

COMPAGNIE de SAINT-GOBAIN - Saint-Fons – Montluçon.....	1
La Polymérisation en masse	1
1938-1950 - Etape 1: Les origines, la polymérisation en autoclave vertical	1
1950-1958 - Etape 2: autoclave horizontal. Procédé L51	16
Après 1963 - Etape 3: La polymérisation ensemencée.....	21
Polymérisation du chlorure de vinyle à basse température	24
Polymérisation en émulsion (Montluçon)	25
Les copolymères	27
Copolymères avec l'acétate de vinyle.....	27
Copolymère avec le chlorure de vinylidène.	29
Sources générales.	29

COMPAGNIE de SAINT-GOBAIN - Saint-Fons – Montluçon

(Gobanyle, Gobinyle, Lucovyl)

La Polymérisation en masse

1938-1950 - Etape 1: Les origines, la polymérisation en autoclave vertical

Les travaux de recherches sur la polymérisation du chlorure de vinyle sont confiés au Laboratoire d'Essais (ou Industriel) d'Aubervilliers. "*Ce laboratoire () avait essentiellement pour tâche de*

- *réaliser en semi-industriel des études effectuées au laboratoire,*
- *fabriquer quelques produits nouveaux pour en tester la valeur industrielle et économique,*
- *préparer les schémas de futures fabrications et définir le futur appareillage à installer,*
- *rechercher et définir les moyens de contrôle à appliquer aux futures fabrications, le tout avec 90% d'orientation en chimie minérale¹.*

Le laboratoire d'Aubervilliers n'a, en effet, aucun passé, aucune culture en chimie organique et, a fortiori, dans la chimie des polymères.

L'étude est confiée à un jeune ingénieur, le seul chimiste organicien du laboratoire, qui vient d'effectuer des travaux aussi variés que la fabrication de potées d'émeri pour le polissage des glaces, la préparation du méthacrylate de méthyle¹ (synthèse qui nécessite la préparation et la manipulation de substances particulièrement toxiques) et la fabrication d'un explosif, la nitracite, explosif violent destiné aux italiens en guerre contre le Négus. A cette époque, Saint-Gobain dispose, outre le petit laboratoire de Boulogne cantonné à des études d'orientation, d'une autre unité de recherches, au centre de Paris, 1 place des Saussais, où se trouve le siège de la Manufacture. Mais l'activité de ce laboratoire est consacrée uniquement à la chimie minérale (Laboratoire Central).

L'objectif assigné est de trouver et mettre au point une "*méthode de polymérisation originale, spécifique à Saint-Gobain*"ⁱⁱ. Original veut dire différente de celle pratiquée par l'I.G. Farben, en émulsion. Pour l'exécution, toute liberté d'action est laissée au chercheur, avec les moyens en place. C'est lui qui choisit la technique de polymérisation. On est au début de l'année 1938. Moins d'un mois après la décision, les premiers essais sont effectués dans un réacteur, type Grignard, faisant partie de l'équipement du laboratoire: cuve de 5 litres, résistant à 10 bars, muni d'une agitation classique, simple palette en bout de tige. La cuve est plongée dans un bain-marie: l'addition d'eau chaude ou de glace permet de régler la température, voire de contrôler la réaction. La technique de polymérisation retenue est dite "en masse", c'est à dire sans eau. Elle est originale dans la mesure où elle n'est pas exploitée

¹ D'après Daviet, ces travaux ont donné lieu à une petite commercialisation (verres pour périscopes de chars et vernis)

par les sociétés concurrentes qui utilisent la polymérisation en suspension (Wacker) ou émulsion (I.G. Farben), donc toujours en présence de quantités importantes d'eau et d'un agent auxiliaire de stabilisation qui subsistent en partie dans la résine après l'isolement et le traitement des particules de polymère. Stricto sensu, elle n'est pas originale car elle a été décrite dans des brevets de I.G. Farben. Cette société a, en effet, déposé un premier brevet le 8 juin 1929 mentionnant la polymérisation du chlorure de vinyle dont "*on ne connaissait pas jusqu'ici un procédé industriel de polymérisation*", puis un second en 1931. Les exemples portent sur des taux de conversion faibles (50%) qui apparaissent, au déposant, comme une limite insuffisante pour une exploitation industrielle.² Le monomère est synthétisé à partir d'acétylène à l'usine de Saint-Fons, près de Lyon, où a été montée une petite installation pilote. Il est reçu, à Aubervilliers, en cylindres métalliques.

Le premier essai de polymérisation se termine brutalement par un éclatement du joint du couvercle et la dispersion d'une fine poudre blanche, dans tout le laboratoire. Mais le produit recueilli, examiné par le Laboratoire Central (avec quels moyens ?) est considéré "*d'excellente qualité*". Le travail est poursuivi avec le double objectif de maîtriser une réaction dont le contrôle n'est pas facile et d'obtenir un produit de qualité, en jouant sur la quantité de l'amorceur (peroxyde de benzoyle principalement ou peroxyde d'acétylène, (BF 854.115), le programme thermique, l'agitation. Il s'agit d'une opération délicate. Au début de la réaction, le milieu réactionnel est liquide. Le polymère se forme petit à petit. Insoluble dans son monomère, il précipite dans le milieu réactionnel. Au fil de la polymérisation le milieu passe de l'état fluide à l'état de pâte, puis de poudre. Les échanges thermiques sont faciles au début de la réaction lorsque le milieu est liquide; la situation se complique au fur et à mesure de l'évolution du milieu réactionnel. Ils deviennent particulièrement mauvais en fin de réaction. Des températures internes élevées déterminent un emballement de la réaction, génèrent des pressions importantes, avec comme conséquences possibles des explosions, des décompositions locales du produit, la formation de croûtes voire de blocs etc...

C'est dire que le développement de l'étude ne va pas sans problèmes. On frôle parfois la catastrophe... surtout lorsque le joint du réacteur éclate au nez du Président Hély d'Oissel, en visite. L'étude est compromise, sa poursuite interdite. Mais en définitive, malgré les difficultés et cette brutale décision directoriale, l'étude est reprise. "*Toute cette phase de recherches est assez pénible. Nous étions seulement deux, un jeune aide chimiste et moi. Certains essais dépassaient les 24 heures de surveillance. Avec nos moyens réduits, il était difficile de maintenir la réaction d'où fréquentes explosions assez peu dangereuses mais nécessitant des réparations mécaniques. La très grande sensibilité des facteurs réactionnels conduisait à une surveillance précise et continue, de jour comme de nuit (Je campais à l'usine). Un grand nombre d'essais était nécessaire; les causes d'erreurs importantes dues à la sensibilité des facteurs réactionnels conduisaient à ne préciser des résultats que sur des valeurs moyennes*"ⁱⁱⁱ

Mais, dès 1939, il est admis que le procédé est viable et qu'il est souhaitable de passer à la phase semi-industrielle. A partir de juin-juillet 1939, on décide d'installer à Aubervilliers des autoclaves de plus grande capacité : 5 autoclaves de 50 litres équipés d'une double enveloppe, soupape de sécurité, voyants transparents, robinets de remplissage de monomère ou de dégazage, agitateur à vitesse de rotation variable. L'objectif est alors de produire pour étudier la mise en œuvre de la résine. La guerre, déclarée en septembre 1939, et la mobilisation à laquelle n'échappent pas les chercheurs, ralentissent les travaux de recherche et surtout le passage au niveau industriel. Toutefois, la décision est prise d'installer une tranche de production de 4 tonnes/jour, dans l'usine de Saint-Fons. Car les convictions des chercheurs sont fortes:

"- Il est tout à fait possible de maîtriser la réaction, de maintenir une zone de sécurité, si l'on peut maintenir la température au-dessous de 50°C, de bloquer la réaction par abaissement brutal de la température par évaporation du monomère.

- l'extrapolation à de plus gros appareils est possible

² BF 676.424, 8 juin 1929. Procédé de préparation de masses artificielles; BF 719.032, 23 juin 1931. Procédé de fabrication d'halogénure polyvinylique de poids moléculaire élevé.

- le peroxyde de benzoyle est un excellent catalyseur
- les difficultés principales résident dans:
 - . une bonne agitation,
 - . les fuites aux joints et axes tournants.
 - . la formation de croûtes sur les parois de l'autoclave et agitateur,
 - . une surveillance sérieuse et continue^{iv}

Pourquoi Saint-Fons ?

- La "soudière" de Saint-Fons est essentiellement une usine de fabrication de dérivés minéraux. A cette époque, elle produit les acides nitrique, sulfurique (contact et chambres de plomb), l'anhydride sulfureux, l'hydrosulfite de soude, le chlore (par électrolyse avec cellule à mercure), l'acide chlorhydrique (sous la forme "muriatique", en solution aqueuse) obtenu par " *action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium dans une jarre de grés, par additions successives, à la main, dans deux entonnoirs*"^v.

- L'usine est évidemment beaucoup plus proche de Modane, où la Compagnie produit du carbure de calcium nécessaire à la fabrication du monomère. Les autres sites chimiques éventuels, Chauny notamment, sont tous situés dans le Nord de la France,.

- C'est là qu'a été étudiée et mise au point la synthèse du monomère; c'est là qu'il est fabriqué, à petite échelle, pour alimenter Aubervilliers.

- Saint-Fons est proche d'une région de transformation de matières plastiques importante (Oyonnax).

- Une autre production organique, celle de l'anhydride phtalique (base de fabrication des plastifiants) selon le procédé Weiss et Downs, est en cours de démarrage sur le même site.

- C'est une usine importante pour la Compagnie, compte tenu de ses productions et de sa situation centrale. Fondée en 1855 par Claude Marie Perret pour accueillir ses fabrications de soude et d'acide sulfurique installées à Perrache (elles étaient au préalable aux Terreaux), la société entre dans le giron de Saint-Gobain comme conséquence des problèmes financiers de la Maison Perret-Olivier. Comme souligné précédemment, avec l'établissement de Saint-Fons, Saint-Gobain devient également propriétaire des mines de pyrites de Saint-Bel et de Chessy qui lui apporte une indépendance vis à vis des importations étrangères de soufre. C'est une usine ancienne dont "*les laboratoires sont vieux, mal équipés, sans ventilation*"^{vi}. Pour l'anecdote, remarquons que l'usine de Saint-Fons de Saint-Gobain est bordée sur sa façade nord par l'usine de la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc où se trouve l'atelier de cette société qui depuis le mois d'octobre 1940 fabrique industriellement du PVC par la voie Wacker, en suspension. Un mur seulement sépare les deux unités qui ne sont pas les premières productions françaises puisqu'à quelques kilomètres, au-delà de Rhône et Saône, à Vaise, la société RVA exploite déjà une très modeste fabrication de polymères de chlorure de vinyle depuis quelques années.

Débuts de la production industrielle

La fabrication débute progressivement, en 1941, par une petite production pilote qui va permettre de poursuivre l'échantillonnage de la clientèle: 800kg en avril, 2 tonnes en mai. Le démarrage industriel effectif n'a lieu qu'en fin d'année avec une production de 20 tonnes en novembre et 53 tonnes pour l'année entière, donc avec un certain retard, sur le programme prévu, 350 tonnes pour 1941.

Cette fabrication est assurée par un ensemble de six autoclaves, installés "*dans un bâtiment de réemploi*" On en attend une production globale de 1 tonne/jour de produits marchands, régime qui sera atteint début 1942. Les réacteurs sont des grignards, à double enveloppe dont les caractéristiques de la cuve sont: diamètre 0,8m, hauteur 1,50m. Ce sont donc de petits appareils de 700/800 litres, à agitation verticale, extrapolation directe des réacteurs d'Aubervilliers, dont on escompte une production de 150 kg/jour de produit brut, soit 125 kg de produit marchand. Ils sont construits

localement par les Etablissements Serve à Rive-de-Gier et par la chaudronnerie de Saint-Fons. Pourquoi ce type d'appareil ? *"Simplement parce que c'était, au moment de la mise au point de la fabrication à l'échelle semi-industrielle () l'appareil le plus classique pour une telle opération, parce qu'il a fallu dès 1940, construire le plus vite possible des appareils destinés à l'atelier provisoire et que faute de mieux, on s'est contenté, alors, d'extrapoler l'appareil semi-industriel"*.

Ces réacteurs présentent cependant une originalité majeure: c'est l'agitateur, fruit des recherches d'Aubervilliers. *"L'agitateur proprement dit est constitué par deux branches verticales en fer plat, tournant à 15 mm de la paroi de la cuve et attaquant le produit sous un angle de 45°. Deux autres branches identiques situées plus près de l'arbre, dans un plan perpendiculaire aux deux premières branches, ayant leurs pales inversées par rapport aux premières poussent le produit du centre vers la périphérie alors que les premiers les ramenaient de la périphérie au centre."* Il est désigné à Saint-Fons par le nom de son inventeur, Sans, premier chercheur ayant travaillé sur le PVC.

Les agitateurs ne sont pas tous identiques mais, dans leur principe, ils répondent au même souci d'évacuer le produit de la paroi. Le procédé et son objectif majeur sont explicités également dans le brevet français 985.473: *"(le procédé) consiste à conduire l'agitation du mélange de telle façon que tous les éléments du mélange soient successivement amenés au contact de l'enceinte dans laquelle s'effectue la polymérisation de sorte que la chaleur dégagée par la réaction de polymérisation soit dissipée de la même façon par tous ces éléments et qu'on évite ainsi toute surchauffe locale"*.

L'arbre d'agitation doit être refroidi pour éviter l'échauffement du presse étoupe (muni d'une garniture Pilote). Le contrôle est purement visuel, par un regard.

On note deux autres caractéristiques de cette première série:

1- L'ouverture du réacteur s'effectue par levage du couvercle, *"solidement boulonné à la cuve"* durant la réaction. La cuve, elle-même, est fixée sur deux tourillons ce qui permet de faire basculer la cuve pour la vidange du produit fini.

2- La cuve est en acier ordinaire. Aussi est-elle attaquée par l'acide chlorhydrique provenant de la déhydrochloruration du PVC, ce qui entraîne la formation et l'adhésion, sur les parois, de croûtes dont la stagnation entraîne la coloration du polymère. Toutes les tentatives de traitements de surface s'avèrent inopérantes (schouppage au plomb, à l'aluminium, à l'acier inoxydable, plombage à la goutte, traitement isolémail, feuilles de plomb sous le couvercle ...).

Fin 1942, cette première unité, qui fonctionnera jusqu'en 1949, atteint sa production nominale de 30 tonnes/mois. Les ventes progressent. La nécessité de poursuivre l'investissement s'impose pour ce qui concerne la première tranche, et, parallèlement, il faut prévoir l'implantation d'une deuxième tranche.

L'emploi des matières premières est contingenté; la construction d'ateliers nouveaux n'est pas du seul ressort des sociétés; elle est soumise à l'autorisation de la Direction générale des Produits Chimiques à travers le "Comité d'Organisation des Industries Chimiques et des Industries qui s'y rattachent" (COICH). Saint-Gobain effectue une démarche officielle en date du 24 janvier 1941, pour *"inclure dans son programme de l'usine de Saint-Fons la fabrication de résines synthétiques et tout spécialement de résines vinyliques sur la base de 15 tonnes de PVC par jour et quelques quantités d'acétate (de vinyle) pour préparation de copolymères", "par étapes successives"*. Moins d'un mois plus tard la demande est modifiée: on parle d'une fabrication de 4 tonnes/jour à St Fons, *"le surplus du programme devant être réalisé à Saint-Ouen l'Aumône (Oise)"*.

Le programme de cette seconde tranche *"comporte l'installation à Saint-Ouen l'Aumône ou à Chauny d'un atelier de 4 tonnes/jour de Gobanyle soit, sur la base annuelle, 1440 tonnes de monomère"*. On est cependant très hésitant. *"On pourrait concevoir la fabrication du monomère à Chauny, la polymérisation et le façonnage à Saint-Ouen l'Aumône. Transport possible (du monomère) en wagons-citernes malgré la polymérisation possible en cours de route surtout en été. Il exigera la construction de dix wagons cylindres type sulfureux liquide. Dans cette hypothèse, on construirait, à Saint-Ouen, la polymérisation et le façonnage comme aussi la fabrication des copolymères et produits plastifiés"*.

Pourquoi installer la deuxième tranche ailleurs qu'à Saint-Fons? Notons tout d'abord que, dès l'origine, Saint-Fons était considéré comme un site provisoire. Mais il semble que Saint-Fons présente un problème de fourniture d'acide chlorhydrique de qualité adaptée à la synthèse du monomère. L'acide chlorhydrique doit être sous forme de gaz sec. Par ailleurs, d'autres éléments doivent aussi être pris en considération. L'usine de Saint-Fons appartient au secteur minéral de la Division des Produits Chimiques: un autre site dédié, lui, aux produits organiques serait le bienvenu. Enfin il y a la situation politique en France. Le pays est coupé en deux. Chauny dans l'Aisne, St-Ouen l'Aumône dans l'Oise, sont dans la zone Nord occupée par les Allemands, St Fons et Modane, dans la zone sud, encore libre à l'époque où la décision doit être prise. La Compagnie a d'ailleurs dû installer, à Lyon, une direction pour cette zone dont la présidence est assurée par le baron Thénard ³.

Mais, les négociations avec le C.O.I.C.H. apparaissent difficiles. Par lettre du 24 mars 1941, il donne son accord, pour une première tranche de 4 tonnes, à Saint-Fons. Malgré des demandes réitérées et argumentées, la référence à une clientèle qui "*attend impatiemment la livraison de tonnages supplémentaires*", il semble bien que le Comité ne fasse aucune concession et n'accorde aucune augmentation de capacité au-delà des 4 tonnes/jour. Ainsi, "*dans l'état actuel (les) fabrications (sont) limitées à 4 tonne/mois de Gobanyle (à Saint-Fons ndlr), en conséquence des autorisations de construire et de fabriquer*".

Le projet sur Saint-Ouen, qui n'est plus justifié puisqu'on ne peut dépasser les 4 tonnes/jour, est abandonné de mauvais gré: on y voyait, là, un site rêvé et on sent clairement, dans les textes, que la Direction en charge de la production du PVC ne s'y rallie qu'avec regrets, "*par suite des circonstances*", "*les projets de centralisation de toutes les fabrications du même ordre à Saint-Ouen l'Aumône sont ajournés du fait de grosses difficultés d'installation d'une usine complète dans les conditions générales présentes*." Ces regrets sont probablement aussi inspirés et justifiés par les désaccords permanents existant entre la Direction de l'usine (et en amont la Direction de la Chimie Minérale) et le Directeur du Département des produits organiques responsable de l'activité PVC, désaccords qui affectent le climat de travail.⁴

Notons, au passage, combien l'objectif de 15 tonnes inscrit dans le programme d'origine était important et mesurons avec quelle ambition la Compagnie s'engageait dans la fabrication du PVC. 15 tonnes par jour c'est le chiffre de production nationale qui ne sera atteint qu'en 1951. On ne reviendra plus apparemment, même après la guerre, sur cette décision imposée qui va consacrer l'usine de Saint-Fons comme site unique de polymérisation en masse du PVC, à la Compagnie de Saint-Gobain.

Donc, conformément au programme 4 tonnes/jour, se poursuit l'installation progressive de 3 autres séries (dites unités), qui vont présenter toutefois, pour les unités 3 et 4, des différences parfois importantes.

* Unité 2 : Six autoclaves identiques à ceux de l'unité 1, mais construits en acier inoxydable NSM par les mêmes constructeurs que la première série. Cette série sera arrêtée en 1950.

* Unité 3 : Dix autoclaves de 500 litres, à couvercle fixe et cuve mobile. "*L'usage ayant révélé () les inconvénients du couvercle mobile: difficulté de manutention, obligation de désolidariser du couvercle avant chaque manœuvre les différents conduits qui y aboutissent: remplissage, dégazage, manomètre, réfrigération du presse-étoupe, on a alors adopté le principe du couvercle fixe et de la cuve mobile (). Les mouvements de montée et de descente de la cuve sont effectués avec un chariot mobile que l'on amène sous l'autoclave à manœuvrer en le déplaçant à bras sur un système de voie étroite et plaque tournante. Le chariot comporte deux vis guidées verticales commandées par un moteur électrique et dont la rotation déplace deux écrous sur lesquels vient reposer l'autoclave. Un système de guidage spécial provoque dans la partie inférieure de la course le basculement de l'autoclave jusqu'à la position de vidange*"

Ces appareils sont mis en service en avril 1943 (Constructeurs Schmid-Laurent et Ivry pour la

³ Baron Thénard vice-Président de Saint-Gobain, Président pour la zone sud, grand résistant qui a évité l'arrestation de nombreux clandestins, a été, lui-même, arrêté par les Allemands (Sans).

⁴ Le Directeur manifesterait clairement ses regrets d'avoir accepté d'héberger cette nouvelle activité.

cuve, Chauny pour le mécanisme).

* Unité 4 : La décision d'installation est prise en en mars 1943 en vue de porter la capacité totale à 6 tonnes/jour. Les appareils (10) sont du type précédant mais leur volume est de 800 litres; ils sont en acier ordinaire doublé acier inoxydable (Constructeurs Schmid-Laurent pour la chaudronnerie, Vrenot pour le mécanisme). L'entrée en service, prévue pour 1945, sera retardée jusqu'en 1946, mais complétée alors avec 4 appareils supplémentaires: ce seront les derniers appareils verticaux.

La conduite de la polymérisation est délicate et demande un soin constant. Le contrôle est purement visuel. A travers le regard, le surveillant observe la variation de volume du milieu réactionnel: le volume de la masse poudreuse augmente puis diminue légèrement : c'est là qu'il faut arrêter la polymérisation; le taux de transformation est alors de 50-55%.

Le monomère

La synthèse du monomère, après les essais préliminaires réalisés au Laboratoire de Boulogne, avait été prise en charge par l'usine de Saint-Fons. Au début, l'équipement est constitué par un simple petit générateur d'acétylène. L'acide chlorhydrique, qui doit être très sec, est obtenu en versant de l'acide sulfurique à 98%, "à la main, par deux entonnoirs", dans de l'acide muriatique contenu dans des jarres de grès. Le mélange acide chlorhydrique-acétylène passe dans un tube rempli de sel de mercure déposé sur charbon, chauffé à 100°C.

Le procédé se perfectionne au fil des ans. On multiplie le nombre de tubes. Parti d'un seul en 1940, on est à 20 en 1942, 703 en 1945 (tube de 20 mm de diamètre et 1,5 mètres de long). En 1955, l'équipement est constitué par une batterie de 10 fours de 2.000 tubes chacun. Le changement de catalyseur permet d'améliorer le rendement (vanadate de mercure). A partir de 1942, l'acide chlorhydrique est préparé en continu par gazéification en colonne.

Deux remarques importantes:

- sur le plan technique, le développement du PVC, en qualité et en quantité, a été étroitement conditionné par les progrès majeurs réalisés sur la qualité du chlorure de vinyle, comme on l'a déjà signalé, grâce notamment au traitement sur charbon actif.

- sur le plan commercial, Saint-Gobain est producteur et vendeur de monomère mais également acheteur. Il achète des quantités parfois importantes, en Allemagne, comme les autres producteurs français de PVC d'ailleurs, à l'usine Chlorberag de Rheinfelden (le prix est inférieur à celui du marché français), et en vend ou revend à Rhône-Poulenc et à d'autres clients comme Timor qui l'utilise pour dissoudre et vaporiser ses insecticides DDT et Thanite. Ainsi, en 1946, 815 tonnes de monomère sont importées et 480 revendues à Rhône-Poulenc.

La situation de Rheinfelden est temporaire. Avec la normalisation de son statut et son rachat, cette source intéressante va disparaître, reprise par Dynamit A.G. Il faut trouver d'autres sources internes et externes, d'autant plus que la mise en route de l'atelier de Montluçon est décidée et prévue. Internes par la construction d'un nouvel atelier et l'installation de fours nouveaux copiés sur les modèles allemands ; la capacité nominale théorique de l'atelier est ainsi portée à 1.000 tonnes à la fin de la décennie, sous réserve de pouvoir disposer sur le site des quantités suffisantes d'acide chlorhydrique, ce qui n'est pas le cas. Externes par la recherche d'accords avec d'autres sociétés. Ainsi, à toutes fins utiles, est signé un accord avec Bozel Malétra qui projette de fabriquer du monomère dans son usine de Lamotte-Beuvron avec son acide chlorhydrique résiduaire (1947).

Mais c'est l'usine Progil de Pont de Claix qui suscite le plus d'intérêt. Cette usine dispose de quantités excédentaires d'acide chlorhydrique, sous-produits des fabrications des produits organiques chlorés, sur lesquelles Saint-Gobain estime "avoir des droits". On courtise littéralement Progil en favorisant les livraisons d'anhydride phtalique à sa filiale RVA, en détachant, pour faire les essais, un ingénieur "à la fois compétent, discret et sympathique". Un protocole d'accord est signé le 19 juin 1948. "Les deux sociétés() ont pensé qu'il était rationnel d'envisager plutôt que le transport prohibitif de l'acide chlorhydrique résiduaire, dissous ou liquéfié de Pont de Claix aux Usines Saint-Gobain, la transformation de cet acide chlorhydrique gazeux, tel qu'il est produit, en chlorure de vinyle

monomère sur les lieux mêmes de sa production, à Pont de Claix, pour les besoins de Saint-Gobain et, éventuellement, pour d'autres besoins..." Il est prévu que le procédé retenu est celui de Saint-Gobain "sauf adoption d'un procédé qui serait reconnu plus intéressant par Saint-Gobain et Progil" (fin 1948). La capacité prévue est de 3.000 tonnes/an pouvant être portée ultérieurement à 6000 tonnes. Mais Progil, qui était également en discussion avec la société Blaw-Knox, donne la préférence à cette dernière, une décision qui s'inscrit probablement parmi les actions menées par le directeur de RVA pour entrer dans le marché du PVC dans le cadre d'accord souhaité avec Goodrich-Polyplastiques.

Le procédé chimique

Comme la technologie, les formules de polymérisation évoluent. L'amorceur est toujours le peroxyde de benzoyle. Mais de nouveaux et nombreux protocoles opératoires, expérimentés par le Laboratoire d'essais d'Aubervilliers, sont extrapolés dans l'atelier avec la participation du personnel d'Aubervilliers. Aussi trouve-t-on mention de "méthode ancienne", "méthode nouvelle", "méthode 0", "première méthode", "deuxième méthode" qui se distinguent par la présence d'additifs régulateurs, stabilisants, protecteurs des parois de l'autoclave etc. , et également par les taux de peroxyde benzoyle.

Ainsi dans la méthode dite "ancienne" utilisée au démarrage de la fabrication, le taux de peroxyde de benzoyle mis en œuvre, par rapport au monomère, est de 0,113%. Au départ, les parois de l'autoclave sont badigeonnées avec une solution concentrée de phosphate trisodique. Après séchage, le monomère est introduit et la température montée vers 60°C, puis abaissée à 56°C et 52°C. Le contrôle de la réaction est effectué par la mesure de la température ou de la pression, et surtout, comme écrit précédemment, par l'examen du milieu de polymérisation, à travers le hublot dont sont munis tous les autoclaves. L'opération dure, en moyenne, 25 heures. Dans la méthode "nouvelle", la réaction est conduite en présence d'acide acétique ou d'anhydride acétique et d'acétate de plomb qui fixe l'acide chlorhydrique dégagé (BF 926.517, BF 976.543).

On préconise aussi l'addition de maléate de soude (BF 992.988) et, comme stabilisant, en post addition, le méthacrylate de soude ou l'urée, la lessive noire de l'usine de Factice (de la Cellulose du Pin).

Toutes ces études sont guidées par la nécessité d'obtenir un produit marchand de très grande stabilité thermique, un des points forts du PVC masse. Mais elles obéissent aussi au souci de disposer d'un procédé personnel car, reconnaît-on, "la première méthode de polymérisation partielle (tombe) sous le coup d'un brevet I.G. Farben". Les taux de conversion ne dépassaient pas beaucoup les 50% fatidiques. C'est pourquoi "nous nous sommes efforcés d'obtenir la polymérisation intégrale. Mais deux difficultés se présentaient: formation de croûtes, grosse dépense d'énergie. Notre deuxième méthode de polymérisation, qui a fait l'objet du dépôt d'un brevet, est caractérisée par les points suivants:

1- Emploi de l'acétate de plomb comme neutralisant, ce qui permet de réduire énormément la dose de catalyseur (de 5 à 10 fois moins que dans les procédés concurrents), d'opérer à température uniforme, d'éviter les emballements, de diminuer la formation de croûtes,

2- Addition d'acide acétique comme accélérateur,

3- Adaptation de l'agitation pour réduire la formation de croûtes et les dépenses d'énergie.

L'originalité de notre procédé consiste donc à obtenir une polymérisation presque complète (90 à 100%) avec très peu de catalyseur, le produit étant une poudre et les dépenses d'énergie faibles".^{vii}(1942)

L'intérêt de cette dernière découverte retombera assez rapidement: l'amélioration de la qualité du monomère en rendra le bénéfice nul. Quant à sortir franchement des contraintes du brevet de l'I.G. Farben, il faudra attendre beaucoup plus tard: en 1948, on annonce toujours des taux de conversion de 50 à 60% seulement. La formule exploitée pour le Gobinyle C1, en 1950, comportant 0,1 à 0,15kg de peroxyde de benzoyle, 0,5 kg de phosphate trisodique pour 250 kg de monomère, est arrêtée à 55-56% de conversion.^{viii}

L'organisation

Ces améliorations sont le fruit de l'activité du Laboratoire d'Essais d'Aubervilliers, travaillant conjointement avec l'atelier de Saint-Fons. Les documents manquent pour reconstituer avec précision la somme de travaux effectués, mais les témoignages des cadres de l'époque permettent de l'appréhender. Période pauvre, sans grands moyens matériels et humains mais où l'originalité et l'imagination se donnaient (relativement) libre cours. Il fallait souvent se débrouiller, "bricoler", mais, une certaine liberté aidant, de nombreux essais originaux y ont été réalisés, généralement sans suite immédiate, sanctionnés éventuellement par le dépôt d'une enveloppe Soleau, vaine satisfaction du chercheur. Polymérisation en phase gazeuse, polymérisation en continu avec prépolymérisation pour neutraliser la phase d'induction, polymérisation photochimique, sans compter les études de copolymérisation que l'on verra plus loin.

A Aubervilliers est étudiée également la mise en oeuvre de la résine. Il faut se familiariser avec les procédés de transformation, rechercher les formulations, assister les clients

A Lyon, un petit laboratoire, situé rue Vauban, assure l'aide à la clientèle pour la zone sud et lui fait bénéficier des travaux du laboratoire.

Notons que les recherches sur les plastifiants ont constitué à cette époque un objectif important et permanent: important car en cette période de guerre, le PVC plastifié remplace le caoutchouc naturel inaccessible, permanent car la pénurie de matières premières oblige à une recherche de nouvelles bases chimiques. En 1942 on déclare avoir effectué mille essais mécaniques sur plus de cent nouveaux plastifiants appartenant à diverses familles chimiques de base: acide phtalique, dérivés de goudrons de houille, esters boriques, dérivés terpéniques. Dans cette quête de nouveaux produits la filiale Dior est mise à contribution⁵.

A partir de la fin de 1941, l'unité de fabrication de Saint-Fons assure une production, en principe, régulière. La première notice d'information est communiquée aux agences le 10 décembre 1941. On y trouve la liste d'une quarantaine de clients déjà échantillonnés. Le produit est dénommé Gobanyle, qui sera remplacé par Gobinyle quelques années plus tard, après protestation de la société suisse Ciba qui avait déposé antérieurement la marque Cibanyle, de consonance voisine.

La Situation commerciale

Sur le plan commercial, la situation est particulièrement favorable, la conjoncture aidant.

"(En 1939) le PVC était ignoré de la plupart des industriels. Seuls les fabricants de câbles électriques et les spécialistes de l'ébonitage le connaissaient et s'y intéressaient. A cette époque il n'y avait pas de fabrication en France. Le PVC n'était représenté sur le marché que par des produits d'importation (Igelit MP et PCU, Vinydur de l'IG Farben, Koroseal de Goodrich Colombes). La plupart des industries avec lesquels nous avons pris contact se montraient fort peu disposées à engager des frais d'études et de matériel pour la mise en oeuvre d'une matière nouvelle. Pour rompre leur indifférence, nous ne pouvions avoir recours qu'à deux arguments:

- *le prix inférieur à ceux des produits qu'ils utilisent habituellement,*
- *la preuve d'avantages techniques importants en faveur du Polychlorure de vinyle.*

Comme le premier de ces arguments était manifestement hors de notre portée, force nous était d'avoir recours uniquement au second.

Telles étaient nos conclusions de l'époque.

Au lendemain de l'armistice (juin 1940), la situation s'est brutalement retournée. Les industriels, à la recherche de produits de remplacement sont devenus extrêmement perméables à ce qui touchait

⁵ Brevets français déposés entre 1943 et 1948: 926 509, 926 512, 926 513, 926 515, 928 262, 982 926, 985 500*, 985 906*, 987 437*, 988 598*, 994 827, 993 997, 1 007 084. Plusieurs (marqués par un astérisque), déposés avec Delorme, revendiquent des mélanges contenant du camphre.

les matières plastiques, le terme générique faisant figure de panacée. Dès son apparition sur le marché et malgré les entraves de la répartition et des restrictions d'emploi, le Gobanyle a bénéficié de cette situation exceptionnelle, en trouvant d'emblée de larges débouchés ".

Les industries utilisatrices du Gobanyle peuvent être classées en cinq groupes:

- les industries du caoutchouc qui *"considèrent généralement le PVC comme un intrus auquel on a été très heureux d'avoir recours pour réaliser de substantiels profits pendant la période critique (de pénurie, ndlr) mais que l'on compte bien évincer des marchés dès le retour des matières premières traditionnelles"*.

- les industries électriques qui *" , au contraire, voient, dans le PVC, un matériau d'avenir"*.

- l'industrie des syndermes. Les résultats sont très médiocres et l'application très conjoncturelle. *"Le consommateur a, heureusement, presque toujours ignoré la présence du Gobanyle dans les semelles dont l'usage dépassait rarement 15 jours. Et on ne peut que s'en féliciter."*

- l'industrie des disques de phonographes où les résultats sont encourageants

- des industries diverses et naissantes faisant appel à l'extrusion, l'injection *"qui pèsent peu, mais portent beaucoup d'espoir de développement important."*

Mais la Direction est parfaitement consciente des fautes de jugements que peut induire la situation présente. *"L'époque actuelle, avec son défaut caractéristique en matières premières et produits, ne peut absolument pas servir d'exemple: elle a complètement renversé le rôle des services commerciaux en donnant au "vendeur" une position outrageusement privilégiée. Pendant cette période de guerre, tout se vend. Et cet avantage a été d'une grande aide pour Saint-Gobain (). Les premiers résultats acquis ont été exploités industriellement dans les conditions très particulières de l'époque qui de chaque question technique faisait une difficulté, mais qui supprimait par contre l'utilité immédiate des précautions commerciales normales"*.

Ces remarques faites, deux à trois ans après le démarrage de l'atelier de l'usine de Saint-Fons la direction peut considérer, à juste titre, que les résultats sont particulièrement bons. Disons qu'elle a gagné un pari. En terme de production, Saint-Gobain est le premier fabricant français, alors qu'il est entré troisième sur le marché: il produit plus des 2/3 du PVC national. Mis à part Rhône-Poulenc qui *"techniquement (est) très bien outillé"*, avec une longue expérience des matières plastiques, il n'y a pratiquement pas d'autre concurrent significatif. La comparaison avec un grand chimiste rompu à la chimie organique est particulièrement flatteuse. Delorme^x, légèrement flagorneur, insiste, dans un document destiné à la Direction, en jugeant que *"Rhône-Poulenc semble avoir tendance à abandonner le polychlorure de vinyle en tant que matière principale de la série vinylique, se rendant compte sans doute de son infériorité par rapport à Saint-Gobain, dans ce domaine..."*

Certes, via les autorisations accordées par le COICH, on peut connaître les intentions de certaines sociétés concurrentes. On sait ainsi que les programmes de fabrication autorisés sont:

70 tonnes/mois pour Rhône-Poulenc,

90 tonnes/mois pour Saint-Gobain,

2 tonnes/mois pour Alais, Frogès et Camargue (Pechiney),

5 tonnes/mois pour RVA,

et que les autorisations de construire sont limitées à :

120 tonnes/mois pour Saint-Gobain,

80 tonnes/mois pour Rhône-Poulenc,

30 tonnes/mois pour Alais Frogès et Camargue (Pechiney),

25 tonnes/mois pour RVA,

10 tonnes/mois pour HGD (Huiles, Goudrons et Dérivés),

et 5 tonnes/mois pour Francolor.

Delorme, dans un document interne, cite également la Société Chimique de Gerland et

l'Electrochimie d'Ugine. Mais on n'ignore pas qu'il s'agit, pour plusieurs, de prise de position sans support industriel ou, au mieux, s'appuyant sur des essais pilote (Alais, Froges et Camargue, Francolor/Kulmann, HGD).

A travers les documents de la Direction des Produits Organiques, on sent percer la satisfaction *"pour l'effort si notable accompli ces dernières années, pour placer la Compagnie, partie de rien () aux situations préférentielles qu'elle occupe maintenant (dans le PVC)."*() *"Le Gobanyle a fait l'objet d'un effort très particulier qui se justifiait par l'originalité de sa composition et ses qualités sur un marché français notablement en retard par rapport aux marchés allemands, américains, voire même italien (sous licence allemande). Cet effort a permis à la Compagnie de prendre une position remarquable."* Dix ans plus tard, les sentiments restent très vifs: *"La Compagnie a accompli, en effet, un effort considérable, persévérant depuis 1940, pour mettre au point la polymérisation en masse. Des progrès considérables ont été accomplis depuis cette époque. Opérant dans un autoclave de 550 litres, on obtenait le plus généralement un bloc de PVC plus ou moins décomposé. Alors que, selon les déclarations du Dr Gibbs du secteur Recherches Polymérisations de la Goodrich et du Dr Semon, Directeur du secteur Recherches marketing qui passe pour être le père du Géon, la Goodrich a échoué dans la mise au point du procédé en masse, nous, nous avons abouti"*.

Semi-produits: Lucoflex, Lucolène

La production de PVC est vendue sous forme de poudre (résine): Gobinyle C1. Dans la pratique le client doit ajouter plusieurs additifs (stabilisants, lubrifiants, plastifiants, colorants, etc.). La Direction constate qu'elle aurait tout intérêt à mettre à la disposition de la clientèle des mélanges prêts à être moulés dans la machine de transformation et, également des demi-produits: objets façonnés: feuilles, plaques, tubes, joncs, profils extrudés: *"c'est une question de débouchés, une question de quantités"*. C'est aussi une question de profit *"car la valorisation des demi-produits est particulièrement intéressante"*. C'est d'ailleurs ce qu'enseigne le comportement des grands concurrents, *"Rhône-Poulenc avec l'acétate de cellulose, l'I.G. Farben avec ses vinyliques, Du Pont avec ses différents plastiques"*(.) *"Cette expérience des confrères, à certains degrés plus avancés que nous, vaut d'être retenue: l'orientation de Saint- Gobain sur la chimie très spéciale des matières plastiques, la mise au point de méthodes personnelles de fabrication sont des preuves suffisantes d'initiative pour qu'il ne soit nullement humiliant de faire commercialement, à certains points de vue tout simplement comme les autres, en ce qu'ils ont fait de profitable"*^{ix}

Le Conseil avait voté dès le 27 juin 1941 un crédit de 5,8 millions de franc pour l'achat de machines destinées au façonnage et à la plastification à Saint-Ouen l'Aumône. Saint-Ouen étant abandonné, c'est Montluçon qui est retenu comme site pour l'installation de ces ateliers, dans un bâtiment appartenant à une ancienne glacerie désaffectée à la suite de la mise en route de l'unité de Chantereine. Le choix de Montluçon apparaît étonnant. Il va à l'encontre des souhaits manifestés par le Directeur de la Division des Produits Organiques de centraliser toutes les activités relatives au PVC et à ses copolymères sur le même site. Il est antiéconomique: Montluçon est à la fois éloigné de l'amont (le lieu de polymérisation) et de l'aval (les zones de transformation, région lyonnaise et parisienne), et à l'écart des grands axes de circulation. Poids d'une direction verrière soucieuse de valoriser un de ses sites, désir de la division de disposer d'un établissement propre (Montluçon est dédié à la division Produits Organiques alors que Saint-Fons appartient à la division minérale), manque de fonds ou de "monnaie-matière", raisons sociales (main d'œuvre plus stable et moins revendicative qu'à Saint-Fons)?

Pour l'équipement de cet atelier, on achète, en 1943, sur les conseils de Delorme, le matériel provenant d'une usine d'Oyonnax en faillite, l'Oyonnaxienne, qui sera réparti entre Montluçon, Saint-Fons et, pour partie principale, l'usine de la Société Resinera, à Santander dans laquelle Saint-Gobain possède une participation. C'est un matériel destiné au travail du celluloïd et de l'acétate de cellulose: presse à blocs, malaxeurs, trancheuses, boudineuses, massicots, coffres plateaux et caisse zinguées, donc très spécifique, concernant essentiellement extrusion et pressage, mais pas de matériel d'injection, technique inutilisée dans l'industrie du celluloïd. Cet achat est une erreur; le

développement de la transformation à Saint-Gobain en souffrira." *Les études de mise en oeuvre diverses par extrusion, meulage, tranchage, soudure, ont donné des résultats extrêmement intéressants qui nous ont permis de donner des démonstrations en clientèle et de mettre au point nos fabrications de poudre à mouler. Par contre, malgré la tendance favorable au développement du procédé par injection, nous n'avons travaillé que très peu sur cette question. Nous ne disposons pas au laboratoire de presse à injecter capable de faire des essais sérieux*" (1946). L'installation de l'atelier, commencée en 1942, va exiger plusieurs années en raison des circonstances et de difficultés de démarrage. *"L'atelier de Montluçon a donné lieu à d'assez nombreux déboires. On n'était pas très fixé au moment du passage des commandes pour ce secteur pendant l'occupation, ni sur les conditions de travail à exiger de ces machines; ni sur leur implantation. La presse à plateau multiple n'était pas au point; la calandre à 4 cylindres a déjà cassé 2 cylindres"* (1947)⁶. Les premières fabrications de poudres à mouler (nom commercial Lucolène⁷) sont réellement opérationnelles en 1945. En 1947, un autre produit est mis sur le marché sous forme de demi-produits moulés et de granulés pour moulage. C'est le Lucoflex.⁸ Il s'agit de PVC pur, pratiquement sans adjuvant, sauf des quantités minimales de stabilisants. Le PVC pur, homogène au niveau des caractéristiques macromoléculaires, n'est pas aisément transformable. L'aptitude à la transformation dépend, en effet, de plusieurs facteurs: homogénéité de masse molaire, degré de polymérisation, stabilité du polymère. Les qualités optimales sont obtenues avec un PVC de masse molaire moyenne de 80.000 environ, possédant 20 à 30 % de polymère de masse molaire étagée entre 40.000 et 80.000^{xi}. Le mélange est effectué sur laminoir mélangeur à 145°C. Le Lucoflex se présente sous la forme de plaques, blocs pressés, joncs, profilés extrudés et également de poudre à mouler, après broyage. Les pièces sont justiciables des méthodes d'assemblage par collage et soudure.

Au niveau de la transformation et du façonnage, l'atelier de Montluçon démarre donc avec beaucoup de difficultés. A celles précitées, il faut rajouter le fait que le personnel, venant de l'usine d'engrais voisine, n'était pas préparé à ce genre de travail. Mais, sur le plan commercial, c'est une réussite: *"Le Lucolène est tellement en faveur auprès des boudineurs et injecteurs que 400 tonnes/mois de ce produit paraissent correspondre à la capacité actuelle d'absorption de cette clientèle française"* (1947). A la même époque, le Lucoflex fait l'objet d'échantillonnage: c'est *"un succès énorme remporté () auprès de la clientèle française et étrangère"*. Des accords sont envisagés avec des clients, en aval, pour le développement d'objets: tuyaux, robinetterie, matériel textile, matériel laitier. Aux Etats-Unis également *"plusieurs groupes américains ont été séduits par la qualité du Lucoflex"* et on *"envisage de constituer une société ou de concéder des licences"*. Ce sera chose faite le 12 décembre 1949: une société, l'American Lucoflex, est fondée avec Cournand.

Le succès du Lucoflex est dû, semble-t-il, aux caractéristiques spécifiques du PVC masse *"pureté du polymère, répartition des masses moléculaires; Facilité de gélification"*, et conséquemment *"à l'aptitude des produits à s'autosouder sous l'effet pression-température"*. *"Le Lucoflex obtenu était facilement déformable, soudable; sa résistance chimique était supérieure aux produits concurrents"*.^{xii} Pour aider le développement de ces produits, un service spécialisé pour l'étude du travail du Lucoflex (découpage, soudure, collage...), la démonstration des procédés, la fabrication de prototypes, est créé à Paris, boulevard Montparnasse, dans un des étages du laboratoire Dior, temporairement, avant l'installation du Laboratoire d'Application à Aubervilliers (avril-mai 1947). A Montluçon sont fabriquées les petites séries. Les fabrications significatives de Lucolène et de Lucoflex entrent en production respectivement en 1947 et 1949.

⁶ L'achat de ce matériel a été une erreur. La transformation du PVC est totalement différente de celle des celluloses. Dans une note du 24 décembre 1947 "Matériel Oyonnaxienne et autres", on peut lire:

1-Nous proposons ce matériel de différents côtés de façon à nous en débarrasser au plus vite, en particulier nous avons fait mettre une annonce dans "l'Usine".

2-D'autre part et indépendamment de ces offres, Maître Mathieu a été saisi d'une demande de l'Usine Laitière Vaudoise, fabrique de caséine près de Lausanne. Cette société a su que nous avions acquis du matériel de l'Oyonnaxienne et nous a demandé si nous étions vendeur de certaines machines"

⁷ C'est au site de fabrication que ces deux produits doivent la racine de leurs noms commerciaux: Montluçon).

⁸ Les allemands fabriquent un produit équivalent depuis 1935 sous le nom de Vinydur. A la fin des années 30, le tiers de la production de PVC de l'I.G. est utilisé pour le Vinydur

Pour conforter sa position et rester également près des problèmes de ses clients, Saint-Gobain cherche à signer des accords de collaboration avec les gros clients de l'époque: Lacollonge, Manufacture Française de caoutchouc, Société Chimique de Gerland, Les Câbles de Lyon.

Collodions

En 1950, une petite fabrication de collodion débute dans un atelier de l'usine de Montluçon. Le démarrage des ventes est assez lent (Vulcanol). La production restera toujours modeste (voir tableau Annexe 3). La première année, les ventes se montent à 29 tonnes environ, en sec. Ce sont, en fait, des solutions de PVC chloré et de copolymères acétate de vinyle-chlorure de vinyle

Nouvelle organisation (1944-1945)

Le site de Saint-Fons et le plan d'investissement étant confirmés, les ventes se développant favorablement, une nouvelle organisation doit être repensée:

- Au niveau Recherches, les activités du Laboratoire d'Essais d'Aubervilliers sont transférées à Saint-Fons, progressivement, à partir de 1944. Un laboratoire dépendant de la division PO (Produits organiques) est créé également à Saint-Fons : il abrite les activités de polymérisation (études scientifiques, procédé) et les études de transformation (laminage, tranchage, extrusion, moulage, calandrage etc.) en vue des applications de la résine et de l'assistance à la clientèle. A titre d'exemple, ce service a mis au point les feuilles transparentes (fabriquées par les Etablissements Gachon d'Oyonnax) qui ont été utilisées pour remplacer les vitrages détruits lors du bombardement de Lyon Vaise, en 1944, et les poudres à mouler pour la confection de sandales souples, pour les établissements Dauffant (Puy de Dôme)^{xiii}. A Aubervilliers, sur le site du Laboratoire d'Essais, est créé le Laboratoire d'Application, laboratoire de façonnage ayant pour vocation l'étude de prototypes (assistance au Lucoflex et Lucolène).

- Au niveau assistance commerciale, un laboratoire avait été créé en 1941, au cœur de Lyon, rue Vauban, siège de la Compagnie pour la zone sud durant la guerre. Cette cellule d'assistance à la clientèle est transférée à Saint-Fons dans l'enceinte de l'usine.

- Au niveau commercial, le bureau installé rue Vauban est transformé en Agence Matière Plastique (1944). Une autre Agence Matières Plastiques est créée à Paris à la même époque.

- Vers l'année 1947, la Direction des activités chimiques de Saint-Gobain réfléchit à un regroupement des activités de recherches minérales, organiques, polymères sur un même site. Elles sont, en effet, très dispersées géographiquement (laboratoire Dior, rue Montparnasse, laboratoire de Bellevue du CNRS, laboratoire de Boulogne, laboratoire de l'Ecole Normale). Ce sont les prémisses d'une décision qui conduiront plus tard à la création d'un Centre de Recherches à la Croix de Berny. Par ailleurs, le secteur regroupant les activités matières plastiques acquiert une identité. Il s'appellera Service des Matières Plastiques puis Département des Matières Plastiques (au sein de la Division des Produits Organiques (PO)⁹.

Les limites du procédé masse

La satisfaction qui se manifeste dans les écrits de cette époque (1942-1943) ne doit pas occulter les difficultés propres à cette période de guerre et surtout les problèmes que pose le PVC masse. On a parlé de contingentement (les quotas s'appliquent aux matières premières achetées comme aux produits vendus), mais il faut compter avec des approvisionnements aléatoires, les retards des transports, les coupures de courant électrique, la mauvaise qualité de certains produits de remplacement, le manque de main d'œuvre qualifiée et de main d'œuvre tout court, surtout masculine

⁹ Il faut préciser que cette époque a vu le départ, pour des raisons diverses, de plusieurs ingénieurs qui ont fondé des entreprises de transformation : Burelle (Plastic Omnium), Michon (B.A.T-Taraflex), Mayet (SOCOTEP), Sans lui-même fonde une entreprise de chaudronnerie plastique. Ils contribueront d'une façon positive au développement du polymère masse dans leur nouvelle sphère d'activité

(on a recours à des femmes mal préparées aux travaux ingrats de l'industrie chimique), sans compter les destructions d'installations par bombardement, cas notamment de l'usine de carbure de calcium de Modane. Mais à côté de ces problèmes conjoncturels qui ne sont pas propres au PVC masse (et qui, pour certains d'ailleurs perdureront plusieurs années après la cessation des hostilités, relayées par les nombreux mouvements sociaux qui caractérisent l'après-guerre), l'optimisme doit aussi être tempéré par des problèmes réels, constants, spécifiques, importants voire fondamentaux dans la mesure où ils sont susceptibles d'affecter, à terme, l'économie du procédé.

C'est d'abord *l'exploitation du procédé chimique*. A l'ouverture de l'autoclave, après polymérisation, ce dernier contient une poudre fine, des parties granuleuses "*produit accidentellement plastifié et aggloméré en grains ou paquets au cours de la fabrication, des blocs ou croûtes, saturées de monomère, adhérents aux parois du réacteur.*" Dans les cas extrêmes, l'autoclave est rempli par un bloc unique! Il faut donc nettoyer les réacteurs après chaque essai; Le décroûtage est fait manuellement, au burin. C'est un travail pénible, long, dangereux à plus d'un titre. Les mélanges monomère/air peuvent être explosifs: l'étincelle d'un coup de burin sur la paroi métallique peut générer une explosion et un incendie. Ce même risque interdit l'usage de vidange pneumatique à cause de l'électricité statique qui donnerait inmanquablement naissance à des étincelles au cours du transport air-monomère. On ne reconnaît, à cette époque, que le risque d'explosion¹⁰. Sinon, pour chacun, le chlorure de vinyle est un gaz à l'odeur douceâtre, plutôt agréable et anesthésiant. Combien sont sortis de l'atelier en titubant. Certes, ces risques appartiennent au chlorure de vinyle, ils ne sont pas spécifiques de la polymérisation en masse. Mais l'absence d'eau, de lavage, l'importance du volume des croûtes, éponges gonflées de monomère, qui sont des points plus particuliers au procédé masse, accroissent fortement le danger. Si l'encroûtement des parois des réacteurs de polymérisation est un problème constant des fabricants de PVC (il faudra attendre des décennies pour qu'il y soit totalement remédié), il est compliqué, dans le cas de la polymérisation en masse, par la formation de croûtes à l'intérieur de l'autoclave, ce qui affecte considérablement le rendement en produit de premier choix. Certes, toutes ces croûtes ne sont généralement pas totalement perdues. On récupère, même les fractions riches en produit dégradé, coloré, en les traitant au chlore pour les blanchir. Elles sont broyées, tamisées et classées, mais, au mieux, elles sont commercialisées comme second choix. Il faut ajouter que la cinétique de polymérisation est parfois aléatoire. Le responsable de la polymérisation se souvient d'époques où, durant plusieurs mois, la polymérisation s'arrêtait au bout de 30 heures de marche: il fallait ouvrir l'autoclave sans que soit atteint le taux de conversion normal. Sans explication, ni remède. Précisons toutefois que la plupart des fabricants de polymères ont été un jour ou l'autre confronté à de tels comportements erratiques où la qualité du monomère joue un rôle essentiel.

La formation accidentelle de peroxyde de vinyle, substance instable et explosive, a été la source d'accidents dramatiques. Lors de la distillation du monomère recyclé, en présence de traces d'air, le chlorure de vinyle se transforme en peroxyde qui se concentre dans les culots. Au moindre choc, au cours de leur extraction ou de leur transport, ces produits explosent. Ce peroxyde ne se retrouvait pas uniquement dans les concentrés de distillation mais aussi, parfois, sur le sol de l'atelier. Il éclatait sous les pieds: il fallait alors évacuer tout le personnel et nettoyer tout ce que l'on pouvait. Saint-Fons était une usine à risques. Le chlorure de vinyle et son polymère en poudre n'étaient pas les seules sources potentielles d'incidents. Y ont contribué également l'atelier de carbure et surtout celui de l'anhydride phtalique qui a donné lieu à quelques accidents graves, à telle enseigne que, vers 1946, le préfet menaça de faire fermer l'usine.

C'est *l'économie du procédé*. La formation de grains et croûtes dans le réacteur oblige à classer le produit en premier choix et second choix selon sa valeur marchande. Pour comprendre l'importance du deuxième choix il faut donner quelques chiffres: en 1942, sur une production globale de 331 tonnes fabriquées, il y a 90 tonnes de 2ème choix. En 1950, les ratios sont 1254/219, en 1951 2165/475. Il faut ajouter que toutes les croûtes ne sont évidemment pas valorisées. L'économie du procédé est pénalisée également par le mauvais rendement de polymérisation dû aux pertes en monomère (fuites notamment). On travaille avec 38 autoclaves pour produire 150 tonnes: les ouvertures et fermetures

¹⁰ On découvrira seulement vers 1971 que ce gaz, à l'odeur douceâtre, plutôt agréable, est cancérigène.

continuelles font que les joints de ces grands autoclaves ne sont jamais d'une étanchéité absolue et sous une pression de 10 kg/cm^2 , il suffit d'une fuite infime pour provoquer, durant les 24 heures que dure l'opération, des pertes importantes. S'ajoute donc au problème du second choix celui du rendement de polymérisation (la consommation de monomère à la tonne de polymère): en 1943, il faut environ 1,4 tonnes de monomère pour 1 tonne de polymère (toutes qualités confondues). En 1946, les pertes sont estimées encore à 300 kg par tonne de PVC. Pour comparaison, de l'autre côté du mur, chez Rhône-Poulenc, la consommation spécifique est de 1,11 tonnes de monomère en 1943. Encore s'agit-il là de polymère brut. Rapportés à la tonne de produit marchand de premier choix, les ratios prennent des valeurs extraordinaires: 1,89 tonnes de monomère par tonne de PVC en 1947. Encore 1,72 en 1950.

Tout cela fait que le prix de revient est élevé. On ne dispose malheureusement pas d'éléments chiffrés pour cette époque (1942-1946). Mais 10 ans plus tard, fin 1952, alors que le procédé a été amélioré au fil des années, tout en utilisant toujours la même technique de polymérisation en autoclave vertical, le directeur commercial compare le prix de vente du Gobinyle (350 F le kg) face aux produits d'importation (250 F).

C'est le produit lui-même. Le Gobinyle C1, présente d'excellentes qualités par rapport à l'Igélit de L.I.G. Farben fabriquée en émulsion, donc "polluée" par l'agent émulsifiant. Il est plus transparent, plus stable thermiquement, plus facile à travailler par calandrage en raison de sa gélification plus facile. La lubrification est aisée. Il a une bonne aptitude à s'autosouder. Mais le produit n'est pas universel. D'une part, il est livré en une seule qualité (c'est à dire une seule masse molaire), d'autre part, il est inadapté à certaines applications et tout particulièrement à la préparation des "pâtes", mélange de PVC et de plastifiant, marché fort rémunérateur, ouvert en France par Rhône-Poulenc, fin 1944. "*Nous avons essuyé un échec pour la fabrication des pâtes avec notre Gobinyle parce que sa structure spongieuse, généralement avantageuse du fait de sa facilité de plastification qu'elle apporte, empêche la suspension dans le plastifiant, celui-ci étant soit entièrement absorbé, ce qui produit non pas une pâte fluide mais une pâte granuleuse, soit gélifié ce qui conduit à une plastification anticipée*". Toutes les tentatives d'amélioration sont vaines. En fait, pour l'essentiel, les applications concernent uniquement le calandrage (70%) et l'extrusion (30%).

Ce sont, aussi, les limites du procédé. Il y en a une autre: malgré beaucoup d'efforts, la technique de polymérisation en masse s'avère mal adaptée à la copolymérisation.

C'est enfin le problème de l'appareillage. On peut toujours espérer, à force de recherches, résoudre plus ou moins, les difficultés précédentes. Mais subsiste un problème fondamental: la technique de polymérisation en masse, en autoclave vertical, n'autorise aucun changement d'échelle au niveau des réacteurs. La question ne s'est pas posée au début. "*En prévision du développement de l'atelier et, avant même d'avoir connu les performances, avantages et inconvénients du type vertical on a commandé très rapidement d'autres séries avec certaines modifications de construction, mais toujours le même type vertical. L'atelier est maintenant équipé avec ce matériel qui n'est probablement pas le matériel d'avenir*"^{xiv}. Dès début 1945, dans le rapport annuel des activités de l'année 1944, le rédacteur commente: "*Pour l'appareillage, on n'a pas poussé les études pour des autoclaves de diamètre supérieur à un mètre, l'expérience ayant montré que le principe même de l'autoclave vertical s'opposait à une augmentation exagérée des dimensions*". On se heurte à des difficultés apparemment insurmontables: problèmes d'échanges thermiques, d'énergie d'agitation, de résistance mécanique des pièces en mouvement, tous problèmes liés à la nature physique du milieu réactionnel, qui ne se posent évidemment pas avec les techniques où le milieu continu est aqueux.

La situation en 1946. Problématique de la polymérisation en masse

Dans sa définition actuelle le procédé est condamné. A partir de 1946, aucun nouvel autoclave vertical ne sera plus installé.

Quelles solutions sont envisageables pour l'avenir ?

* *Cesser la fabrication du PVC masse*. Elle n'est pas évoquée aussi crûment, mais certains n'en écartent pas l'hypothèse et, à tout le moins, Directeur de l'usine en tête, expriment clairement leurs

regrets de s'être engagés dans cette aventure.

* *S'associer avec un autre fabricant.* Lors d'un entretien (juillet 1946) avec la Direction de Pechiney, le Directeur Général de la Division Chimique, Toinet, manifeste le souhait d'échanges techniques sur les domaines communs aux deux sociétés notamment les vinyliques. Il faut dire que Toinet était un fervent partisan de regroupement au sein de l'industrie chimique française^{xv}.

* *S'adjoindre un procédé (allemand) en émulsion* tout en continuant à exploiter la polymérisation du chlorure de vinyle en masse. Quelques essais de polymérisation en émulsion avaient été effectués à Aubervilliers et à Saint-Fons vers 1941-1942. La question n'était pas considérée comme prioritaire, à cette époque. Une telle fabrication a-t-elle déjà réellement été envisagée avant 1946 ? Une phrase tirée d'une présentation des travaux en avril 1949 précise: "*Nous ne pouvons pas, en 1941, nous engager dans la voie de l'émulsion, d'abord parce que nous n'avions pas d'émulsifiant, ensuite parce que nous ignorions tout de la méthode de séchage*".

En 1945, la guerre terminée, des ingénieurs de la Compagnie sont envoyés en Allemagne et participent à l'inventaire de l'industrie chimique allemande, dont les installations industrielles, sous séquestre, doivent être démantelées au profit des alliés, à titre de dommages de guerre. On apprend ainsi les procédés de fabrication allemands de l'Igelit. Saint-Gobain s'intéresse également au matériel et se porte acquéreur, via l'Office Professionnel de la Chimie, de plusieurs réacteurs horizontaux, n'ayant pratiquement pas fonctionné, installés dans l'usine de l'I.G. de Rheinfelden; ils sont transférés dans l'usine de Montluçon pour fabriquer du PVC en émulsion. La justification de cette décision repose sur plusieurs constatations:

- comparativement à la polymérisation en masse, le rendement est plus élevé et les frais de main d'œuvre moins importants (selon les documents allemands),
- l'opportunité d'acquérir plusieurs autoclaves.

"Ainsi nous fabriquerons 3 qualités:

- 1°) *la grosse cavalerie : polymérisation par émulsion dans le matériel allemand.*
- 2°) *le Gobanyle, polymérisation en masse par nos méthodes, stable à haute température, destiné au façonnage de Montluçon sans plastifiant, au boudinage, aux poudres à mouler..*
- 3°) *le Gobanyle pour utilisation en électricité. Sera polymérisé en émulsion et lavé à outrance, ce qui est difficile; ou mieux sera polymérisé en masse, sans aucune addition d'électrolyte (phosphate trisodique ou stabilisant). L'étude de cette dernière méthode est en cours à St Fons.*

Cette énumération montre la place que conserveront nos méthodes de polymérisation, par rapport aux polymérisations concurrentes en émulsion." ^{xvi}

Ainsi Saint-Gobain se dote de l'autre technique de polymérisation (la polymérisation en suspension n'est pas encore pratiquée en France. Rhône-Poulenc, qui a commencé à produire en suspension, s'est très vite converti à l'émulsion). Ce qui lui donnera les moyens, en principe, de se battre à armes égales avec ses concurrents nationaux pour les produits tout venant (mais aussi pour les produits pour pâtes) et de réserver le PVC masse aux applications nobles.

Deux mois après le démarrage réussi de cette technique, certains voient dans la polymérisation en émulsion la réponse aux principaux problèmes du PVC. "*Au point de vue technique, il y a donc tout intérêt à pousser le développement de la polymérisation (en émulsion) qui peut, dès maintenant, se substituer à Saint-Fons. Jusqu'ici, nous nous sommes bornés à arrêter, à Saint-Fons, deux unités de polymérisation sur quatre, les deux plus anciennes qui représentent environ 40% de la capacité. Avant d'aller plus loin, nous attendons les réactions de la clientèle devant le nouveau produit. Si ainsi que nous l'espérons, cette réaction est favorable, on pourrait prescrire immédiatement l'arrêt de la 3ème unité de Saint-Fons qui représente 25% de la capacité. L'unité 4, 35% de la capacité, sera maintenue en totalité, ou en partie, ou arrêtée à son tour, suivant les besoins en polymère exempt d'émulsifiant. Il est certain que l'obligation de maintenir certains services communs aux 4 unités de polymérisation de Saint-Fons grève de plus en plus le prix de revient, de sorte que la solution la plus économique serait l'arrêt pur et simple*"

Les mois suivants apporteront des déceptions cruelles (voir plus loin), mais, pour l'instant, il est clair que certains commencent à enterrer la polymérisation en masse.

* *Tenter d'améliorer le procédé masse.* C'est, bien entendu, un objectif permanent qui donne lieu à de nombreux essais au Laboratoire Industriel de Saint-Fons. Les progrès sont significatifs mais pas déterminants.

Concernant le monomère, l'importance de la qualité est reconnue. Une meilleure purification par traitement sur charbon actif (BF 1.005.305 du 30 juin 1947) permet de simplifier les protocoles opératoires et d'améliorer les rendements. Au niveau de la polymérisation, un nouveau système amorceur est découvert. Travaillant sur les agents d'expansion pour la fabrication de mousse de PVC, divers produits sont synthétisés au laboratoire. Parmi eux, l'azoisobutyronitrile (qui se décompose thermiquement en dégageant de l'azote) se révèle aussi un excellent générateur de radicaux non peroxydiques. Le premier essai industriel est effectué le 17 septembre 1950; il est suivi d'une campagne en mars 1951. Le procédé est étendu ensuite aux trois ateliers de fabrication. A partir d'août 1951, l'azoisobutyronitrile remplace le peroxyde de benzoyle. Un brevet est déposé. Il s'avère malheureusement antériorisé de quelques jours par un brevet de Du Pont de Nemours à qui il faudra acheter une licence.

Le nouveau procédé est baptisé L50. Il n'apporte que des avantages par rapport au précédent: granulométrie, rendement, stabilité, transparence sont améliorés. Les croûtes sont en quantités plus faibles et sont plus faciles à détacher. La production est augmentée de 40%, à capacité égale. C'est un ballon d'oxygène, indispensable, dans le contexte nouveau de concurrence qui commence à se développer, pour maintenir un tant soit peu à flot le niveau de production de PVC masse. La nouvelle technique autorise une productivité plus importante (qui apparaît sur les courbes de tonnages annuelle), sans investissement. Elle retarde de quelques années la nécessité de trouver une nouvelle solution technologique. Mais elle ne résout pas le problème de fond évoqué plus haut. Les autres tentatives d'amélioration du cycle par adjonction de condenseur ne sont pas couronnées de succès en raison des problèmes d'encroûtement.

* *Changer de technologie.* Si l'on veut être compétitif, il faut imaginer un nouveau procédé, rechercher une solution alternative tout en conservant le principe de la polymérisation en masse, sans eau, ni solvant.

1950-1958 - Etape 2: autoclave horizontal. Procédé L51

En 1944, l'idée de faire des essais dans des réacteurs horizontaux et non plus verticaux^{xvii}, est dans l'air. Pourquoi horizontaux ? Les documents ne le précisent pas¹¹. La direction donne son accord pour installer dans l'atelier deux autoclaves d'essai de petite capacité 120 ou 200 litres: l'un tournant sur son axe, commandé à Firminy, l'autre fixe avec agitateur rotatif, commandé à Schmid-Laurent. Ces appareils sont équipés de regards de visée et de thermomètres.

Leur réalisation demandera beaucoup de temps, beaucoup plus que prévu. Ils sont réceptionnés seulement en juin 1946. Les retards successifs, auxquels participent les services internes, suscitent de violentes réclamations, à la hauteur des espoirs que l'on met dans ces procédés. Car on est pressé: "*on () attend (de ces autoclaves) des renseignements précieux pour la conception des futurs ateliers polymères*".

Passé l'année 1946, "*L'année 1946 n'a pas permis de changer encore les conclusions auxquelles on était arrivé, fin 1945, quant à l'opportunité de conserver ou d'abandonner le système de polymérisation en autoclave discontinu en masse, tel qu'il est mis au point et pratiqué par notre société*".

En fait, les résultats obtenus avec ces appareils nouveaux ne sont pas heureux, probablement à cause de l'agitation. On ne trouve pas de commentaire concernant les résultats obtenus avec l'autoclave fixe. Pour l'autoclave rotatif, le seul mouvement de l'autoclave tournant autour de son axe ne crée pas une agitation suffisante pour éviter la formation de blocs. L'ajout de corps inertes - billes, morceaux métalliques - est peu efficace, voire dangereux: la réaction n'est pas maîtrisée, les

¹¹ Ce type d'appareil rotatif est connu dans l'industrie chimique (voir acétate de cellulose). Le problème réside dans l'agitation (voir BF 592.423, 2 avril 1924)

emballages sont fréquents éventuellement accompagnés d'explosion qui projettent les corps métalliques comme une mitraille jusqu'à 100/150 mètres, selon une trajectoire perpendiculaire au passage d'accès à l'atelier d'entretien... Les essais sont abandonnés et l'autoclave rotatif est affecté à l'étude de la polymérisation en émulsion, étude prioritaire que l'on est justement en train d'engager en vue de son démarrage à Montluçon.

Quoiqu'il en soit, entre 1946 et 1950, aucun texte ne fait référence à d'autres appareillages nouveaux. Saint-Fons travaille sur la purification du monomère, les systèmes amorceurs, la polymérisation en émulsion, les copolymères, la chloration, mais apparemment pas sur une nouvelle technologie de polymérisation en masse.

En 1949, l'idée autoclave horizontal réapparaît. Est ce parce que depuis avril 1949, on observe le fonctionnement, à Montluçon, de plusieurs autoclaves horizontaux allemands où le chlorure de vinyle est polymérisé en émulsion, sans autre agitation que la rotation de l'autoclave ? Est-ce l'intuition ou le raisonnement logique que des masses sphériques lourdes introduites dans un tel appareil permettraient de détruire d'éventuels croûtes et blocs ? Quoiqu'il en soit, on pense à mettre des boulets dans un autoclave tournant : une étude systématique est engagée.

"Il se révéla que des boulets de petites tailles tournaient avec la poudre, n'engendrant aucune dispersion et provoquant ainsi des prises en masse et des démarrages intempestifs des réactions. Il fallait utiliser des boulets de taille et de poids tels qu'ils se mélangent à la poudre, ne restent pas au fond, mais ne soient pas entraînés au-dessus d'un certain niveau horizontal passant par l'axe de l'appareil, afin de ne pas pouvoir retomber lourdement."^{xviii}

Pour ces essais, on utilise un autoclave de 126 litres de capacité (diamètre intérieur: 490 mm, longueur utile: 670mm), constitué par un cylindre, avec double enveloppe, fermé latéralement par deux flasques. Toutes les parois sont plombées. *"Après des calculs d'approximation et des essais successifs"* on définit les caractéristiques des boulets: diamètre de 10 à 12 cm, poids de 6 à 7 kg. On en introduit 7 (ce qui correspond à la longueur d'une génératrice du cylindre plus 1 boulet). L'autoclave tourne autour de son axe: le contrôle est assuré par un thermomètre et un manomètre fixés sur l'autoclave donc tournant également. Les résultats obtenus sont intéressants. Les boulets sont efficaces à condition d'introduire avec le monomère une petite quantité d'alcool méthylique dont le rôle de "dispersant" évite les échauffements locaux et les "pointes de démarrage", donc la formation de croûtes dures et plastifiées^{xix}.

Les résultats étant particulièrement encourageants, il est décidé de tenter un essai dans un des autoclaves de 10 m³ de Montluçon, donc utilisé normalement pour la polymérisation en émulsion. On opère sur 950 kg de monomère. L'essai a lieu les 4 et 5 janvier 1951, en total désaccord avec le directeur de l'établissement qui refuse d'y assister. Il comporte une succession d'étapes:

1- la vérification de l'horizontalité. Les 116 boulets de plomb (diamètre 12 cm, poids de l'ordre de 8,9 kg en moyenne) sont chargés, à sec, pour contrôler leur bonne répartition régulière le long de la génératrice.

2- l'introduction des réactifs et polymérisation, La vitesse de rotation est de 11 tours/minute

3- la vidange par raclages et rotations successifs.

"En conclusion, le procédé se révèle comme étant absolument industrialisable, la conduite de l'opération est normale, le produit est de très bonne granulométrie et semble de bonne qualité. Par rapport au procédé L50 les avantages se situent au niveau des croûtes pratiquement absentes (on parle seulement de "crouelles") et en termes de productivité et de réduction de frais de main d'œuvre. L'inconvénient est la nécessité d'utiliser du méthanol (5% du monomère)."^{xx}

Quant au Directeur de l'usine, la vengeance n'ayant pas de prix, il adressera à l'usine de Saint-Fons, comme frais d'essais, une facture salée, à faire dresser les cheveux sur la tête du comptable local...

Rien ne remettra en cause, ni ne nuancera ces conclusions quant à la qualité du produit et à l'exceptionnel intérêt du procédé. Mais, outre le souci de protection industrielle, c'est l'adaptation

technologique qui va demander les plus gros efforts. Ce sont les dispositifs de chargement, dégazage du monomère, déchargement de la poudre, d'accès à l'intérieur de l'appareil, ainsi que de contrôles. Car au niveau chimique les systèmes amorceurs connus (le peroxyde de benzoyle et surtout l'azoisobutyronitrile) sont satisfaisants.

La protection industrielle du procédé est fondamentale; elles n'est pas chose aisée.

"Lorsque nous fîmes connaître au service brevet notre nouveau procédé, ce service nous répondit que faire tourner de la poudre, même en la polymérisant, n'apportait pas d'élément nouveau par rapport aux broyeurs à boulets connus et que, tel, le procédé n'était pas brevetable. C'est alors qu'à cette époque on parlait de la fluidisation des poudres. Il nous vint donc l'idée que, si le mouvement de rotation avec dispersion de la poudre par les boulets, en cours de polymérisation, pouvait provoquer un état de fluidisation de celle-ci, c'était justement cet état fluidisé qui permettait de polymériser du chlorure de vinyle en masse, tout en obtenant une poudre fine, sans grignons ni croûtes. (Un des ingénieurs) pensa, à ce moment, à utiliser une grande cuve ayant pratiquement le diamètre de l'autoclave et pouvait représenter une tranche de celui-ci. La cuve était équipée d'un couvercle fait d'une glace de verre. Il remplit cette maquette avec des poudres de polychlorure prises à différents stades de polymérisation et y introduisit des boulets traités par peinture fluorescente. Le tout fut mis sur un grand tour de l'atelier d'entretien, en position axe horizontal. La glace était éclairée par des lampes de Wood (lumière noire) et nous pouvions ainsi entr'apercevoir dans l'obscurité les points lumineux des boulets lorsqu'ils approchaient de la glace. Ainsi nous pûmes nous rendre compte, en faisant varier les vitesses de rotation, les natures des poudres et autres, qu'à certaines vitesses et en fonction des trajets des boulets dans la poudre, celle-ci prenait la consistance d'un liquide faisant des vagues. Les boulets entraînaient la poudre vers le haut de la paroi et celle-ci retombait et cela favorisait la mise en état de lit fluidisé " ^{xxi}.

Le brevet est déposé le 29 juillet 1952 (BF 1.079.772)

Sur le plan technologique les problèmes posés par cette technique (baptisée L51) sont multiples :

- Comparativement aux autoclaves verticaux, il n'y a pas de regard pour surveiller l'évolution du milieu: on ne voit rien ! C'est une situation nouvelle. Les contrôles de température ne sont pas fiables : *"Pour la température, l'extrémité des cannes s'entoure de croûtes et, au lieu de 50°, on peut monter jusqu'à 80°-90°" ^{xxii}*. Pratiquement c'est le suivi des températures d'entrée et de sortie de l'eau de la double enveloppe, reportées sur une feuille de papier millimétré, qui permet de suivre le déroulement de la réaction (comme un calorimètre, méthode surnommée "des petits carreaux") et plus précisément d'arrêter la réaction quand le nombre de petits carreaux prévus, pour un taux de conversion déterminé, est atteint.

- Autre problème technologique fondamental : le dégazage. Au début, on desserrait progressivement le tampon. Il a fallu imaginer un procédé industriel qui permette le dégazage pendant la rotation de la cuve. Ce procédé fait appel à une pipe introduite dans l'axe de l'appareil. Cette même pipe est utilisée pour la vidange ; le "fourneau", ouvert vers la phase gazeuse pour le dégazage, est tourné de 180° et plonge dans la phase poudreuse. Ces systèmes sont décrits dans deux brevets d'additions au brevet principal (64.382 du 13 mai 1953, 71.850 du 26 juin 1957).

Pour l'étude de la mise au point, deux autoclaves de 2,5 m³, de section identique à celle des autoclaves de Montluçon, donc très courts, sont montés. Ils entrent en service respectivement en juin 1952 (Fauvet-Girel) et mai 1953 (Sames-Reuter).

Les avantages de la technique autoclave horizontal L51 sont confirmés petit à petit. La qualité est meilleure; les frais de transformation sont plus faibles. Les appareils sont de grande capacité et rien n'interdit d'en envisager de plus importante. Les consommations de monomère à la tonne deviennent comparables à celles des autres procédés concurrents: on atteint 1.060 kg en juillet 1953.

Le programme de développement comporte d'abord la construction d'un atelier industriel équipé d'un autoclave de 9 m³, en acier, en provenance temporaire de Montluçon (démarrage novembre

1953), et d'un second (Sames-Reuther), plaqué acier inoxydable, de même capacité mais de section double (février 1954).

L'intérêt du procédé étant confirmé, une première tranche de 9 autoclaves de 12 m³, de 1m de diamètre, est installée en 1956. Ils sont équipés de boulets de 15 cm de diamètre, pesant 21 kg, constitués par une coquille d'acier nickelé de 5 mm d'épaisseur remplie de plomb. (Les boulets en plomb sans protection acier se déforment et, de plus, communiquent une couleur grise au PVC). Une seconde tranche identique est installée 2 ans plus tard avec quelques améliorations importantes, au fil des ans, en particulier l'installation de condenseur qui permet de réduire la durée des cycles de polymérisation.

L'originalité du procédé rend la Direction de l'usine prudente. En 1954, pour le Directeur de la division, cet investissement "*est un acte de foi, car nos concurrents présentent de bonnes qualités de résines, d'un bon prix de revient. Se lancer dans la bagarre c'est croire à la rentabilité de notre procédé et à la qualité au moins égale de notre résine*". Cet acte de foi repose, quand même, sur quelques supports solides: l'échelle de production unitaire, avec cette nouvelle technologie, amène le PVC masse au niveau de ses concurrents émulsion et suspension (moins productifs, d'ailleurs, au m³) (Pechiney exploite encore des autoclaves de 8 m³, mais réfléchit, il est vrai, à des capacités plus élevées. Rhône-Poulenc utilise des appareils de 12 m³). Le rapport de la quantité de monomère chargé pour 100 kg de polymère fabriqués est passé de 1,3 en 1951 à 1,05 en 1958. La productivité permet de gagner considérablement sur le prix de revient qui passe de 225 F à 160 F le kilogramme.

Le procédé est estimé dans le milieu professionnel. Les études de la société Arthur D. Little créditent deux avantages au nouveau procédé masse:

- le coût des investissements estimé inférieur de 20% à celui du procédé classique en suspension,
- la qualité, comparable à celle des meilleurs produits américains.

Certaines sociétés étrangères manifestent un intérêt vis à vis du procédé: General Tyre, Colombian Southern Chemicals, Diamond Alkali Work, Wyandotte, Harshaw Chemicals, Pennsylvania Salt Manufacturing Company aux Etats-Unis, Toa Gosei Denki Kagaku au Japon, Calico Mills en Inde.

Parmi ces contacts certains se concrétisent. Des contrats sont signés avec Wacker en 1956 (démarrage d'un atelier de 300 tonnes/mois en 1957), avec Toa Gosei en 1957, pour 500 tonnes/mois. Début 1959, la société Monsanto propose par l'intermédiaire de la société Boussois, une collaboration, Monsanto apportant le procédé de synthèse du monomère (ex-éthylène) et Saint-Gobain le procédé de polymérisation en masse. La proposition est refusée.

La technique horizontale L51, associée d'ailleurs au système amorceur de la technique L50, arrive à point nommé pour sauver la polymérisation en masse. Depuis 1950, la position du PVC masse s'effrite. Sa part nationale passe de près de 70% en 1948, à 30% en 1950, à 12% en 1955. Pourtant, depuis la seconde moitié de l'année 1950, la guerre de Corée a engendré un mouvement économique puissant qui favorise le développement industriel de l'Europe occidentale, mouvement qui ne se démentira pas avant longtemps. Le PVC y participe en France avec des taux de développement élevés: 20 % par an, parfois davantage. Mais Saint-Gobain est étranglé par ses coûts, son manque de capacité. L'arrivée du procédé L50 ralentit la chute, évite probablement une catastrophe, mais ne permet pas de tenir tête à des concurrents nouveaux, agressifs et disposants de qualités nouvelles.

Pechiney, après un décollage difficile, profite de la nouvelle situation économique, avec ses qualités émulsions d'abord puis avec ses qualités suspension (y compris copolymères) qui attaquent directement le marché de la masse.

Solvic démarre une unité à Tavaux (Doubs), en 1953. Pour son premier exercice qui ne compte que 6 mois, la société assure 13% de la production française, près de 29% en année pleine, pour 1954. On le constate : "*La concurrence la plus agressive pour le Gobinyle est le Solvic dont l'apparition pendant l'été (1953) s'est traduite immédiatement par une baisse de près de 10%*."

Pechiney reste sans doute le plus gros producteur de résines vinyliques et continue de marcher de l'avant sur le plan des tonnages et de la technique. Rhône-Poulenc et Kuhlmann suivent assez mollement."

Avec les prix, les marges baissent. *"Nous ne sommes plus, avec le PVC et le phtalique, sur des produits de luxe, à grosse marge, mais sur des produits de bataille, à petite marge."*

Les limites du procédé horizontal L51

La technique L51 permet de récupérer quelques pourcentages de parts de marché. Pour aller plus loin, il faut améliorer encore la productivité du procédé et créer une gamme de qualités (granulométrie, masse molaire) permettant de répondre aux besoins des multiples techniques de transformation qui apparaissent et se développent. Or, le PVC masse reste frappé d'un défaut majeur (outre la morphologie de sa poudre qui rend impossible son utilisation dans les applications "pâtes") : sa densité apparente est très faible: de l'ordre de 0,15 à 0,25. C'est un problème de granulométrie, de répartition granulométrique, de structure de grain et, sur ce point le PVC masse est en infériorité flagrante par rapport au polymère fabriqué en suspension. Or, dès 1954, on constate que *"dans le monde entier, on semble attacher de plus en plus d'importance à la densité, certains mélanges au ribbon blender ne fonctionnant qu'avec des densités supérieures à 0,5"*. En effet, la transformation évolue. Alors que les machines étaient alimentées, jusqu'à présent, par des compounds granulés, les nouvelles techniques s'orientent vers l'alimentation directe avec des mélanges de poudre. Les conditions d'alimentation, la caractéristique de la poudre, conditionnent la productivité des équipements et la qualité des produits obtenus.

En d'autres termes le Gobinyle, à cause de sa masse volumique faible, n'est pas adapté aux marchés les plus dynamiques : ce n'est pas un produit polyvalent.

Le développement amont.

Au niveau du monomère, l'augmentation des capacités internes se poursuit, la sécurité de l'atelier est améliorée par l'installation d'un équipement de refroidissement du monomère dégazé en cours et en fin de polymérisation, ce qui résout le problème des "résines explosives". Mais également il faut continuer à rechercher d'autres sources extérieures. Dans cet esprit, Saint-Gobain participe à la constitution de la Société Dauphinoise de Fabrications Chimiques (DAUFAC) créée le 27 janvier 1956 avec, à parts égales, Ugine, Progil et Rhône-Poulenc, pour construire un atelier de 1.000 tonnes/mois, dans un premier temps, de chlorure de vinyle monomère, à Jarrie (Isère)

Le développement aval

Le développement des procédés L50 et L51 a mis à disposition des quantités croissantes de résine. Corrélativement, la production de Lucolène augmente. Pour le Lucoflex, la filiale américaine donne quelques soucis mais l'activité française se maintient à un niveau intéressant. En juin 1953, Saint-Gobain (40%) fonde avec un groupe de tubistes: Louvrois-Montbart (26%), Escaut et Meuse (26%), Société Métallurgique du Bourget (8%), la Société Industrielle de Gaillon (SIG), pour la *"la fabrication de tubes en matière plastique d'abord Lucoflex puis ultérieurement polyéthylène, polyester"*, élargissant les débouchés du Gobinyle dans le domaine des tubes *"qui ne fut jamais une vocation de Saint-Gobain"*. Une usine est construite à Gaillon (Eure) et équipée d'extrudeuses pour fabriquer des tubes de diamètres moyens. La fabrication de Montluçon est transférée progressivement à Gaillon.

Avec les années 50 s'ouvre un autre débouché important: le Rhovyl. Dans le courant de l'année 1947, Rhône-Poulenc propose à Saint-Gobain d'entrer dans le capital d'une société en cours de constitution dont la raison sociale est la fabrication de fil et fibres textiles en PVC. Saint-Gobain accepte d'y entrer à hauteur de 22,5% aux cotés de Rhône-Poulenc, Rhodiaceta et le CTA (Comptoir des Textiles Artificiels). L'intérêt est que *"les fondateurs comptent sur Saint-Gobain pour mise à disposition du polymère"* (1947) conjointement avec Rhône-Poulenc. Ce rôle sera joué et respecté

pendant de longues années dès le démarrage de l'usine de Rhovyl, le 8 décembre 1949, à Tronville en Barrois¹².

Aussi, si l'on cumule les enlèvements pour Montluçon, Gaillon et Tronville, malgré l'accroissement de la production de PVC masse, la marge de polymère brut disponible est faible. Même si la situation se détend, on note en 1960 que le nombre d'utilisateurs est restreint: 7 clients se partagent 90% de la production. C'est une situation délicate.

Après 1963 - Etape 3: La polymérisationensemencée

Dans la seconde partie des années 50, la Compagnie est confrontée à deux nouveaux défis:

- 1) - la nécessité d'améliorer la qualité, c'est à dire d'augmenter la densité apparente de la poudre,
- 2) - l'adaptation nécessaire du procédé industriel pour répondre au développement du marché.

L'enjeu est important. Pour la deuxième fois en quelques années, le devenir du PVC masse est remis en question.

Pour ce qui concerne la faible densité de la poudre, il est à craindre cependant que ce soit là une caractéristique incontournable, inhérente à la technique en masse, donc un objectif inaccessible. A telle enseigne qu'il est décidé, en 1958, d'entreprendre des recherches sur la polymérisation en suspension afin de mettre au point une qualité de polymère adaptée à la technique de mise en œuvre dite dry-blend, en vue exclusive des applications calandrage et gainage électrique. (Ces recherches seront arrêtées lors de la création de la société Pechiney-Saint-Gobain). Concurrément, on essaye, mais sans succès, d'acquiescer un procédé suspension aux Etats-Unis. Cependant, dès 1955, on découvre que la masse volumique apparente (MVA) augmente lorsque la polymérisation est démarrée sur "un pied de cuve", c'est à dire en présence de PVC en dispersion dans le monomère provenant d'une opération antérieure. C'est un fait directeur intéressant et un paramètre nouveau.

Pour ce qui concerne l'avenir du procédé, faut-il conserver la taille des unités de base actuelle de 12 m³, voire concevoir des réacteurs de plus gros volume, énormes masses tournantes dont la gestion risque d'être compliquée, ou bien chercher une autre voie ? Il y a, là, source à polémique. C'est indéniablement "l'autre voie" qui a la préférence, c'est à dire changer le système d'agitation de la masse réactionnelle en remplaçant le couple boulets-autoclave tournant par agitateur tournant, axial, en autoclave fixe et, mieux, rechercher à rendre le procédé continu, ce qui, pense-t-on, permettrait aussi, peut-être, de maîtriser davantage les caractéristiques de la poudre.

Etude d'un procédé continu

La décision de travailler sur un procédé continu prend corps semble-t-il dès 1956. L'idée et l'ambition ne sont pas nouvelles. Mais les connaissances accumulées apportent plus de chances que par le passé. A partir de cette date des essais exploratoires sont effectués. La polymérisation en présence de quantité importante de polymère, revendiquée par un brevet de la BASF (BF 1.087.197) est étudiée, mais elle n'apparaît pas très intéressante. Malgré des résultats négatifs, il est décidé de poursuivre: un projet d'installation est imposé par le bureau d'étude. Un premier montage pilote est programmé pour Saint-Fons. Le réacteur de polymérisation est toujours horizontal mais fixe. Les boulets sont remplacés par un agitateur à ruban, en forme d'hélice, type ribbon-blender, modèle d'agitateur recommandé par les spécialistes de génie chimique pour le brassage de poudre et dont l'application à la polymérisation en masse du chlorure de vinyle fera l'objet d'un dépôt de brevet (BF 1.257.780 du 26 février 1960). Cette technique apparaît comme un bon progrès pour supplanter l'autoclave tournant. Conjointement, sont menées l'étude du polymérisateur précédent (technique L51 avec autoclave fixe, agitation par ribbon blender) et la mise au point d'une installation en continu. Dès les premiers essais, il se confirme que le nouveau système d'agitation améliore la densité de la poudre (densité apparente passant de 0,35 à 0,60, granulométrie resserrée, meilleure prise de plastifiant).

¹²Voir chapitre Rhovyl

Parallèlement est confiée au Centre de Recherches de la Croix de Berny, nouvellement créé, l'étude de la polymérisation du chlorure de vinyle par les rayonnements ionisants, en l'occurrence le rayonnement gamma d'une source de Cobalt 60. C'est l'époque où tout le monde s'interroge (et rêve) sur l'intérêt de cette nouvelle source de radicaux libres, vierge de tout résidu organique. Compte tenu des contraintes de sécurité rigoureuses qu'impose l'utilisation d'une source radioactive, les chercheurs sont conduits à isoler le volume irradié dans lequel circule le monomère, donc à travailler en continu, et à mettre au point, pour étudier le suivi de la réaction, une technique d'extraction et de séparation du polymère de son milieu réactionnel, en cours de polymérisation (BF 1.121.084 du 3 février 1955, BF 1.141.579 du 23 janvier 1956). Il faut, pour cela, concevoir certaines solutions technologiques. L'étude de la voie radiochimique fait long feu¹³. Cependant, les études de la polymérisation en continu sont poursuivies à la Croix de Berny par amorçage chimique, avec l'azobisisobutyronitrile, dans un autoclave rotatif, à boulets, de 40 litres.

..S'agissant de cette petite installation pilote, les conclusions de la Croix de Berny, ^{xxiii} sont positives quant à l'intérêt d'un procédé continu: économie de catalyseur, taux de croûte limité et acceptable; conduite de la réaction souple en jouant sur les deux paramètres, débit de monomère et concentration en catalyseur, permettant d'obtenir des densités de poudre élevées. Mais, compte tenu de l'échelle de l'étude "*les domaines possibles de variation des paramètres sont trop étroits, les quantités formées trop faibles pour permettre l'étude systématique de leurs propriétés. Il paraît raisonnable () de passer à l'installation semi-industrielle.*"

En juin 1959, il est convenu d'associer les deux études, celle de Saint-Fons, autoclave fixe horizontal avec agitateur type ribbon blender, (appelé procédé M60), celle de la Croix-de-Berny, autoclave tournant avec agitateur à boulets (Procédé X59), avec "*la préoccupation dominante de mettre au point une résine PVC masse de qualité différente de celles obtenues avec le procédé L51 pour répondre aux problèmes d'application que notre Gobinyle C1 ne peut résoudre*"^{xxiv}.

Polymérisationensemencée discontinue, en deux étapes

Malgré le travail de plusieurs années et l'important investissement de l'installation d'un atelier pilote, la polymérisation en continu est un échec, elle ne fonctionne pas au-delà de 50 à 100 heures, problème d'encroûtement, problème de qualité de la résine: l'hétérogénéité des temps de séjour des grains conduit à une hétérogénéité des caractéristiques morphologiques de ces grains et à la formation de grains vitreux. Mais les études de Saint-Fons avec le dispositif d'extraction de la Croix-de-Berny qui permet d'examiner quasiment "en situation" les particules en croissance, donc leur évolution morphologique, au microscope binoculaire, vont conduire à des constatations révolutionnaires battant en brèche les convictions établies.

Ces constatations portent essentiellement sur l'effet de l'agitation. On découvre que l'agitation au début de la réaction, quand le milieu est liquide, joue un rôle fondamental sur l'architecture des grains du produit final, donc sur les caractéristiques de la poudre. Or, jusqu'à présent cette première phase, qui ne présente pas de difficulté au niveau des échanges thermiques, était totalement négligée. Ainsi l'agitation ne doit plus être considérée uniquement comme un outil de brassage et d'homogénéisation de la poudre, facilitant les échanges thermiques, mais aussi comme un paramètre primordial participant à l'élaboration de l'architecture des particules de polymère à partir des granules élémentaires submicroniques, donc dès l'origine.

"Les résultats d'études récentes () en particulier l'étude des pieds de cuve et celle des adjuvants tensioactifs, semblent indiquer que la phase la plus importante de la polymérisation, en ce qui concerne la texture de la résine, se situe au début de la réaction, au moment de la formation des grains. Si cette hypothèse est confirmée, il suffit de réaliser une agitation très efficace au début de la polymérisation, lorsqu'on se trouve en phase liquide, pour obtenir des grains de polymère de granulométrie régulière et fine. Il suffit ensuite d'assurer un brassage lent de la masse pour évacuer

¹³ Elle est poussée cependant jusqu'au niveau petit pilote, à Saint-Fons, essais qui donnent lieu à un incident paraît-il homérique par suite du décrochage de la source radioactive !

les calories de la réaction et éviter une prise en masse, même partielle, qui détériorerait cette granulométrie.

Nous avons réalisé une double agitation dans un autoclave vertical de 200 litres:

- rapide, au moyen d'une turbine "bicône" efficace tant que l'on se trouve en phase liquide,
- lente au moyen d'un agitateur "à ancre", bien adapté au brassage de la phase pâteuse, puis poudreuse, permettant ainsi une élimination régulière des calories"^{xxv}

Pour ces premiers essais les conclusions publiées dans le rapport mensuel du mois suivant (décembre 1961) sont particulièrement encourageantes: *"amélioration considérable de la granulométrie: resserrement de la répartition des grains, augmentation de la finesse, augmentation sensible de la densité apparente"* qui passe de 0,15 à 0,40 environ.

Il faut donc distinguer deux étapes dans l'opération de polymérisation: l'étape de constitution des grains, sous vitesse élevée, l'étape de croissance sous vitesse lente. *"L'invention (du nouveau procédé) a consisté à scinder la réaction de polymérisation en masse en deux phases successives, chacune étant réalisée dans le matériel le mieux adapté au milieu et dans les conditions les plus favorables pour l'obtention des qualités de résines souhaitées"*^{xxvi}. C'est l'objet du brevet BF 1.357.736 (26 février 1963) : agitation en deux temps dans le même appareil: rapide jusqu'à 7 à 12 % de conversion, aussi réduite que possible ensuite.

Ce dispositif expérimental n'étant pas extrapolable ; on se tourne vers une opération en deux étapes, mais dans deux appareils distincts. La première étape a lieu dans un réacteur vertical classique, à agitation rapide (turbine à pales plates type Lightning): elle est courte et le taux de conversion faible (7%). C'est la "prépolymérisation". Dans la seconde étape, la dispersion du prépolymère est transférée dans un autoclave horizontal soit rotatif, à boulets, soit fixe avec un agitateur mobile, à cadre où la polymérisation proprement dite est effectuée

La découverte de ce procédé, par ensemencement, le troisième procédé en 14 ans, est capitale car elle va porter la polymérisation en masse du PVC au rang des techniques de polymérisation majeures¹⁴. Elle répond à beaucoup de souhaits: elle autorise en effet la diversification des produits, la préparation de résines adaptées à des usages particuliers, en jouant sur la densité apparente, la compacité, la porosité. Aussi, durant les années suivantes, les activités de recherches vont prendre une plus grande importance, en assistance au développement du procédé. Elles portent principalement sur le perfectionnement technologique et sur le système amorceur.

Plusieurs brevets sont déposés, déclinés souvent sous forme de plusieurs brevets d'addition couvrant les différents types d'agitation. Le brevet maître est le brevet français 1.382.072 (1er mars 1963). C'est le brevet du procédé industriel où les deux étapes sont séparées. On prépare un prépolymère par polymérisation sous vive agitation jusqu'à un taux de conversion de 7 à 15%. Ce prépolymérisat est ensuite transféré dans un second réacteur où la polymérisation est poursuivie sous faible agitation^{xxvii}. D'autres brevets viendront compléter notamment les brevets français 1.427.935 et additions, 1.4367.44 et additions (voir tableau en Annexe 4).

Les premiers essais semi-industriels sont effectués sur un autoclave à boulets de 200 litres, puis de 3 m³. Deux chaînes industrielles entrent en production en 1963 selon le nouveau procédé. La première est un réemploi de 18 autoclaves rotatifs, avec agitation à boulets. Ils sont équipés de prépolymériseurs : un pour 4 réacteurs. La seconde est constituée par 4 réacteurs horizontaux de 12 m³ et 16 m³, fixes, équipés d'agitateurs à hélice et alimentées par un seul prépolymériseur de 8 m³. Par la suite, des progrès importants sont apportés : installation de condenseur, mise au point de systèmes amorceurs rapides, les deux contribuant à des réductions significatives de la durée de polymérisation progressivement ramenée de 12 heures en 1965, à 8 heures en 1968, et à 4 heures en 1974 (voir tableau annexe 4). La taille des réacteurs passe progressivement de 16 m³ à 25 m³ puis 45 m³.

¹⁴ A partir du 1er janvier 1962, l'établissement de Saint-Fons n'est plus géré par la Compagnie de Saint-Gobain. Il appartient à sa filiale Pechiney-Saint-Gobain.

Retour au réacteur vertical

Les chercheurs de Saint-Fons n'avaient pas abandonné l'idée d'un retour au réacteur vertical. Malgré les progrès réalisés sur l'équipement d'agitation celui-ci reste encore imparfait. L'agitation n'est pas suffisante pour éviter la stagnation de certains grains compacts, les « fish-eyes », qui n'absorbent pas le plastifiant et, partant, sont source de points d'hétérogénéité. Il faudrait une agitation parfaite auquel seul, apparemment, l'autoclave vertical pourrait prétendre. Par ailleurs, près la découverte de la dangerosité du chlorure de vinyle monomère, les normes exigibles sont devenues plus contraignantes. Or les autoclaves verticaux sont plus faciles à nettoyer avec les appareils à jet d'eau sous pression. Dans les autoclaves horizontaux, il reste toujours de petites quantités de polymère sous forme de grains ou croûtes gonflés de monomère. On cherche donc à revenir aux autoclaves verticaux : c'est le projet "vertical", à double agitation, l'une à vis type ribbon blender et l'autre en fond de cuve. Après des essais en réacteur de 2 m³, un pilote de 8 m³ est construit ; il entre en fonctionnement en avril 1966. La chaîne industrielle démarre en 1972 avec des autoclaves de 30 et 36 m³ (prépolymériseur de 20 m³). Une deuxième est opérationnelle en 1978 avec 3 autoclaves de 50 m³^{xxviii} munis d'agitateurs coaxiaux tournant en sens inverse et prépolymériseur de 30 m³

La polymérisation en masse avec prépolymérisation est une réussite.

- la productivité a été multipliée par 3,5 à 4 par rapport au procédé d'origine
- l'avenir du procédé est assuré pour longtemps alors que, malgré ses avantages, la technique L51 était vouée nécessairement à un déclin rapide, en raison des caractéristiques physiques de la poudre.
- les parts de marché s'accroissent significativement (On arrive à 24% en 1969 partant de 16% en 1960).
- Le procédé acquiert une reconnaissance internationale. Entre 1966 et 1980, une vingtaine de licences sera vendue

En 1982, au moment où l'activité PVC de Saint-Fons passe dans le giron du groupe Atochem (en fait transitoirement par la société Chloé), les principales références de la gamme commerciale des résines Lucovyl fabriquées en masse sont les suivantes

- RB 8010 : injection, calandrage rigide, extrusion
- BB 9010 : feuilles et plaques rigides
- GB 9550 : feuilles et plaques souples
- GB 1150 : tubes
- GB 1320 : extrusion et calandrage plastifié

En 1940, la Direction de l'usine de Saint-Fons accueillait avec beaucoup de réserves cette nouvelle fabrication qui lui était imposée, une fabrication nouvelle, issue de la chimie organique, dans une usine dédiée entièrement jusqu'à présent aux activités traditionnelles de chimie minérale. 63 ans plus tard, la totalité des activités de chimie minérale (appartenant alors à la société Rhodia) est arrêtée. Ne subsiste que la production du polychlorure de vinyle, au niveau de 200.000 tonnes, exploitée par Arkema.

Polymérisation du chlorure de vinyle à basse température

La liste des brevets déposés par la Compagnie de Saint-Gobain et Pechiney-Saint-Gobain est dressée sur un tableau en Annexe 4. On peut remarquer qu'à partir de 1965 la plupart des brevets portent sur la polymérisation à basse température. La structure du polychlorure de vinyle (son organisation macromoléculaire) est liée à la température de polymérisation. Une température basse favorise la cristallinité (faible pour les qualités classiques) dont dépendent les propriétés thermomécaniques. Des systèmes à haute cristallinité potentielle seraient intéressants, en particulier pour la fabrication de fibres textiles; l'étirage après filature permet de développer cette cristallinité et d'accroître les propriétés mécaniques. L'élévation de la température de ramollissement, conséquence

de l'augmentation des domaines cristallins ouvrirait le champ d'application du polychlorure de vinyle.

Des études de laboratoire sont entreprises à partir de 1958, au Centre de Recherches de la Croix de Berny. Sous réserve de trouver les systèmes catalytiques adaptés, il est possible de polymériser, en émulsion et en suspension jusqu'à 0°C et même moins, en modifiant la phase continue aqueuse, mais il n'est pas possible d'opérer à très basse température (-40°C par exemple). La polymérisation en masse n'a pas les mêmes contraintes, sauf celles de trouver le système catalytique convenable. Les premiers travaux sont effectués avec trois constituants : un peroxyde, le triacylborane et l'hydrazine, à -15°C. Ce système apparaissant difficilement transposable, des travaux sont repris à Saint-Fons et à la Croix de Berny en utilisant d'autres systèmes amorceurs, avec des succès différents: irradiation UV en présence de promoteur, système eau oxygénée, acide ascorbique, fer. Rhône-Poulenc de son côté a étudié, jusqu'au niveau d'un pilote de 8 tonnes/mois, la polymérisation à -10°C, en milieu dispersé. En définitive, cette étude, qui pensait-on, devait intéresser vivement Rhovyl, n'a pas eu d'aboutissement industriel.

Polymérisation en émulsion (Montluçon)

Si la polymérisation en masse du chlorure de vinyle a constitué la ligne de développement majeure, privilégiée, de Saint-Gobain, en raison des propriétés de transparence et de stabilité du polymère, l'idée de s'intéresser aux autres techniques plus classiques (émulsion, suspension, solution) utilisées par les concurrents s'est manifestée assez rapidement, dès le début des années quarante. C'était, au départ, des tentatives pour préparer des compositions avec l'acétate de vinyle dont les copolymères pauvres en chlorure de vinyle, solubles dans le milieu monomère, ne sont pas justiciables de la polymérisation en masse. Ce fut, par la suite, des tentatives pour pénétrer des marchés inaccessibles aux produits obtenus en masse et, partant, de consolider la gamme donc de contribuer à l'économie du Gobinyle.

Pour la suspension, on a vu, plus haut, que l'intérêt était tardif, et limité.

"Il s'agit de mettre rapidement au point un procédé permettant l'obtention d'une résine étendant la gamme de Saint-Gobain en calandrage et câblerie, la résine devant facilement être employée en dry-blend"^{xxx}.

"Il est certain que cette qualité spéciale permettra de combler immédiatement un vide dans notre gamme commerciale. Par contre, il est tout à fait exclu de rechercher la mise au point d'une résine suspension à usage général" (1959)^{xxx}

Les essais sont effectués, à Saint-Fons, en autoclave de 200 l, puis à Montluçon, au niveau pilote, en autoclave Pfaudler de 1.000 litres qui semble être l'échelle limite des essais. Parallèlement, on cherche à acquérir un procédé aux Etats-Unis. Mais les accords avec Pechiney et la création de Pechiney-Saint-Gobain mettent un point final à cette étude.

Toute autre, et beaucoup plus conséquente, est l'histoire de la polymérisation du chlorure de vinyle en émulsion. Dès 1941, le laboratoire d'Aubervilliers sait fabriquer des latex à 25% d'extrait sec. Il s'agit probablement moins d'une étude que d'essais ponctuels: les moyens mis en oeuvre sont réduits. Sur la connaissance des émulsions, on a recours au Professeur Dubrizay comme conseiller. Mais avec la fin de la guerre, l'ouverture des usines allemandes, la connaissance de leurs procédés, la liberté d'usage de ces procédés, la possibilité d'acquérir le matériel correspondant, semblent rendre plus facile, aux yeux de la Direction, l'accès à une technique, dont l'acquisition, comme on l'a vu précédemment, conforte la politique PVC de Saint-Gobain.

En 1945-1946 un ingénieur séjourne en Allemagne. Par ailleurs, on s'associe les services d'un Allemand, le Docteur Schönburg, dont le rôle ultérieur n'apparaît cependant pas très conséquent. L'étude de laboratoire est conduite à Saint-Fons, en autoclave de 50 litres, puis en autoclave horizontal de 200 litres. A ce niveau, on sait préparer des émulsions à 35/40% de polymère. Et il est décidé de s'engager dans une production industrielle. La fabrication est prévue dans l'usine de Montluçon où sont installés trois autoclaves horizontaux de 10 m³ (leur nombre sera porté à 5 ultérieurement), gros

cylindres revêtus intérieurement de plomb, tournant sur des galets à une vitesse de 10 à 20 tours/minutes, sans autre système d'agitation interne. Ces appareils viennent de l'usine de Rheinfelden (appartenant à l'I.G. Farben) en Allemagne. Ce sont des appareils quasiment neufs, normalement destinés, à l'origine, à la chloration du PVC.

Le démarrage a lieu 1^{er} avril 1949, par une équipe de Saint-Fons. La dénomination du produit est Gobinyle CK. Le monomère provient de Saint-Fons d'où il est acheminé par camion et de Rheinfelden. La formule de polymérisation utilise l'eau oxygénée comme amorceur et le mersolate de potassium (fabriqué par Bayer) comme émulsifiant. La charge de monomère est de 2 tonnes pour 4650 kg d'eau et 133 kg de mersolate. La polymérisation dure 24 heures. Le latex est séché par atomisation dans un appareil Kestner équipé d'un cyclone. Le démarrage et les premiers essais se déroulent correctement. Deux mois plus tard, la qualité est jugée suffisamment bonne pour que la commercialisation soit engagée (mai 1949).

Saint-Gobain fonde beaucoup d'espoirs sur la polymérisation en émulsion. Les raisons ont déjà été évoquées. Dès le départ, outre la polymérisation proprement dite, sont envisagées deux autres installations : une unité pilote de fabrication de pâtes au tricrésylphosphate et au dioctyl phtalate, et un procédé continu pour lequel un avant-projet a été élaboré fin 1948 à Saint-Fons et dont la mise en service est souhaitée pour mai 1950.

Après ce démarrage heureux commencent les difficultés. Le problème le plus important est la disponibilité en émulsifiant de qualité. La formule utilisée met en oeuvre un dodécylsulfonate allemand, le mersolate K ou MK (de Bayer) contre l'avis, semble-t-il, du laboratoire de Saint-Fons. A la lecture de la préparation des solutions de ce produit on subodore que sa qualité n'est peut-être pas constante:

"On reçoit (le Mersolat) en fûts de 200 kg. Le contenu n'est pas très homogène et présente la plupart du temps une phase très épaisse, souvent dure. On homogénéise le plus possible. On disperse dans l'eau, chauffe à 70°C, neutralise à l'acide phosphorique, traite à l'eau oxygénée, puis, après au charbon CECA. On obtient ainsi un liquide avec une couche huileuse surnageante, que l'on sépare par décantation. Ensuite on filtre et on obtient la solution d'émulsifiant."

A cause de l'émulsifiant, tant pour des questions de qualité que de disponibilité, la fabrication doit être arrêtée en septembre et octobre 1949 et marcher à feux réduits jusqu'à la fin de l'année. Car, sur le plan commercial, c'est aussi "un demi-échec" dû "à notre insuffisance technique", mais aussi parce que "nous nous étions fiés à l'expérience allemande pour l'équipement et l'exploitation de Montluçon". Si la qualité du PVC est justifiée par celle de l'émulsifiant, l'absence de contrôle, lui, explique la mise sur le marché de produits de mauvaise qualité. Les conclusions en sont tirées: il faut équiper les ateliers de production de laboratoires pilotes et aussi de laboratoires de contrôles, ces derniers dépendants du service commercial.

Les formules sont reprises au laboratoire de Saint-Fons et extrapolées à Montluçon. Elles sont commercialisées sous l'appellation :

C513 : résine de masse molaire moyenne (calandrage, extrusion en plastifié)

C523 : résine de masse molaire élevée.

Le problème de l'émulsifiant reste permanent. On tente de remplacer le mersolat par l'Ekazol H40, dodécylbenzènesulfonate des Etablissements Kuhlmann. Toutefois, la base chimique de fabrication de ces produits sulfonés (paraffines d'origine pétrolière) étant malgré tout inconstante, on est confronté en permanence à des problèmes de qualité et de disponibilité qui ne sont pas sans conséquences sur la valeur marchande de la résine. Pour maîtriser cette matière première importante, une fabrication personnelle d'émulsifiant est même envisagée à Saint-Fons.

Parmi les applications du PVC émulsion, les pâtes occupent une place intéressante. Rhône-Poulenc en est le premier fabricant français avec les "Pâtes X". Les pâtes (Plastisols) sont des mélanges de PVC et de plastifiants vendus en l'état au client qui, après moulage, enduction, le transforme, sous l'action de la chaleur, en un produit plastifié souple. Le fabricant de PVC commercialise la pâte (qui ne nécessite qu'un modeste mélange) et/ou la résine elle-même qui doit

pouvoir être mise en oeuvre d'une façon aisée par le client-transformateur. Dans les deux cas, les caractéristiques rhéologiques de la pâte, achetée ou préparée, sont importantes et optimisées en fonction de l'outil de transformation.

Saint-Gobain tente de fabriquer des pâtes mais apparemment le projet fait long feu (L'atelier d'empâtage est mis à la disposition de la fabrication fin 1949, mais on ne préparera que 12 tonnes sur l'ensemble de l'exercice suivant), et surtout de produire la résine en poudre pour plastisols. A partir du 4^{ème} trimestre 1950, une qualité empâtable est proposée (C563). Dans un marché normalement très demandeur de ces qualités de PVC, l'accueil est réservé: "*Si cette qualité spéciale est acceptée dans son état actuel, elle ne jouit pas d'une grande faveur*". Deux ans plus tard on juge que la situation s'est améliorée: "*Nous sommes loin du Géon 121 (le produit de Goodrich qui fait référence sur le marché, ndlr) mais proche du Solvic 334. Les concurrents français ne sont pas arrivés non plus à faire du produit excellent*". Le succès est limité, à telle enseigne qu'il est envisagé d'acheter un procédé^{xxx1}. En fait, le développement est freiné, pendant les premières années, par

- les questions d'émulsifiant qui présentent un caractère chronique,
- la qualité du monomère
- un matériel mal adapté: "*Nous avons été victime dans cette polymérisation d'un matériel d'agitation trop faible*".

Et l'on déplore le prix de revient élevé : 220 F le kg pour un prix de vente de 230-250 F en premier choix, 150-180 F en second choix. A 220 F/kg, c'est sensiblement le prix de revient du PVC masse fabriqué avec le vieux procédé en réacteur vertical !

Durant la décennie 50, l'activité de l'atelier pilote, qui est équipé d'un petit autoclave horizontal de 40 litres, est consacrée à l'assistance à la fabrication et à l'étude des paramètres. Le système amorceur (l'eau oxygénée) est remplacé par le couple persulfate d'ammonium/métabisulfite). L'émulsifiant fait l'objet d'études de synthèses au laboratoire dans le but essentiel de maîtriser la cinétique de la réaction, donc la qualité et la reproductibilité des produits, sans autre remise en cause du procédé. La notion de granulométrie et d'ensemencement et leur importance pratique, n'apparaissent que vers 1960. On découvrira ainsi que la vidange toujours incomplète du réacteur horizontal laisse une petite quantité de latex réemployée dans l'opération suivante. Cette fraction résiduelle joue le rôle de semence pour l'opération suivante dont elle perturbe la croissance des particules et, partant, la granulométrie du latex final et les propriétés de la résine. Tout ceci d'une façon cyclique et à l'insu des fabricants.

L'atelier pilote est également équipé d'un petit atomiseur Niro pour l'étude des conditions de séchage.

En 1958, le procédé est considéré comme "*vieux*." On s'interroge: "*Ne faudrait-il pas acheter une technique ?*"^{xxxii}. Les années suivantes confirment ce jugement sévère. La comparaison des courbes de production avec celles des autres concurrents français en témoigne: la croissance de l'émulsion de Saint-Gobain est la plus faible. Notons pour être exhaustif que le procédé continu mentionné précédemment, étudié d'abord à Saint-Fons, puis à Montluçon où a été monté un réacteur pilote à faisceaux tubulaires, a été abandonné pour des problèmes d'encroûtement.

Les formules de Montluçon ne résisteront pas aux réorganisations de la fin des années 1960. La production est arrêtée en 1969.

Les copolymères

Copolymères avec l'acétate de vinyle¹⁵

La première étude documentaire sur la copolymérisation du chlorure de vinyle et de l'acétate de vinyle remonte à mars 1942, au Laboratoire Industriel d'Aubervilliers. Elle est suivie par quelques essais d'orientation ponctuels. Les copolymères d'acétate de vinyle font partie des objectifs de la

¹⁵ Pour l'acétate de vinyle monomère voir le paragraphe correspondant dans le chapitre Polyacétate de vinyle

Direction des Matières Plastiques. Fin 1943, alors que la Compagnie ne dispose pas d'une unité de production, il est cependant déjà prévu d'en produire 1.800 tonnes à l'horizon de 1948, à comparer avec 2400 tonnes d'homopolymère.

En 1943-1944, le laboratoire étudie la fabrication de copolymères à 5% d'acétate, en masse, que l'on dénomme CAO_X (où X est le taux d'acétate). Quoique plus délicate que celle du Gobinyle, la fabrication de CAO₅ apparaît possible et ne présente pas de difficultés particulières. La cinétique est un peu plus lente que celle du Gobinyle C et la durée de l'étuvage légèrement supérieure. Par contre on reconnaît aux produits certains avantages sur le Gobinyle C:

- très grande finesse de la poudre,
- solubilité plus grande
- feuilles plus lisses et plus transparentes
- économie de plastifiant
- grande stabilité thermique
- propriétés électriques excellentes

L'activité de recherches se poursuit, mais apparemment à un rythme lent et d'une façon discontinue, durant les années suivantes. Les essais sont poussés jusqu'au niveau des autoclaves industriels. Le taux d'acétate ne dépasse pas 10%.

Les conclusions globales restent toutefois très nuancées. *"Les résultats, quoique intéressants du point de vue technique, n'ont pas permis de conclure à l'opportunité de fabriquer le copolymère dans le système de polymérisation actuel"(1946)*. Craint-on de se lancer dans cette fabrication qui présente quand même quelques difficultés? A-t-on peur de s'engager avec une technique en masse qui ne permet pas de fabriquer des copolymères riches en acétate alors qu'à la même époque la décision est prise de développer l'homopolymérisation en émulsion en bénéficiant, après 1945, de la technique et de la technologie allemande? *"Aussi bien l'installation de Montluçon doit-elle prévoir une installation de fabrication de copolymères en émulsion suivant les techniques allemandes et américaines bien éprouvées"*

Le thème de la copolymérisation en masse n'est pas complètement enterré. Il donne lieu encore, de temps à autres, à quelques travaux notamment lorsque la nouvelle technique L51 est expérimentée. Une formule à 4% d'acétate est dénommée GA 1006. Il semble impossible de dépasser 8 % de monomère acétate de vinyle.

S'agissant de la polymérisation en émulsion, un objectif majeur motive l'étude, c'est la mise au point de produits pour disques microsillons (taux d'acétate de l'ordre de 15%). Sans succès. On prévoit une production de 50 tonnes de copolymères en 1949, 100 à 150 tonnes les années suivantes, mais il ne semble pas que ce programme ait pu être réalisé.

Sans succès, ou du moins sans développement industriel significatif également, sont les tentatives de fabrication de terpolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle-maléate acide de méthyle (MA), chlorure de vinyle- acétate de vinyle-anhydride maléique (AM). Et les contretypes des VYHH (Gobinyle AS), VAGH (Gobinyle AH)

Malgré la permanence d'une certaine activité de recherche, il n'y a donc pas de développement de copolymères d'acétate de vinyle. Au manque de détermination de la Direction s'ajoutent aussi des considérations techniques (la qualité des copolymères obtenus en émulsion est très inférieure à celle des produits suspension pour l'importante application des disques microsillon).

A côté des copolymères de l'acétate de vinyle, de nombreux autres comonomères esters ont fait l'objet d'essais dont l'importance est difficile à estimer. Des études sont mentionnées déjà pendant la guerre dans les laboratoires de Boulogne (acrylate de méthyle, maléate d'allyle, de méthyle, d'éthyle), sans aucune suite industrielle.

Copolymère avec le chlorure de vinylidène.

En 1945, la synthèse de divers dérivés chlorés de l'éthylène, en particulier le chlorure de vinylidène est étudiée au niveau semi-industriel. Des brevets sont déposés sur la fabrication du monomère (B.F. 1.005.607, B.F. 1.007.791) Les copolymères de chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène sont commercialisés en particulier par la Dow Chemical sous le nom de Saran. Quelques polymérisations sont effectuées au laboratoire de Boulogne; mais surtout un accord croisé avec la Dow est envisagé. Ce "*contrat d'échange technique () pour la mise à la disposition de Saint-Gobain du procédé de Dow sur le chlorure de vinylidène et à la mise à disposition de Dow du procédé de Saint-Gobain sur le chlorure de vinyle a été étudié aux Etats-Unis et soumis aux autorités françaises. S'il est finalement accepté, ce contrat permettra de prévoir en Europe la fabrication de Saran par nos soins dans des délais qu'il importerait de faire aussi courts que possible*". Finalement la société Dow se récusé. Mais le thème reste toujours présent dans les programmes de recherches. Des quantités expérimentales de copolymères préparés en émulsion (B.F.1.038.059) sont échantillonnées sous le nom de Gobène, à la Société Rhovyl, filiale de Saint-Gobain qui fabrique des fils textiles en PVC : le résultat est "*désastreux*". Un autoclave horizontal de 200 litres, revêtu de nickel, est spécialement commandé pour continuer l'étude de cette polymérisation (1951). C'est le Géon 202 de Goodrich (1952-1955) qui est visé. Son contre-type est le Gobinyle W. Ces tentatives ponctuelles cessent à partir de 1955.

Sources générales.

Archives de la Compagnie de Saint-Gobain (Blois), Archives de l'usine de Saint-Fons (Compagnie de Saint-Gobain, Pechiney-Saint-Gobain, Rhône-Poulenc), I.N.P.I. Document interne :Si l'histoire du PVC masse m'était contée... Bravard J. De la chimie organique aux matières plastiques Bull. Amicale des Retraités de Saint-Gobain (48, 21)

L'auteur tient à remercier vivement toutes les personnes qui, avec beaucoup d'amabilité, ont accepté d'apporter leur témoignage afin de permettre cette reconstitution historique: MM.Baeyert, Bonneau (correspondance), Desthieux, Michon, Néel (correspondance), Piganiol, Sans, Soussans, Thomas, Tisserant.

-
- i Sans:correspondance
 - ii Sans: correspondance
 - iii Sans: correspondance
 - iv Sans: correspondance
 - v Maurice Corbel Les boulangers de la chimie. Chronique des travailleurs de Saint-Gobain Saint-Fons 1937-1940; Claude Friedman, Bull.Ass.Rég. des Anciens du Groupe Rhône-Poulenc 46 10 2004
 - vi Maurice Corbel op.cit.
 - vii Arc.BloisExposé Eude Notre politique des matières plastiques 6 novembre 1942
 - viii Arc.Blois Note du 4 mai 1950 Service brevets Direction des Produits Organiques
 - ix Arc.Blois Delorme, Bluma Etude sur l'orientation future de la Compagnie de Saint-Gobain dans l'industrie des matières plastiques. Rapport interne 10 janvier 1943
 - x Arc.Blois Eude Note sur une politique de matières plastiques 24 mai 1943
 - xi Sans. Journée Lyonnaise des Matières Plastiques 19 avril 1947
 - xii Sans. Correspondance. M.Sans. Lucoflex. Matériau rigide à base de Polychlorure de vinyle. Journées Lyonnaise des Matières Plastiques Lyon 19 avril 1947
 - xiii Robert Michon Mes heures claires à la BAT Arexa 1997
 - xiv Arc.Blois Eude Exposé général (17 avrl 1945)
 - xv Arc.Pechiney Entretiens Saint-Gobain (Eude)-Pechiney (Jouven) 8 juillet 1946
 - xvi Arc.Blois Etude Historique des études Gobinyle (16 avril 1945)
 - xvii Arc.Blois Dossier 661 038 note 22 décembre 1944
 - xviii Entretiens avec M. Baeyaert
 - xix Arc.Blois Note sur les essais effectués en autoclave horizontal 21 mars 1951, Baeyert

-
- xx Arc.Blois Rapport Usine de Saint-Fons 17 janvier 1951 Baeyart, Lesavre, Asséna
- xxi Arc.Blois Document interne Historique du procédé de polymérisation en masse (anonyme peut être Baeyaert)
- xxii Arc.Blois dossier 293-286 Sibille
- xxiii Arc.Blois Centre de Recherches de la Croix de Berny note n°9 10 septembre 1959
- xxiv Arc.Blois Service de Recherches Techniques Saint-Fons. Programme de recherches 24 juin 1959
- xxv Laboratoire de Saint-Fons Rapport mensuel novembre 1961)
- xxvi J.C.Thomas, J.Jaeger, G.Steinbach ; Présentation Cinquantenaire de la Société de Chimie Industrielle
- xxvii Produits Chimiques Pechiney Saint-Gobain. Rapport 4 9/09/63 J.C.Thomas; Informations Chimie 26 sept 1965; Hauts Polymères 1 50 1968; Prix du Cinquantenaire de la Société Industrielle; J.C.Thomas, J.Jaeger, Mme G.Steinbach; Hydrocarbon, Processing 11 1968 J.C.Thomas; Chimie et Industrie 101 1 1969, Vigliecca, Labadie
- xxviii C.Friedmann ; Bull.Ass.Rég.des Anciens du Groupe Rhône-Poulenc 46 10 2004; Plast.Mod.Elast.9 24 nov.1979
- xxix Archives Saint-Fons Réunion recherches (19 mai 1959)
- xxx Archives Saint-Fons Programme de Recherches (juin 1959)
- xxxi Arc.Blois dossier 661-103 1958 rapport Bravard
- xxxii Arc.Blois dossier 661-103