### • Le développement des polyesters insaturés après 1945

Pendant la guerre, les Etats-Unis ont pris une avance technique considérable sur l'Europe. Les sociétés américaines American Cyanamid, Pittsburg Glas Company, General Electric Company, Marco, ont déposé de nombreux brevets. On fabrique des coques de bateaux, des éléments de carrosserie automobile, des pièces pour l'aviation en résines polyesters insaturés<sup>xxxviii</sup>. En 1954, alors que les premiers ateliers français commencent à produire de petites quantités de résines, Ford présente et entreprend la production d'une automobile, la Corvette, dont la carrosserie est entièrement en résine polyester armée de fibres de verre.

#### *Généralités sur la chimie des polyesters insaturés*

Dans le cas le plus simple, l'anhydride maléique est copolycondensé avec l'anhydride phtalique et l'éthylène ou le propylène glycol. Mais d'autres diacides et diols peuvent être utilisés. Les propriétés de la résine finale sont fonction de la nature des composants, de leur proportion, des conditions d'estérification. L'acide orthophtalique apporte une plus grande sensibilité à la vapeur d'eau; les résines à l'acide isophtalique résistent mieux aux rayonnements ultraviolets et aux agents chimiques.

La résine est livrée au client-transformateur en solution dans le monomère, le plus fréquemment le styrène; le rapport pondéral styrène/polyester est un paramètre de synthèse supplémentaire. La polymérisation a lieu chez le transformateur; elle est déclenchée par addition, au moment opportun d'un générateur de radicaux libres. La réaction a lieu normalement à température peu élevée voire à température ambiante.

##### *. Les diols.*

Les diols les plus couramment utilisés sont l'éthylène glycol et surtout le propylène glycol (ou les précurseurs oxyde de propylène ou oxyde d'éthylène). Mais d'autres diols apportent des propriétés particulières, spécifiques:

- Le dipropylène glycol et le diéthylène glycol apportent de la souplesse,
- Le diphénylolpropane (bisphénol A) oxyéthyléné ou oxypropylé apporte des propriétés d'anticorrosion.
- Les diphénylolpropane chloré ou bromé, le dibromopropane diol, apportent la résistance au feu.
- On fait appel aussi au néopentyl glycol, au butane diol, mais également à des triols (triméthylol propane, pentaérythritol).

##### *. Les diacides*

A côté des anhydrides phtalique, maléique, des diacides isophtalique, adipique, certains dérivés halogénés sont préconisées dans les formules inextinguibles (anhydride tétrabromophtalique, tétrachlorophtalique, acide hexachloro endométhylène tétrahydrophthalique (acide HET))

##### *. L'estérification*

C'est une réaction classique. La condensation a lieu à chaud, entre 150°C et 200°C. Elle est catalysée par des acides, des sels comme le chlorure de zinc. La réaction peut être conduite à basse température en éliminant l'eau par entraînement azéotropique avec le xylène ou le butanol, ou par



passage d'un gaz inerte qui réduit l'oxydation donc améliore la coloration de la résine. Plus tard, certaines sociétés remplaceront l'éthylèneglycol par l'oxyde d'éthylène.

*. Le monomère réticulant*

Si le styrène est le plus couramment utilisé, il peut être remplacé par le méthacrylate de méthyle, l'acétate de vinyle (pour des résines destinées à être au contact du polystyrène expansé), des dérivés allyliques.

*. L'amorceur*

C'est un peroxyde (de cétone, d'esters, d'hydrocarbure) associé à un accélérateur (amine tertiaire, sels de cobalt). La gestion du système peroxyde/amorceur permet de contrôler et d'optimiser le déroulement de la réaction.

Au début, les applications les plus courantes des résines polyesters insaturés sont les incrustations d'objets, la fabrication de boutons, les vernis pour bois. Mais, les plus importantes s'appuient sur une qualité fondamentale des résines polyesters: leur pouvoir liant, exploité dans les mastics, les bétons et marbres synthétiques. Cependant, celle qui prendra l'ampleur la plus grande est la fabrication des stratifiés renforcés verre. Dans sa définition la plus élémentaire, le processus de fabrication est théoriquement très simple. Le tissu de verre est déposé dans un moule ayant la forme souhaitée dont il épouse les parois. Puis il est imprégné avec la résine catalysée. La polymérisation une fois terminée, la pièce est extraite du moule. Cette technique est très artisanale: elle permet la confection d'objets à façon, voire de pièce unique, à la forme complexe.

Le renforcement par le verre introduit de nouveaux paramètres tels que la nature du verre (toutes les qualités de verre ne se prêtent pas au renforcement), sa présentation physique.<sup>41</sup> Les conditions d'application relèvent, à l'origine, de l'artisanat, un handicap certain pour à une production industrielle de masse. Aussi voit-on se développer assez rapidement des techniques spécifiques, très élaborées, plus adaptées à des productions en séries. Ce sont: le moulage par projection simultanée de la résine catalysée et du verre coupé, l'injection sous presse, l'enroulement filamentaire, le moulage par centrifugation, le moulage en continu, la pultrusion. Avec la technique B.M.C (Bulk Molding Compound, pâte chargée prête à l'emploi), et surtout les renforts préimprégnés S.M.C. (Sheet Molding Compound), c'est à dire composition de verre, résine catalysée, additifs divers, présentée au transformateur sous forme de feuilles enroulées) on peut accéder à des cadences de fabrication plus industrielles. Ainsi, pour ce qui concerne les préimprégnés, un mélange résine, roving coupé et additifs, est déposé entre deux films de polyéthylène. Après une série d'opération permettant d'assurer l'imprégnation du roving et le mûrissement de la pâte, le produit est prêt à être moulé: la pellicule de polyéthylène est enlevée. Les feuilles de S.M.C. sont empilées, embouties puis chauffées pour assurer la polymérisation.

*Les propriétés*

Les composites présentent une excellente résistance mécanique pour un faible poids. A résistance égale, ils sont plus légers que l'aluminium ; à poids égal plus résistants que l'acier. Ce sont d'excellents isolants électriques. Ils sont insensibles à la corrosion et à la plupart des agents chimiques.

L'aspect de la surface des objets moulés est généralement affecté par les fibres de verre qui affleurent. Pour protéger la surface et éviter ces défauts qui se manifestent immédiatement ou au cours du vieillissement, une couche d'un vernis constitué par une résine polyester est déposée en surface.

<sup>41</sup> On distingue: la silionne: fibres continues de 4 à 10 microns; le roving: réunion de fibres silionne sans torsion; la verranne: fibres coupées réunies en mèches tordues ou non tordues; le mat: feutre composé de fibres coupées; produits tissés).

C'est le gelcoat, solution diluée de résine polyester<sup>42</sup> contenant aussi des additifs: agent mouillant, agent thixotrope, colorant etc...

### *La production*

La production commerciale débute réellement en 1953

Dès 1955, la répartition des pièces fabriquées en polyesters armé, en France, s'analyse en<sup>43</sup>:

- Tôles ondulées	810 tonnes
- Outillage et pièces pour automobile	200 tonnes
- Industrie électrique	400 tonnes
- Aviation	50 tonnes
- Canes à pêche	40 tonnes
- Casques de protection	40 tonnes
- Bateaux, mobilier, récipients, panneaux décoratifs, etc.	105 tonnes
- Divers	190 tonnes
Total (polyester armé de fibres de verre)	1.835 tonnes

Au cours des décades suivantes, les stratifiés verre-polyesters insaturés vont s'installer dans le paysage industriel et rivaliser avec les matériaux traditionnels en faisant appel à des techniques modernes de fabrication. Ils sont utilisés dans la construction navale, le transport (équipement automobile, carrosserie), la fabrication de citernes, les industries du bâtiment, etc...

La production croît assez régulièrement jusqu'en 1973, c'est à dire jusqu'à la première crise pétrolière. Elle se maintient ensuite approximativement avec des hauts et des bas (jusqu'à la fin des années 80. (Voir tableau Annexe 3).

### *Les sociétés productrices de résines*

Si Convert semble être le premier producteur en date (peut être accompagné de la Beckacite), il est suivi probablement par La Société Française Nobel et par les Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais. Mais on manque cruellement de données chiffrées. Les autres sociétés françaises les plus importantes démarrent toutes vers 1955: la Compagnie de Saint-Gobain (1955), les Etablissements Kuhlmann/FMC (1955), R.V.A. (1955), la S.U.C.R.P. (1956). Elles sont accompagnées par des sociétés plus modestes: les Usines de Melle (1957), la Société Petitcollin (1956). Pechiney interviendra plus tardivement à partir de 1959.

Les sociétés étrangères sont également actives. La Beckacite<sup>44</sup> se situe dans le peloton de tête. C'est, en 1955, un producteur important, peut être le plus important. Plus tard, on trouve Synrés, à partir de 1960. Sheby rassemblera les activités polyesters du groupe Reichhold y compris la Beckacite.

<sup>42</sup> Les résines au néopentylglycol sont particulièrement préconisées en raison de leur bonne tenue aux intempéries),

<sup>43</sup> Ind.Plast.Mod. 4 1956

<sup>44</sup> Vers 1925, Carl Reichhold, en Allemagne, étudie l'utilisation des résines phénoliques solubles dans les huiles comme base de vernis à séchage rapide. Son fils, Henry Helmuth Reichhold, a quitté l'Allemagne après des études de chimie à Berlin et en Autriche pour émigrer aux Etats-Unis. Dans un premier temps il travaille dans le domaine des peintures pour carrosseries automobiles chez Ford, à Détroit. En Allemagne, la société de son père met au point une résine phénolique modifiée, soluble dans les huiles dont le séchage ne demande que quelques heures contre plusieurs jours pour les vernis de l'époque. Henry Helmuth Reichhold importe cette résine et la revend sous le nom de Beckacite (du nom de la société de son père, Beck, Koller et Cie), en particulier à Ford. Grâce à Reichhold, Ford augmente sa productivité et peut proposer, à partir de 1926, des voitures aux teintes plus variées que le noir réglementaire utilisé jusqu'alors.

En 1957, Uzac et Laporte dénombrent 12 producteurs dont un (Nitrac, marque Nitro) a disparu l'année suivante. En 1958, d'après le service technico-commercial de Rhône-Poulenc il y a 13 producteurs en France auxquels il faut ajouter 3 importateurs. C'est trop ! Mais il faut bien voir que la synthèse des polyesters est une opération chimique classique, qui ne nécessite pas une technologie particulière et qui, de plus, n'est pas nouvelle. Elle est dans le droit fil des synthèses de résines glycérophthaliques que l'industrie, notamment celle des peintures et vernis, maîtrise depuis deux décades.

L'industrie des stratifiés est également aidée par l'importance du nombre de tisseurs de verre nationaux.

❖ *La première production commerciale française: les Etablissements Convert*

Comme les autres nitreurs, Convert fabrique et vend des collodions destinés à la confection de vernis et de peintures. A l'origine<sup>45</sup>, c'étaient donc des collodions nitrocellulosiques. Très logiquement, la Société "suit" ses clients sur le plan technique. Elle s'engage (1936) dans la fabrication des résines glycérophthaliques (Naxols) qui sont, dans les années 1930, les produits qui se développent pour la fabrication des peintures en remplaçant les composants nitrocellulosiques. Elle fabrique également des résines glycéromaléiques (Naxorèses). Dans une même continuité, à la fois technique et commerciale, les Etablissements Convert mettent sur le marché, les premiers, en France avec la Beckacite, sous la marque Sterpon., les résines de polyesters insaturés, en 1951, sans faire appel à aucun concours extérieur. Ils compléteront plus tard leur carte commerciale par les gel-coats en 1963<sup>xxxix</sup>. L'usine est située au Grand Moulin, à Oyonnax.

La logique industrielle suivie par Convert se retrouve, parfois décalée dans le temps chez La Beckacite, Kuhlmann/CFMC, Nobel, R.V.A., Syntova.

C'est surtout à partir de 1953-1954 que fleurissent les producteurs de résines maléophthaliques au sein d'une profession qui apparaît particulièrement éclatées. Ces dates correspondent à l'ouverture des frontières mais aussi à la maturité de l'industrie des fibres de verre qui, maintenant dispose des moyens de production suffisant pour alimenter le marché français.

❖ *Saint-Gobain (Stratyl)*

En 1936, la Direction de la Compagnie de Saint-Gobain s'inquiète de l'absence du groupe dans la chimie organique particulièrement dans celle des polymères. Une mission est envoyée aux Etats-Unis avec Guyard, ancien directeur de l'usine de Saint-Fons accompagnant Gentil<sup>46</sup>. Dans la perspective de la création par Saint-Gobain d'une industrie des matières plastiques, la Direction de la société avait envisagé après ses premiers contacts avec l'industrie américaine, après 1944, d'acquérir une licence de la Société Pittsburg Plate Glass Company pour ses résines C38 et C39. Ces projets ne se réalisent pas.

Pendant la période de guerre le laboratoire Central de Saint-Gobain étudie la photopolymérisation de résines polyesters. On travaille sur le maléate de pentaérythritol qui donne des

---

Henry Helmuth Reichhold quitte Ford, s'installe à son compte, achète la société Synthe Copal de Buffalo, en 1929, et entre ainsi dans le métier des producteurs de gommes esters. En 1934, la société entreprend la production de résines alkydes et, en 1937, celle de résines urée-formol. En 1938, la société prend le nom de Reichhold Chemicals Inc (depuis 1928, elle s'appelait Beck, Koller et Company, US).

Au fil des années la société américaine développe des activités de chimistes (phénol, anhydride maléique), de production de résines, de phénoplastes, de gel-coat, de plastiques renforcés, de latex spéciaux, par acquisition de licences ou absorption. La Reichhold Chemie AG allemande passe sous le contrôle de la société américaine en 1959. Après quelques péripéties et un recentrage de ses activités la société américaine devient Reichhold Inc en 2005 (<http://www.answers.com/topic/reichhold-chemicals-inc?cat=biz-fin>)

<sup>45</sup> Voir chapitre "nitrocellulose" Sociétés de celluloid"

<sup>46</sup> Voir Compagnie de Saint-Gobain

verres plus durs que le poly méthacrylate mais encore un peu teintés<sup>xiv</sup>. A la fin des années 40 on trouve Saint-Gobain lié avec la Société Française Nobel dans "Le Complexe Verre Résines", société consacrée aux stratifiés mais dont on ignore l'activité avec précision. L'affaire capote vers 1953, peut-être parce que Saint-Gobain a d'autres projets. Dès 1952, en effet, la société a engagé des recherches personnelles dans ses laboratoires parisiens pour la mise au point de résines maléophtaliques<sup>47</sup>. A partir de cette époque elle dépose des brevets sur la fabrication des polyesters (BF 988.856 - 3 septembre 1951; BF 1.074.176 -12 février 1953; BF 1.107.741 - 28 juin 1954; BF 1.133.018 - 6 février 1955) et leur renforcement (BF 1.018.588 - 25 mai 1950).

La fabrication de résines maléophtaliques apparaît dans une bonne logique industrielle puisque Saint-Gobain est producteur d'anhydride phtalique et maléique et que les développements américains laissent espérer un avenir intéressant à la fibre de verre<sup>48</sup>. Par contre, il faut se procurer le glycol (à son concurrent Kuhlmann) et le styrolène (à un autre concurrent, les Houillères du Nord où à l'industrie allemande). Malgré les résultats satisfaisants obtenus au laboratoire, on préfère acquérir un procédé étranger. Un accord de commercialisation est tout d'abord signé avec la société American Cyanamid, en 1951, suivi par un accord de licence d'exploitation en 1952. Dès cette époque sont commercialisées les résines Laminac importées (1 tonne/mois en 1953), tandis que l'installation d'un atelier de polycondensation est en cours dans l'usine de Chauny où se fabriquent anhydride phtalique et maléique. L'atelier est opérationnel en mars 1954: les produits sont commercialisés sous la marque Stratyl. La gamme comporte six qualités (tôle ondulée, mat au contact, résine à base de pentaérythritol).

Le marché monte rapidement en puissance. Investissements et ventes croissent à bonne allure. On prend rapidement une place honorable sur le marché puisque, en 1958, de l'ordre de 1.300 tonnes sont vendues, pour un marché français estimé à 7.200 tonnes/an, chiffre d'ailleurs très inférieur à celui de la capacité nationale estimée à 12.000 tonnes. Deux ans plus tard plus de 3.000 tonnes seront commercialisées.

Saint-Gobain prend position en aval en s'associant avec la Société Vitrex, en mai 1957. La nouvelle société, SGV, (Saint-Gobain Vitrex) a pour objet "*la fabrication de tôles planes ou ondulées à base de résines et renforcées par la fibre de verre*", usine à Maronne. En 1970, SGV est absorbé par la société Everitube.

#### ❖ *Pechiney (Estals)*

La société débute en 1959 une production de résines à Ribécourt (Oise), site où elle fabrique du polystyrène. La justification industrielle est assez limitée: elle s'appuie sur la disposition des diols de la société filiale Naphtachimie (Lavéra). Deux ans plus tard, Pechiney et Saint-Gobain réunissent leurs actifs chimiques dans une filiale Produits Chimiques Pechiney-Saint-Gobain. La disproportion entre les productions de Ribécourt et de celles de Chauny a pour conséquence la disparition de la fabrication de Ribécourt au profit de l'usine Saint-Gobain de Chauny.

#### ❖ *Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Rhodesters)*

Société chimique par excellence, la S.U.C.R.P. est familiarisée avec les procédés d'estérification. Le laboratoire de Saint Fons étudie la synthèse de polyesters insaturés dès la fin de l'année 1950. Une formule (propylène glycol-anhydride phtalique-acide fumarique en solution dans 30 % de styrène) est proposée et expérimentée chez plusieurs clients potentiels (Alstom, Delle). Mais la mise au point d'une formule maléophtalique attendra encore quelques mois (1953-1954). La production industrielle démarre en février 1955. On est conscient que la nouvelle résine n'a pas de qualités exceptionnelles

<sup>47</sup> Des recherches auraient déjà été menées sur la photopolymérisation d'esters insaturés par rayonnement ultraviolet avant et durant le début des années 1940. Elles n'ont pas abouti.

<sup>48</sup> C'est l'époque où la General Motors et la Molding Fiber Glass Product s'active dans le programme ambitieux de produire industriellement une voiture à carrosserie en résines polyester: ce sera la Chevrolet Corvette

face aux produits concurrents, ce qui incite la Direction à orienter ses recherches vers des qualités spéciales.

La société proposera progressivement quatre séries de résines se distinguant par la nature du monomère diluant : styrène, phtalate d'allyle et leurs mélange, acétate de vinyle, et diverses formules avec acide isophtalique, bisphénol A, acide HET.

#### ❖ *Melle-Bezons*

En février 1956, le Consortium des Produits Chimiques de Synthèse (Usine à Bezons) dépose son bilan. L'année suivante, pour assurer la gestion de l'actif, Pechiney et Saint-Gobain conviennent de constituer une nouvelle société, la Société des Produits Chimiques de Bezons, les participations étant à hauteur de 40% pour Saint-Gobain et 60% pour Pechiney. Les deux sociétés tiennent en effet à garder le contrôle d'une société qui produit 50% des plastifiants consommés en France et 33% des compounds vinyliques<sup>49</sup>.

Au cours des années suivantes, les Usines de Melle et la société de Bezons fusionnent. Issue de l'industrie agricole (sucrierie), les Usines de Melle (ancienne Distillerie des Deux Sèvres) possèdent une compétence reconnue dans les procédés de chimie organique (estérification, distillation). En 1956 la Société Melle-Bezons débute une production de résines polyesters insaturés, à Melle (Acrest).

#### ❖ *Petitcollin-Monville*

L'histoire de Petitcollin trouve ses origines dans l'industrie du celluloïd. Après des vicissitudes diverses, la Compagnie des Plastiques Petitcollin issue en 1957 de la Compagnie du Celluloïd-Petitcollin-Monville est divisée en deux entités industrielles Petitcollin Plastiques (fabrication d'objets en matières plastiques notamment la fabrication de poupées) et Petitcollin-Monville chargée de l'exploitation de l'Usine de Montville (acétate de cellulose) dont Rhône-Poulenc prendra le contrôle. C'est à Monville qu'est installée une unité de production de résines polyesters insaturés (Stérolithe puis Rhodester)<sup>50</sup>.

#### ❖ *Résines et Dispersions: REDIS (Stratyl)*

Le 24 mars 1967, un protocole d'intention est signé entre Pechiney-Saint-Gobain et la S.U.C.R.P. en vue de constituer une nouvelle société regroupant les activités de ces deux groupes dans les domaines des émulsions vinyliques et des résines polyesters. Concernant les activités polyesters, il stipule que pour les polyesters non saturés à base de diacides saturés et non saturés et de dialcools sont concernées:

- pour Pechiney-Saint-Gobain, l'usine de Chauny (Stratyl, Stratyrex) et la société Melle-Bezons (Acrest), dont Pechiney – Saint-Gobain possède 56% du capital.
- pour la S.U.C.R.P. l'usine de Saint-Fons (Rhodester) et l'atelier de la société Petitcollin-Monville (Stérolithe puis Rhodester).

Quelques années plus tard, la société Redis est complètement intégrée dans le groupe Rhône-Poulenc. Les cartes commerciales sont évidemment fusionnées. Elle comporte une vingtaine de références sous la marque Stratyl: résines standard, résines souples, résines isophtaliques (bonne tenue à l'eau et aux produits pétroliers), résines à l'acide tétrahydrophthalique, à l'acide HET (comportement au feu amélioré), résines pour inclusions et usages décoratifs, résines pour préimprégnés, résines pour vernis. Le pré imprégné lui-même est fabriqué et vendu sous la marque Stratyrex.

<sup>49</sup> La société de Bezons est cliente de Saint-Gobain pour l'anhydride phtalique et concurrente de la Société Dior, filiale de saint-Gobain, fabricant des plastifiants

<sup>50</sup> Voir Sociétés de Celluloïd "Petitcollin"



En 1969, la capacité de production de Redis est de 15.000 tonnes/an. La production française est alors de 51.000 tonnes et la croissance annuelle de l'ordre de 15%. On considère que les principaux concurrents sont CdF-Chimie et Routtand.

❖ *Résines et Vernis Artificiels, R.V.A. (Ervapon, Ervamix)*

La société R.V.A. du groupe Gillet était destinée, à l'origine, à la fabrication de matières de base pour vernis. Après les résines formophénoliques modifiées, elle s'est donc intéressée aux autres résines apparues sur le marché. Sous la marque Aftalate, elle fabrique des résines glyptals et les produits dérivés, résines oléoglycérophtaliques et abiétoglycérophtaliques. Elle fabrique également des résines abiétomaléiques (Alresat).

Forte de son expérience dans l'estérification (elle produit également des plastifiants phtalate), sans l'appui d'aucune licence, la société lyonnaise s'engage dans la production de résines maléophtaliques en 1955.

En 1967, l'outil de production (usine de Vaise) est constitué par trois réacteurs de 5 m<sup>3</sup>, chauffés extérieurement (température maximum 230°C). Chaque réacteur est équipé d'un condenseur. Il est associé à une capacité de 7,5m<sup>3</sup> où est effectuée la dilution dans le styrène monomère.

Les matières premières (propylène glycol, diéthylène glycol, anhydride phtalique, isophtalique, maléique) sont chargées dans le réacteur. Le contenu est chauffé: l'eau de la réaction est éliminée et condensée dans un condenseur tubulaire. D'autres procédures sont applicables: distillation azeotropique avec solvant entraîneur, distillation à reflux total du glycol dans un déflegmateur sélectif puis éventuellement distillation directe sous vide. La résine est vidangée à 95-110°C après stabilisation par ajout d'hydroquinone. Le mélange est effectué par l'intermédiaire d'un mélangeur en continu spécial équipé de disques en chicanes.

L'usine produit 138 types de résines qui diffèrent par la nature des composants diacides (anhydride phtalique, maléique, acide fumarique, acide iso phtalique, acide H.E.T.), des diols (propylène glycol, éthylène glycol, diéthylamide glycol, diol 111 dérivé du décachlorodiphényle, la composition, la présence d'additifs (triphénylphosphate); pour 100 tonnes de résine masse, il faut en moyenne 65 tonnes de styrène pour la dilution.

Toutes les matières premières sont achetées; l'anhydride phtalique provient de la société mère Progil et des Etablissements de Kuhlmann.

Pour l'année 1965, la production de résines polyesters s'est élevée à 2.343 tonnes, soit après dilution avec le styrène, 3.846 tonnes d'Ervapon livré en différentes qualités, selon les applications auxquelles elles sont destinées : plaques, vernis, mastics, compounds Ervamix (à partir de 1966<sup>51</sup>).

La capacité de l'usine de Vaise en 1968 est de 400 tonnes/mois de résine, soit 660 tonnes de solution dans le styrène.

En 1962, R.V.A. devient Plastugil (regroupement des activités polymères des sociétés R.V.A. et Ugine) puis, en 1969, Plastimer (regroupement des activités polymères de Plastugil et Kuhlmann). Cette dernière société dispose donc des deux gammes de polyesters, ex-Plastugil et ex-Kuhlmann.

Comme conséquence, l'activité est restructurée; l'usine de Vaise est fermée en 1972. La fabrication des polyesters est transférée à Villers-Saint-Paul. Notons que Progil exploitait un atelier de production d'anhydride phtalique et d'anhydride maléique sur ce site appartenant à Kuhlmann.

<sup>51</sup> On produit 150 tonnes/mois de compound chargé verre, Ervamix en 1975



❖ *Kuhlmann-CFMC*

Kuhlmann-CFMC entre dans l'industrie des polyesters insaturés avant 1953. Une licence est achetée à la société américaine Celanese. La production débute en 1954, à Villers-Saint-Paul. Elle est commercialisée sous les noms de marques Marko et Marcothix, En décembre 1966, les sociétés Kuhlmann et Ugine fusionnent. La société Plastugil est dissoute. Les activités polymères de Kuhlmann et de Plastugil sont réunies en 1969, au sein d'une nouvelle société, Plastimer.

❖ *Plastimer*

En 1971, Pechiney et Ugine-Kuhlmann fondent la société Pechiney-Ugine-Kuhlmann (P.U.K.). Les activités chimiques sont rassemblées dans une société filiale, Produits Chimiques Ugine-Kuhlmann (P.C.U.K.). Une partie importante des activités de Plastimer est intégrée dans P.C.U.K. sous forme d'une "Division Plastiques".

L'atelier de polyesters insaturés de l'ancienne société R.V.A, à Vaise, est fermé. La production est prise en charge par l'usine Kuhlmann de Villers-Saint-Paul; elle est commercialisée sous le nom de marque Ugikapon. En 1979, la gamme commerciale de résines polyesters comporte 60 références<sup>xl</sup>. Les différentes qualités sont citées ci-dessous à titre d'illustration de leur variété.

Résines rigides standard pour tous usages, bateaux, carrosseries, citernes etc...

Résines rigides spéciales:

- sur stabilisé pour pays chaud
- pour pré imprégné à haute résistance au choc
- chips pour injection
- tôles ondulées

Résines semi-rigides pour gel coat.

Résines flexibles pour plastification des résines rigides, pour joints de tuyaux de grés.

Résines auto extingnibles pour préimprégnés ignifuges.

Résines thixotropiques.

Résines à température de déformation élevée, pour pré imprégné de bel aspect, pour préimprégnés de bas retrait, pour enroulements filamenteux.

Résines anticorrosion: isophtaliques.

En mars 1982, la société P.U.K est nationalisée. Les activités sont dispersées. Les résines polyesters insaturés sont apportées à CdF-Chimie ainsi que l'atelier d'anhydride maléique et de résines polyesters saturés de Villers-Saint-Paul. La production de résines polyesters insaturés est assurée par les ateliers existant de Drocourt (Pas de Calais).

❖ *Houillères du Bassin du Nord et du Pas de Calais / CdF Chimie (Norsodyne, Norsomix, Norsopreg)*

En 1952, la filiale des Charbonnages du Nord et du Pas-de-Calais, Huiles, Goudrons et dérivés (H.G.D.), entreprend (ou reprend) la production d'anhydride phtalique mais ne s'engage pas dans la fabrication de résines polyesters insaturés.

Aux Charbonnages, les premiers travaux de synthèse débutent à Bruais-en-Artois avec l'installation et le démarrage des études laboratoire et d'un atelier pilote. La fabrication a été installée ensuite sur le site minier de Drocourt où la société isole son benzène, indispensable pour la synthèse de l'anhydride maléique. Une unité d'anhydride maléique sera effectivement installée. Sa capacité de 1.400 t/an en 1969 est portée à 10.000 t/an.

Vers 1978, la capacité de production de l'atelier de Drocourt est de l'ordre de 22.000 tonnes/an.

En mars 1982, la société Pechiney-Ugine-Kuhlmann éclate. Ses ateliers d'anhydride maléique, d'anhydride phtalique et de résines polyesters insaturées de Villers Saint Paul sont apportés à CdF-Chimie.

En mars 1983, Rhône-Poulenc cède à CdF-Chimie son atelier de résines polyesters Stratyl de Chauny. Les résines de polyesters insaturés de Chauny, Villers-Saint-Paul, Drocourt sont maintenant dans la même main, celle de la Direction de CdF-Chimie. La production de l'atelier de Chauny est arrêtée en 1987 (mais l'atelier d'anhydride phtalique reste en activité); celle de Villers-Saint-Paul également, la même année. Toute la production est concentrée sur Drocourt dont la capacité est de l'ordre de 86.000 tonnes/an. Sur le site de Villers-Saint-Paul subsiste les résines glycérophthaliques.

Deux ans plus tard, en 1990, CdF Chimie, plus exactement CdF-Chimie Résines, filiale de CdF-Chimie, fait l'acquisition d'une petite société anglaise Cray-Valley, fabricant de matières premières pour encres, peintures et, plus récemment, productrice de résines polyesters<sup>52</sup>. Cray-Valley va être la raison sociale au sein de laquelle la société pétrolière Total héritière d'une partie des activités d'Orkem (auparavant CdF-Chimie), après l'éclatement de ce dernier, en 1998, va loger plusieurs activités dont les résines polyesters de Drocourt, les usines espagnoles Reposa et Resinas, la société Technibat de Gragny (fabrication de gel coats, acquise en 1996 par CdF-Chimie). Dans la répartition des activités d'Orkem entre Total et Atochem, en 2000, Cray Valley passe dans le giron du groupe Total.

La société Cray Valley devient le creuset où fusionnent les activités polyesters insaturés et résines glycérophthaliques provenant de toutes les grandes sociétés françaises. C'est le second producteur européen de polyesters insaturés<sup>xli</sup>.

Les ateliers d'anhydride maléique (démarré en 1954) et d'anhydride phtalique (démarré en 1967) ont été arrêtés respectivement en 1992 et 1984. L'atelier d'anhydride phtalique ex-Progil démarré en 1967, est arrêté en 1983.

#### ❖ *Autres sociétés*

A côté des sociétés précédentes, d'autres, souvent des filiales de sociétés d'origine étrangère, se sont installées pour produire des résines de polyesters insaturés ou /et saturés. Le développement de ces sociétés n'est pas souvent lisible et leurs productions généralement inconnues. Il est certain que, outre les sociétés citées ci-dessous, plusieurs autres nous échappent totalement, en raison parfois de la modestie de leur production. La liste suivante n'est donc probablement pas exhaustive. Dans l'ordre d'importance, on citera:

*Synrès* a débuté vers 1960. Son origine est hollandaise. Son objectif est l'industrie des peintures. La société a été reprise par les mines d'Etat hollandaises, DSM, en 1978. DSM, à Compiègne, produit également des gel-coats, des encres et des dérivés aminoplastes (Uralam).

*S.P.R.A. (Société Provençale de Résines Appliquées)*. C'est une société familiale fondée en 1966 pour la fabrication de gel-coats. Elle est installée à Pujaut (Gard). En 1990, elle est cédée à la société finlandaise d'Etat Neste puis reprise par Ashland en 2001. Outre les gel-coats, elle fabrique des résines de polyesters et des vinylesters.

*Routtand Chimie*, est, à l'origine un fabricant de résines alkydes, situé à Aubervilliers. C'est une société familiale qui, en 1957, a décidé d'étendre son champ d'activité aux résines polyesters. D'abord auto consommatrice elle entreprend la commercialisation (Torolithe). Elle fabrique aussi des gelcoat, des préimprégnés (Toutimprég) et des poudres à mouler epoxyde. Elle est absorbée par le groupe américain Reichhold en 1989.

<sup>52</sup> Sous les noms de marques Synolac, Synocryl, Synocure, Crayvallac, Crayhec, Gelkyd, Unitane, Bersamid

*Scott-Bader*. Cette société anglaise dont le siège est à Wolloston (Northamshire), s'installe à Amiens en 1966. Elle rachète la société Convert vers 1980.

*Syntova* (groupe autrichien Vianova Kunstharz) est présente en France à partir des années 1963. Le site industriel est à Dijon-Venove. La société est liée au groupe Hoechst qui, en 1969, possède 47% du capital. Elle disparaît vers 1985.

*Sheby* est, à l'origine, (1954), une société du groupe Reichhold américain, installée à Bezons. Elle fabrique, à Niort des résines pour peinture et vernis glycérophtalique, des résines abiétomaléiques et formophénoliques solubles. Elle fabrique aussi des huiles siccatives et des solvants spéciaux puis entreprend la fabrication de résines polyesters (Résopol) insaturées. La société devient Beckacite-Reichhold-Sheby puis Reichhold-Sheby puis Sheby dont 99% du capital appartient à Reichhold (1970). La majorité du capital sera cédée ensuite à Unilever.

#### ❖ *Les fabricants de "préimprégné"*

Les fabricants de résines polyesters sont amenés progressivement à inscrire sur leur carte commerciale des résines pour préimprégnés et des compounds chargés. L'importance du développement des résines préimprégnées a amené aussi certains professionnels étrangers à l'industrie des polyesters (voire de l'industrie chimique en général) à s'intéresser à la fabrication de préimprégnés. On citera les tisseurs comme Cotton, Fibre et Mica, Hexel-Genin etc...

## 4) EPOXYVINYLETHERS

Durant les années 1960 est apparue une nouvelle famille de résines, les époxyvinylesters<sup>xlii</sup> fabriqués et commercialisés d'abord aux Etats-Unis sous les noms de marques Derakane (Dow Chemicat) et Atlac (Atlas). Le principe est le même que celui des polyesters, à la différence près que le polymère est constitué par une chaîne époxy portant à ses deux extrémités un groupement vinylique ou acrylique. Ces groupements sont fixés par réaction de la fonction acide (de l'acide acrylique ou méthacrylique) sur les groupes époxy terminaux. En présence d'un générateur de radicaux et d'un monomère vinylique comme le styrène, le groupement acrylique (ou méthacrylique) participe à une copolymérisation. Dans une autre famille cousine, on utilise comme base une novolaque sur laquelle sont fixés successivement l'épichlorhydrine puis le groupe méthacrylique. La tenue thermique est encore améliorée. Dans d'autres formules, sont ajoutés des élastomères.

Ces systèmes présentent de meilleures propriétés que les résines maléophtaliques. Les époxyvinylesters conviennent parfaitement pour la fabrication des stratifiés techniques à partir de fibres de verre, fibres de carbone, fibres aramides.

Ces résines font partie maintenant de la gamme que propose la plupart des fabricants de résines polyesters insaturés. Ils sont justiciables des mêmes techniques de mise en œuvre pour la confection des stratifiés, d'appareils industriels résistants aux agressions chimiques...

### Sources:

M. Jacques Penit (Kuhlmann),

### *Documents généraux:*

Industrie des Plastiques Modernes 1 (2)1949;

Revue Plastiques Modernes et Elastomères, J.Boury, Résines alkydes-polyesters, Dunod (1952);

G.Champetier, R.Rabaté, Chimie des peintures, Vernis et Pigments, Dunod 1956;  
 Les plastiques renforcés, Desjeux, Duflo, Presses Universitaires de France 1964;  
 History of Reinforced Plastics, J.Macrom.Sci. Chem A15 (7) 1303, 1982;  
 Les polyesters insaturés, Editions Techno-Nathan 1988;  
 Techniques de l'ingénieur AM3445;  
 Plastiques Stratifiés au verre textile R.Morgan, Eyrolles, Paris 1957;  
 Les Plastiques armés, R.Uzac, F.Laporte, Dunod 1957;  
 Archives de Saint-Gobain; archives de la S.U.C.R.P.

- 
- <sup>i</sup> Travaux de A.Trillat de 1888 à 1921 Imprimerie Barneoud 1922  
<sup>ii</sup> J.Trillat Moniteur Scientifique 490 1892; Coulouma Rev.Mat.Plast décembre 1927, janvier 1928, mars 1928;  
 Le formaldéhyde et ses applications à la désinfection des locaux contaminés; Chez G.Carré et Naud, 3 rue Racine Paris 1897  
<sup>iii</sup> Travaux de A.Trillat idem  
<sup>iv</sup> J. Ind.Eng. Chem. 14 (1909); 177 (1916)  
<sup>v</sup> Revue Mat.Plast.254 (1925)  
<sup>vi</sup> Rev.Mat.Plast 387, (1928).  
<sup>vii</sup> Idem 453 (1928)  
<sup>viii</sup> Archives Nationales 56AS1  
<sup>ix</sup> Archives du Crédit Lyonnais  
<sup>x</sup> Rev.Mat.Plast 721 (1929)  
<sup>xi</sup> Archives Nationales 56AS1  
<sup>xii</sup> Chimie et Industrie 109 1939; Article publicitaire, juin 1939  
<sup>xiii</sup> Plastiques Modernes et Elastomères Numéro spécial Europlastic 1962  
<sup>xiv</sup> Documents aimablement communiqués par Paul Michel  
<sup>xv</sup> Plastique modernes et Elastomères 23(1) 1971  
<sup>xvi</sup> Les notes sont extraites de documents qui nous ont été aimablement communiqués par Madame Elisabeth Lapointe de Dynea Resins France, que l'auteur tient à remercier.  
<sup>xvii</sup> Talet Pierre, Aminoplaste Dunod 1951  
<sup>xviii</sup> A.Durr Journée lyonnaise des matières plastiques 19 avril 1947; F.Jacob Rev.Gén.Caoutchouc 16 (10) 380 (1939)  
<sup>xix</sup> Archives de la Société Française Nobel  
<sup>xx</sup> Revue des Matières Plastiques 49 février 1933  
<sup>xxi</sup> J.E.Léger Une grande entreprise dans la chimie française Ed.Debresse Paris 1988  
<sup>xxii</sup> Documents personnels de M.Paul Michel  
<sup>xxiii</sup> Revue des Matières Plastiques 157 mars 1930  
<sup>xxiv</sup> Plastiques Modernes et Elastomères Jan. Février 1972  
<sup>xxv</sup> Archives Nationales 56AS1 Groupe de Production de Matières Plastiques "Monographie" 1944  
<sup>xxvi</sup> Plastiques Modernes et Elastomères janvier-février 1974  
<sup>xxvii</sup> J.Bourry Résines alkyds Polyesters Dunod 1952  
<sup>xxviii</sup> Idem  
<sup>xxix</sup> Rev. Mat. Plast. 151 mai 1937  
<sup>xxx</sup> Frydlandes Rev.Mat.Plast. août 1931  
<sup>xxxi</sup> British Plastics 1931  
<sup>xxxii</sup> Chimie et Industrie 16 juin 1939  
<sup>xxxiii</sup> Rev Mat.Plast. 1933  
<sup>xxxiv</sup> Archives de Saint-Gobain  
<sup>xxxv</sup> J.Rust, Ind.Eng.Chem. 32 64 (1940)  
<sup>xxxvi</sup> P.Cor, Ind. Plastiques Modernes 3 (8) 16 1951  
<sup>xxxvii</sup> P.Cor, op.cit.  
<sup>xxxviii</sup> Ind.Eng.Chem. 46 (8)1612 (1954)  
<sup>xxxix</sup> Document des Ets G.Convert  
<sup>xl</sup> Of.Mat.Plast.1980  
<sup>xli</sup> Document publicitaire Cray Valley.  
<sup>xlii</sup> Techniques de l'Ingénieur. Guy Schnieder AM 3450; C.A.May S.P.E.Journal 21(9),1106 (1965)