

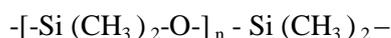
LES SILICONES	1
Chimie succincte des silicones	1
Synthèse des précurseurs chlorés	2
Polymérisation	3
Propriétés des silicones	3
Les applications	4
La naissance et le développement des silicones en France	5
Alais, Froges et Camargue - Pechiney	5
La Compagnie de Saint-Gobain	6
Saint-Gobain-SISS	8
L'usine SISS de Saint-Fons	8
Rhône-Poulenc	9
L'usine Rhône-Poulenc de Saint-Fons	11
Reprise des activités de la SIS par Rhône-Poulenc	12
Les produits	12
La production	12
Sources	13

LES SILICONES

Chimie succincte des silicones

Le but de ce paragraphe est de décrire sommairement la chimie des silicones en apportant quelques éléments de référence technique de base afin de mieux situer le développement historique français.

On appelle silicone les polymères dont le motif récurrent est représenté par (-Si (R,R)-O-) où R est un radical organique (Organopolysiloxane). L'accès le plus simple à ces structures macromoléculaires passe par l'hydrolyse des dérivés chlorés, les chlorosilane $R_{4-x}\text{-Si-Cl}_x$. Les chlorosilanes sont corrosifs, inflammables; ils réagissent avec tous les agents polaires. Avec l'eau, ils donnent le silanol $R_{4-x}\text{-Si-(OH)}_x$ qui n'est pas stable; il se forme transitoirement puis se condense rapidement avec élimination d'eau. Dans le cas du diméthylchlorosilane, on obtient, *in fine*, une chaîne macromoléculaire linéaire :



Le comportement des autres méthylchlorosilanes est analogue; ils s'hydrolysent également, mais leur fonctionnalité étant différente, la composition des silanols est également différente:

- l'hydrolyse du triméthylchlorosilane donne le monosilanol correspondant qui se condense sur lui-même. Dans le cas de l'hydrolyse d'un mélange de dichloro et monochloro, il joue le rôle de limiteur de chaîne.

- l'hydrolyse du méthyltrichlorosilane conduit à un silanol trifonctionnel qui, en présence de dichlorodiméthylsilane, se co-condense en formant un réseau tridimensionnel. Ce réseau est encore plus dense lorsque le méthyltrichlorosilane est remplacé par le tétrachlorure de silicium.

Il est convenu de distinguer ces chlorosilanes par leur fonctionnalité: M (monochloro), D (dichloro), T (trichloro), Q (tétrachlorure de silicium).

Historiquement, c'est en 1872 que l'allemand Ladenburg obtient, pour la première fois, une huile polysiloxanique en hydrolysant non pas le dérivé chloré mais le diéthoxydiéthylsilicium $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. En Angleterre, Kipping, consacre les premières décades des années 1900 à l'étude des

composés siliciques mais sans s'intéresser aux polymères. Des travaux sont également conduits par les russes Dolgov et Andrianov. A la fin des années 1930, des sociétés américaines étudient les silicones dont les propriétés remarquables, voire exceptionnelles, attirent l'attention des armées.

Synthèse des précurseurs chlorés

Les chlorosilanes sont à la base de la production industrielle des méthyles et phénylsilanes principalement.

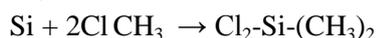
La voie classique de synthèse est la méthode de Grignard par les organométalliques:

- voie magnésienne :



- ou voie zincique (pour des cas particuliers).

L'autre voie est la réaction du chlorure de méthyle sur le silicium. C'est la synthèse directe étudiée et mise au point par E. Rochow à la General Electric Cy, aux Etats-Unis, au début des années 1940. Rochow s'est intéressé à la réaction du silicium et des chlorures d'alkyle. Selon le procédé industriel, le chlorure de méthyle (par exemple) se combine avec le silicium en poudre vers 300°C. La réaction est catalysée par certains métaux, en particulier le cuivre métallique (taux de 10%), l'argent. La réaction est réalisée dans un four agité ou dans un lit fluide et elle conduit à une quarantaine de produits dont les plus importants en pourcentage sont le monochlorotriméthyle, le dichlorodiméthyle, et le trichlorométhyle.



Les divers constituants sont séparés par une distillation poussée. Le plus intéressant industriellement est le diméthylchlorosilane. La sélectivité est fonction de la taille des particules du cuivre, de la présence d'autres métaux (zinc), de la température, de la pression.

En 1944, l'installation expérimentale en lit fluide produit 45 livres/heure. Le procédé définitif est un lit fluide avec agitateur à vis dans un tube à double enveloppe. En 1945, la General Electric décide de monter une grosse installation pilote. En novembre 1945, 5 appareils produisent 1 tonne de chlorosilane par semaine

Dans la pratique industrielle, la composition du produit de la réaction est sensiblement la suivante pour ce qui concerne les composés les plus importants:

$\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$ (point d'ébullition 41°C) :	5,5%
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (point d'ébullition 57°C) :	4%
CH_3SiCl_3 (point d'ébullition 66°C) :	10%
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (point d'ébullition 70°C) :	80%

(D'autres modes de synthèse, comme l'hydrosilylation, sont également utilisés dans des cas particuliers) Les deux voies principales (synthèse directe et voie organométallique), se développeront concurremment. La voie magnésienne conserve un intérêt pour la production de précurseurs particuliers qui, par leur nature ou leur volume, ne sont pas justiciables de la synthèse directe. Celle-ci ne s'applique en effet qu'aux substituants hydrocarbonés.

Les méthylchlorosilanes sont techniquement les produits les plus intéressants donc les plus recherchés: ils occupent la première place. Ensuite viennent les dérivés phénylés. Ceux-ci sont aussi justiciables de la synthèse directe (à partir de chlorobenzène) mais le rendement de transformation est beaucoup plus faible (30 à 50%).

Les dérivés chlorométhylés peuvent servir comme agents de synthèse de silanes particuliers (alcoxyasilane, acétoxyasilane, vinylsilane). Les organoxyasilanes $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR})_2$ sont les produits les plus importants après les halodérivés.

Les organosilanes peuvent subir des réactions de réarrangement. C'est un moyen de rééquilibrer dans un sens plus favorable la quantité de dérivés chlorés produite pour l'ajuster aux besoins de la fabrication. Dans cet esprit la réaction



est particulièrement utile pour améliorer la proportion du diméthylchlorosilane.

Polymérisation

Les chlorosilanes réagissent avec tous les agents polaires. En présence d'eau, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ s'hydrolyse et donne une huile composée d'un mélange de polydiméthylsiloxanes linéaires et cycliques. La taille des cycles varie de trois à dix motifs, la proportion la plus importante étant représentée par les cycles à quatre motifs (D4). En présence d'autres dérivés chlorés, comme les phénylés, il se forme des copolymères. La polymérisation est catalysée par les acides et les bases.

Une des caractéristiques des siloxanes est le fait qu'il y a toujours, en fin de polymérisation, un équilibre entre les chaînes linéaires et les molécules cycliques (dont le taux est de 15% environ). Aussi, après polymérisation à 150-180°C, doit-on procéder à un traitement à 180°C-220°C sous vide, pour séparer les produits cycliques qui sont réutilisés.

Une autre caractéristique importante des polysiloxanes est leur capacité de réarrangement en présence de certains catalyseurs, ce qui permet, à partir d'un mélange de plusieurs populations de macromolécules, d'obtenir par redistribution une répartition gaussienne.

Pour fabriquer les hautes masses molaires qui sont nécessaires dans certaines applications comme les graisses et les gommes, il est indispensable d'éliminer les impuretés chlorées gênantes pouvant limiter la longueur des chaînes: on effectue un traitement adapté ou bien le pyrolysate est volontairement converti en tétramère cyclique qui est purifié par rectification. Ce tétramère pur est ensuite polymérisé par ouverture du cycle.

L'hydrolysate du diméthylchlorosilane subit donc quelques opérations de traitement, de cracking et rectification pour être transformé en produits intermédiaires qui serviront à élaborer les produits finis. Ces intermédiaires sont :

- les huiles réactives hydroxylées aux extrémités des chaînes. Elles sont utilisées dans la synthèse d'élastomères EVF (Elastomères Vulcanisables à Froid) bicomposant et monocomposant.
- les huiles bloquées par un limiteur de chaîne (triméthylsilane par exemple) qui rend inactives les extrémités de chaîne. Elles sont destinées à la fabrication des élastomères type EVC (Elastomères vulcanisables à chaud), les polymères pour pâtes, graisses et émulsions.
- les gommes, constituées de macromolécules de très hautes masses molaires
- les polymères ramifiés pour résines.

Propriétés des silicones

Les polydiméthylsiloxanes sont caractérisés par:

- des forces intermoléculaires, énergies de liaison, tension de surface, énergie de surface faibles ;
- une viscosité faible, peu dépendante de la température

Les polydiméthyl siloxanes linéaires sont des liquides. Leur T_g est de l'ordre de -123°C. L'introduction de ramifications (T) augmente la viscosité. Les dérivés phénylés, eux, sont solides.

Les polysiloxanes possèdent un ensemble de propriétés pratiques particulièrement intéressant:

- pas de variation importante des propriétés physiques entre -40°C et 250°C.
- grande inertie chimique (oxydation et hydrolyse). Ils sont stables jusqu'à 150°C en présence d'oxygène.

- Les dérivés phénylés sont stables à 250°C durant plusieurs centaines d'heures.
- Ils sont neutres sur le plan physiologique.
- Les dérivés méthylés sont hydrofuges.
- Les propriétés électriques sont bonnes et varient peu avec la température.

Les applications

Les caractéristiques mentionnées ci-dessus permettent de répondre à un large éventail d'applications touchant des domaines et des industries très différents :

- Les huiles sont utilisées telles quelles comme fluides (pompes à diffusion, fluides hydrauliques, fluides amortisseurs, fluides caloporteurs).

- Les huiles silicones interviennent comme composants majeurs de formulations destinées à des applications diverses comme la lubrification, l'hydrofugation, l'antiadhésion, l'adhésion (colles), comme agents de démoulage, additifs pour peinture, produits d'entretien, cosmétiques, agents antimousses. Dans ces applications, ce sont les aptitudes des silicones à modifier les propriétés interfaciales qui sont mises à profit le plus généralement, on les emploie comme:

- surfactants : Ce sont en pratique des copolymères à blocs constitués par l'association d'une huile de polydiméthylsiloxanes dihydroxylée et d'une chaîne de polyoxyde d'éthylène. Ils jouent en particuliers le rôle d'agent de cellularité dans la fabrication de polymères expansés.

- antimousse, en milieux aqueux ou organiques

- huiles lubrifiantes entre -30 et 250°C (huiles silicones additionnées d'un savon type stéarate de lithium)

- graisses: agents de surface et de démoulage (huiles silicones additionnées de silice dispersée qui permet d'ajuster la viscosité).

Les polydiméthylsiloxanes non bloqués (bifonctionnels) sont susceptibles de se condenser avec les groupes époxy, les vinylisters, les chaînes phénoliques, les chaînes mélamine-formol, urée-formol et triazine-formol, les polyuréthanes. Ils forment des copolymères à blocs pour servir notamment de base de vernis et peintures à hautes performances.

Les polymères de masse molaire élevée dont les macromolécules sont reliées entre elles par des liaisons covalentes, présentent des caractéristiques caoutchoutiques qui, associées aux propriétés de résistance thermique, résistance au vieillissement et aux agressions chimiques, en font des matériaux élastomériques de spécialité de grande valeur technique. On les classe en plusieurs catégories :

- les élastomères vulcanisables à chaud (EVC). La matière de base est un polydiméthylsiloxane de masse molaire supérieure à 200.000 bloqué par des groupements triméthylsiloxyle. Eventuellement, quelques motifs vinyl silanes sont incorporés dans la chaîne pour faciliter cette vulcanisation classique dans l'industrie des élastomères. La réticulation est assurée par les radicaux libres provenant de la décomposition thermique d'un peroxyde. Le polymère est chargé avec de la silice de combustion traitée¹, le peroxyde, les colorants et les pigments. La vulcanisation est réalisée par chauffage.

- les élastomères vulcanisables à froid (EVF). La réticulation, spécifique à la chimie des silicones, est assurée par un silane fonctionnel susceptible de réagir avec une huile dihydroxylée. C'est par exemple, le triacétoxysilane Me-Si(O-Ac)₃, qui assure la réticulation après hydrolyse. La charge, l'huile et d'autres ingrédients sont mélangés. Dans un second temps on incorpore le méthyltriacétoxysilane. Le mélange est ensuite conditionné. Il est prêt à l'usage. En présence d'humidité (l'air atmosphérique est suffisant), à température ambiante, les groupements acétiques

¹ Charge renforçante (silice de combustion — préparée par combustion du tétrachlorure de silicium — de surface spécifique très élevée (300 m²/g), de très faible densité apparente (20 g/l) ayant subi un traitement de neutralisation des groupes -Si-OH superficiels par action d'un silane.

s'hydrolysent et libèrent les groupes silanol qui se condensent entre eux. Le triacétoxysilane libère de l'acide acétique dont le caractère agressif n'est pas souhaitable pour certaines applications (comme l'électronique) : il peut être remplacé par d'autres réticulants.

Ce système dont il existe plusieurs types chimiques, est dit "monocomposant". Dans les systèmes bicomposants (RTV), on part d'une huile alpha-oméga dihydroxylée. Le réticulant est un silicate d'alcyle. La réticulation a lieu, en présence d'un catalyseur, après mélange des deux constituants auxquels sont ajoutés différents additifs dont la charge non renforçante (silice non traitée). La réaction libère l'alcool.

Un autre système bicomposant ne libérant aucun produit secondaire est basé sur la réaction d'un premier composant polysiloxanique porteur de groupes hydrogène-silanes avec un second composant siloxanique porteur des fonctions vinylsilanes. La réaction d'addition est catalysée par les sels de platine.

Les élastomères EVC sont apparus les premiers en date aux Etats-Unis vers 1943-1945. Les EVF se sont développés beaucoup plus tard, à partir de 1954.

Les élastomères polysiloxaniques touchent de nombreux domaines industriels : génie civil, électronique, électrotechnique, automobile, industrie électrique, moulages, génie médical (prothèse, cathéters), galénique, bâtiment. En plus de leurs qualités techniques, les élastomères à froid présentent l'intérêt d'une mise en œuvre facile. Ce sont des produits coulants dont la réticulation s'effectue après mise en forme, souvent *in situ*.

Si la réticulation est poussée très loin, avec des silanes trifonctionnels, le polymère forme un réseau dense, insoluble, infusible : c'est une résine. Les hydrolyses sont effectuées en milieu solvant et les résines généralement livrées et utilisées également en milieu solvant. Ce sont des mélanges de méthylchlorosilanes, en majorité trifonctionnels. La résine est livrée sous forme de prépolymère: la réticulation est obtenue par addition de catalyseur et éventuellement chauffage (élimination du solvant et condensation).

Ces silanes méthylés sont commercialisés pour:

- le traitement d'anti-adhérence du papier, en association avec des huiles diméthyles, en général sous forme d'émulsion.
- le traitement d'hydrofugation des façades de bâtiment et le traitement des textiles

Les résines méthyle sont utilisées pour la préparation de poudres à mouler, de stratifiés renforcés avec une texture en verre, de vernis solubles dans les solvants aromatiques et oxygénés. Pour la réticulation, on ajoute un catalyseur juste avant l'emploi. Le remplacement des groupes méthyle par des groupes phényle élève les caractéristiques, notamment au niveau de la tenue thermique. Les résines méthyl-phényles sont utilisées dans plusieurs domaines: électrique (stratifié, imprégnation), peintures (seules ou associées à des liants organiques), pour certaines qualités d'élastomères EVC et EVF, et de graisses.

Les résines à base de silicates d'alkyles (Résines MQ) sont des agents d'adhésion.

La naissance et le développement des silicones en France

Alais, Frogès et Camargue - Pechiney

En 1945², la Compagnie d'Alais, Frogès et Camargue (A.F.C.) ayant connaissance des travaux américains décide d'engager des recherches de laboratoire sur la synthèse des silicones et leurs

² Dans un article anonyme de la revue *British Plastics* de juillet 1945 (pages 306 à 309) sont décrites les propriétés remarquables des silicones (isolation électrique, résistance thermique élevée, les applications dans

applications, dans son Laboratoire du Bourget. Techniquement A.F.C. est intéressée à la chimie des silicones en tant que producteur de silicium dans ses usines alpines.

La recherche est poursuivie d'une façon continue jusqu'en décembre 1948, recherche sur les voies d'accès aux silanes par les organomagnésiens et surtout étude de la synthèse directe (procédé Rochow) de la General Electric, en lit fluide.

La synthèse directe est reconnue comme la voie la plus intéressante. Mais la réaction est complexe. Le nombre de produits obtenus est élevé: leur séparation exige une distillation poussée; on investit dans le montage au laboratoire d'une colonne de 100 plateaux.

Au niveau des applications, on vise d'abord les vernis pour l'isolement des moteurs électriques. Des clients comme la Compagnie Electromécanique sont échantillonnés sous le nom de marque AFCINONE.

Parallèlement, des contacts sont établis avec la G.E via la Compagnie Française Thomson-Houston. A.F.C. a la conviction de pouvoir obtenir une licence rapidement. Et, dès à présent, on se considère comme licencié de la société américaine.

A.F.C. ne cherche pas à faire cavalier seul. Au contraire. Dans le cadre des bonnes relations existant avec la Compagnie de Saint-Gobain, licenciée de Dow-Corning, on suggère d'entreprendre l'affaire ensemble.

Fin 1948, au moment de prendre la décision de monter une installation semi-industrielle dans l'enceinte du Laboratoire du Bourget, les travaux du laboratoire sont arrêtés brutalement. A.F.C. a décidé de se retirer du domaine des silicones en limitant sa contribution à la production et la commercialisation du silicium.

La Compagnie de Saint-Gobain

Depuis 1930, la chimie des dérivés organiques du silicium suscite un vif intérêt à la Corning Glass Work. Cette société, travaille sur le remplacement des compositions isolantes de coton imprégné de résines naturelles par des rubans tissés en fil de verre imprégnés de résines. Avec les silicones (structures composites), les résultats sont excellents. Mais Corning Glass Work n'est pas chimiste: la société s'associe la collaboration de la Dow Chemical Company. Elles fondent ensemble la Dow-Corning Corporation dont l'objectif exclusif est la fabrication et le développement des silicones. De son côté, la General Electric Cy a connaissance des résultats de Corning Glass dans l'isolation. Or, l'isolation c'est l'un de ses métiers: à côté des isolants classiques, en porcelaine, on recherche des isolants organiques comme les résines glyptals. La General Electric Company (GECO) se lance donc dans des recherches sur les silicones à partir de 1937. GECO n'est pas chimiste non plus, c'est peut être sa chance: ses chercheurs, moins prisonniers des voies de synthèse classiques, vont découvrir et mettre au point avec succès un procédé de synthèse directe des organohalogénosilanes c'est à dire sans passer par la voie connue des organométalliques. Ce sera la force et l'originalité de GECO. Pour GECO et à la différence de Dow-Corning, les silicones — par l'intérêt potentiel qu'ils présentent dans l'industrie des équipements électriques — sont d'abord d'utilité interne.

La famille des silicones se décline en de très nombreux produits: résines, huiles, gommes, émulsions etc., chacun susceptible d'être différencié par sa composition chimique ou ses caractéristiques physico-chimiques. Dans l'ensemble, ces produits apparaissent entre 1940 et 1945. En 1945, quand les Français reprennent pied sur le sol américain, c'est une industrie très jeune qu'ils découvrent.

l'imprégnation des tissus d'amiante, l'isolation des conducteurs électriques, l'hydrofugation, la fabrication de nouveaux élastomères stables....)

Lors de son voyage aux Etats-Unis, en mars 1945, à la fin de la guerre, Gentil, qui avait accompagné Guyard en 1937 dans son enquête américaine sur les matières plastiques, recueille des informations sur les silicones et s'efforce de jeter les bases d'un éventuel accord avec la Dow-Corning. Le résultat des "efforts personnels de M.Gentil" est aussi de mettre Saint-Gobain " dans la meilleure situation pour les ententes ultérieures à faire avec nos confrères français".

Par contre, cette situation préférentielle met rapidement dans l'embarras ces mêmes compatriotes candidats: Kuhlmann "se fait refouler", Rhône-Poulenc reçoit une réponse dilatoire. Car, apparemment, tout le monde est intéressé par ces produits nouveaux, issus d'une nouvelle chimie, celle du silicium, qu'on ne connaît pas mais dont on espère beaucoup, concurrentes de celle du carbone et conduisant à des propriétés originales voire spectaculaires (quoique inutiles parfois, comme ces balles élastiques à rebond multiples dites "bouncing putty"). Rhône-Poulenc est intéressée parce qu'elle travaille sur la question depuis quelques mois et qu'il s'agit d'une chimie qu'elle connaît bien : celle des magnésiens; Kuhlmann est producteur de chlorures d'alkydes; Péchiney fabrique le silicium dans ses usines des Alpes. Saint-Gobain n'a aucun atout chimique mais dispose d'une position importante dans les fibres de verre en France et même au niveau européen ; elle est intéressée ici par les polymères en tant que liant comme en témoigne sa participation dans la société "Le Complexe Verre-Résine" et les brevets qu'elle a déposés. De plus, la société cherche à entrer dans le domaine des polymères

La réponse positive de la Dow-Corning est cependant très nuancée. *"Les dirigeants de la Dow-Corning ont décidé d'accueillir nos demandes de collaboration pour la France, limitant notre collaboration à la vente de leur produits actuels ou futurs, en attendant que le développement du marché européen, les conditions économiques et la stabilisation des caractéristiques techniques encore en évolution aient montré l'opportunité d'une licence de fabrication à notre profit."*

Si, dans un premier temps, on se contente de faire de l'achat-revente des produits de la Dow-Corning, il est jugé souhaitable de pouvoir fabriquer sur place, en France. Mais Dow-Corning n'est pas pressé, pour des raisons probablement multiples parmi lesquelles les risques que présente la situation politique française très instable. Mais, la situation est également complexe au niveau de la propriété industrielle. Dow-Corning et la General Electric Company possèdent chacune un portefeuille de brevets entre lesquels *"les interférences sont nombreuses et presque insolubles"*. Aux Etats-Unis, les deux sociétés se sont mises d'accord en signant un contrat d'échange gratuit. A la Dow-Corning on a beaucoup travaillé sur la synthèse des chlorosilanes par la voie organométallique et fondé la politique sur la protection des applications par des brevets gênants. La General Electric Company a particulièrement investi et réussi dans la mise au point de la synthèse directe des alkylchlorosilanes (c'est à dire sans passer par la voie magnésienne de Grignard, plus coûteuse) Or, on confirmera que *"quiconque aborde une réalisation industrielle dans le domaine des silicones s'il veut fabriquer économiquement doit renoncer à la réaction de Grignard et opérer la synthèse directe. La conclusion de ces deux prémisses est qu'il faut passer par une licence de la GECO."*

Il faut donc se calquer sur la situation américaine et, outre la licence Dow-Corning, acquérir une licence GECO. En France, la Compagnie Française Thomson Houston est dépositaire des brevets GECO. Elle ne les exploite pas mais elle en possède les droits qu'elle peut négocier. Les discussions avec la C.F.T.H. sont donc un passage obligé. Aussi cette dernière est-elle très courtisée, et son Président, De Lassus cherche à en profiter pour tirer quelque avantage, par exemple en créant un pool des brevets Dow-Corning-GECO dont le bénéfice irait pour 50% à la C.F.T.H., 25% à Dow-Corning et 25% à GECO. Aussi promet-il cette licence à tout le monde et tout le monde est convaincu de pouvoir l'acquérir sans difficulté.

Rhône-Poulenc est apparemment la première société française à entamer des discussions sur les silicones avec la C.F.T.H., en novembre 1945, une fois passée la déception de l'échec de la démarche auprès de la Dow-Corning. Mais Saint-Gobain, Péchiney et peut-être Kuhlmann persistent tout au long de l'année 1946. Fin 1948, Rhône-Poulenc, après beaucoup d'insistance et de persévérance, emporte l'accord de licence avec GECO-CFTH.

Du côté de Péchiney et de Saint-Gobain (où l'on a décidé de se mettre au courant des affaires d'intérêt mutuel), on estime que, compte tenu du *"caractère relativement restreint du marché des silicones (on) se demande si un accord entre les fabricants français ne serait pas souhaitable"*, proposition *"tout à fait dans les idées du Directeur de la division Produits Organiques de Saint-Gobain, prêt à envisager la création d'une filiale commune"* (fin 1946). Mais, en définitive, il apparaît qu'il est *"préférable de rechercher un premier accord avec Péchiney et Saint-Gobain avant d'en parler à nos confrères"*. La teneur et l'importance des échanges ne sont pas connus; seul le résultat l'est. Péchiney, qui depuis le début de 1946 travaille sur le sujet dans son laboratoire de Blanc Mesnil et à l'usine d'Aubervilliers, abandonne. Restent Rhône-Poulenc et Saint-Gobain. Il n'y a pas d'entente entre les deux sociétés en lice. Le 2 octobre 1948 Rhône-Poulenc signe un accord avec GECO-CFTH.

Saint-Gobain-SISS

Saint-Gobain continue de discuter avec Dow-Corning, sans combler cette attente par des travaux personnels, comme l'avait fait Péchiney, alors pourtant qu'on avait estimé, à l'origine, qu'il serait avisé de le faire. Après donc plus de 4 années de *"pourparlers très laborieux"*, la Dow-Corning a enfin donné son accord pour la création de la Société Industrielle des Silicones et des produits chimiques du Silicium (SISS), au capital de 35 millions de francs, répartis entre Saint-Gobain (50%) et Dow-Corning (50%), l'apport de cette dernière étant assuré, à hauteur de 30% par ses brevets. L'acte est daté du 17 janvier 1950. Saint-Gobain est chargée de la vente, à la commission (10%), Dow-Corning reçoit 2,5% du prix de vente au titre de redevance pour cession de know-how. Quant à la licence des procédés de la General Electric, la négociation se poursuit toujours au niveau des partenaires américains, retardées par l'attitude de la Dow-Corning. La transaction aboutit seulement en 1953: la licence d'exploitation des brevets GECO est accordée à la SISS en contre-partie d'une cession des licences Dow-Corning à Rhône-Poulenc. Cet accord croisé met la SISS *"au droit avec la presque totalité des brevets existants en la matière"*.

A la suite de la création de la SISS, en 1950, un atelier est construit à Montluçon sur un terrain et dans un bâtiment appartenant à Saint-Gobain. C'est un petit atelier qui fonctionne avec des matières premières de base (méthylcyclique) importées. Il est limité dans ses possibilités d'utilisation; en particulier, il n'a pas les moyens de travailler sur la série aromatique.

Dans le courant de l'année 1950, la première tranche de travaux est terminée et permet de fabriquer graisses, fluides, compound et élastomères Silastic (élastomère de la Dow-Corning).

Le marché se développe *"au delà des prévisions"*. Pour suivre et tenir sa place face à un concurrent actif, Rhône-Poulenc, il faut investir et produire. Or, force est de constater que la situation actuelle est inadaptée. La SISS joue pratiquement le rôle de vendeur-distributeur. La valeur ajoutée chimique est faible. La matière première de base est importée. La société est donc à la merci des autorisations gouvernementales d'importation (qui sont indispensables à cette époque). Aussi, la fabrication doit-elle procéder par campagne, à concurrence de 9 mois, de février à octobre. Durant cette période, on a fabriqué 3,5 tonnes de fluides, 2,5 tonnes d'émulsions, 0,8 tonnes d'antimousses et 1,5 tonne de graisses.

Certes, par le jeu d'augmentations de capital successives, l'importation est facilitée, Dow-Corning y participant par des apports en matières premières, mais ce n'est pas une solution permanente. En bref, *"la notoriété de Saint-Gobain est liée à Dow-Corning qui livre ou ne livre pas les matières de base. C'est une situation qui ne peut perdurer"* déclare-t-on fin 1951. Il faut fabriquer certains produits en France.

L'usine SISS de Saint-Fons

Le 21 mars 1952, Dow-Corning et Saint-Gobain tombent d'accord pour monter une usine de fabrication de silicones en France, sous le contrôle des deux sociétés. Des missions sont envoyées à Midland (Michigan). Les plans proposés par les ingénieurs de Saint-Gobain sont acceptés. Le site

choisi est Saint-Fons. L'usine est composée de trois ateliers séparés: atelier de synthèse (chlorure de méthyle, chlorosilanes, siloxanes), atelier de façonnage, un pilote et un laboratoire. Dans sa définition initiale, la production prévue est de 360 tonnes/an de produits finis, couvrant toute la gamme des produits de la Dow-Corning selon la répartition prévisionnelle suivante:

Fluides	33,7 tonnes
Compounds	53,3 "
Graisses	10,8 "
Émulsions	28,8 "
Résines	153,7 "
Hydrofugeants	20,3 "
Silastic	46,4 "

L'usine entre en fonctionnement début 1955. Depuis six mois, à quelques centaines de mètres de là, l'usine Rhône-Poulenc de Rhodorsil vient de démarrer. Quelques années plus tard Rhône-Poulenc et Saint-Gobain envisageront de faire quelque chose en commun, par exemple une centrale de chlorosilane alimentant des fabrications propres à chacune des sociétés. Dow-Corning s'y oppose.

La production se développe rapidement. En 1958, le tonnage vendu est de 291 tonnes. Durant les 10 années suivantes, la croissance sera de l'ordre de 16%/an.

Le 1^{er} janvier 1959, la SISS acquiert plus d'autonomie et prend en charge son service commercial, géré jusque là par Saint-Gobain.

En 1961, la production de méthylchlorosilanes par synthèse directe est complétée par l'installation d'une unité de phénylchlorosilane par synthèse directe également. L'usine SISS est la seule en France à faire toutes les synthèses directes (méthyles, phényles, vinyles). Une ligne continue de production d'élastomère vulcanisable à chaud est montée.

Les liens avec la Dow-Corning se distendent à partir de 1968. La société américaine installe une agence commerciale à Paris qui fait concurrence à la SISS. Saint-Gobain de son côté souhaite que sa participation soit portée à hauteur de 75%. Le refus des Américains entraîne l'arrêt des échanges d'informations techniques.

Quelques mois plus tard, la SISS est prise dans les remous des accords entre Pechiney et Saint-Gobain, puis entre Rhône-Poulenc et Pechiney-Saint-Gobain. La société passe dans le giron de Rhône-Poulenc. Dow-Corning revend à Rhône-Poulenc ses actions (40%) détenues dans la SISS

Rhône-Poulenc

C'est durant la guerre, en octobre 1943, que la Direction de la S.U.C.R.P. découvre, à la lecture de la revue anglaise *British Plastics and Moulded Product Reader*, l'intérêt manifesté par des industriels anglais et américains pour les polymères nouveaux contenant du silicium. Après l'étude bibliographique de rigueur (juin 1944), un premier essai est effectué au laboratoire par la voie magnésienne, dès le 1^{er} juillet 1944. Pour l'instant, on se contente d'étudier la synthèse, faute probable de moyens importants. Il faudra attendre l'année suivante pour que soient démarrées les études d'application.

Les premières applications signalées portent sur l'utilisation des résines, antimouillants, vernis, enduits (juillet août 45), vernis pour isolateurs (octobre 1945), huiles équivisqueses (novembre 1945). Au niveau applications, des contacts sont établis avec Visseaux (culots de lampes d'éclairage) (mai-juin 1945), avec Ripolin (peintures-verniss-avril 1946), la Compagnie Générale de Radiologie (huiles de pompes à vides), Sader-Carpentier (isolants).

Le premier rapport de recherche du laboratoire est publié le 18 septembre 1945; il concerne l'amélioration de la résistance électrique des isolateurs à l'humidité. Les rapports suivants traitent de l'application dans les enduits, les pâtes, la protection des circuits électriques dans les moteurs, la préparation d'alcoylsilicones, de produits thermodurcissables, vernis pour l'émaillage, huiles, les moulages. On signale de nombreux essais en clientèle concernant l'hydrofugation, l'imprégnation de tissus de verre, les revêtements textiles, l'antiadhérence.

13 brevets (siloxanes, enduits hydrofuges, résines) sont déposés entre le début des travaux, en 1943 et 1948 (date d'accord de cession de licence de GECO) (Cf. Annexe 1).

Mais il apparaît clairement à la Direction que :

- d'une part les quantités de matières préparées au niveau du laboratoire sont insuffisantes; *Il faut se mettre en mesure de fabriquer 1 tonne/ mois*".

- les informations qui proviennent, maintenant, des Etats-Unis prouvent qu'on ne peut agir seul. Il faut acquérir les licences de l'une des deux sociétés américaines disposant d'une compétence dans ce domaine, Dow-Corning et General Electric.

Pratiquement, on n'a guère le choix car les bonnes relations entre Corning Glas et Saint-Gobain dans le domaine verrier ont permis aux deux sociétés d'aboutir à un accord à la suite de discussions engagées dès avril 1945. Reste donc, par défaut, General Electric Company (GECO), sachant que la Compagnie Française Thomson Houston est dépositaire des brevets de la General Electric Company (GECO) dont elle détient les droits pour la France.

Rhône-Poulenc interroge donc GECO. Celle-ci apparaît peu pressée de traiter. Elle invoque qu'elle n'est pas en situation suffisamment solide devant les brevets de la Dow-Corning et *"qu'elle veut consolider sa position commerciale avant de traiter"*. Chez Rhône-Poulenc, on juge que GECO dispose d'une position dominante, notamment grâce au brevet Rochow sur la synthèse directe. La force de la Dow s'appuie sur l'importance numérique de ses brevets d'application et sur son expérience plus ancienne dans l'industrie des silicones: la société a commencé à commercialiser les résines silicones à partir de 1943, à l'époque où GECO étudie au laboratoire, à Waterford, la synthèse directe, dans un four de 30 pouces de haut et 1,5 pouce de diamètre

À la Compagnie Française Thomson Houston l'attitude de son président, de Lassus, est ambiguë. Il essaye, semble-t-il, de louvoyer entre les divers demandeurs nationaux: Kuhlmann, A.F.C., Rhône-Poulenc. Le 8 octobre 1948 un accord est enfin signé avec Rhône-Poulenc pour une sous-licence de tous les brevets GECO jusqu'en juillet 1965.

Le problème est un peu compliqué par le fait que les brevets de Dow-Corning et General Electric se recouvrent. Aux Etats-Unis, la situation — inextricable — a été réglée par la création d'un pool de brevets entre les deux sociétés (cross licensing). Mais Rhône-Poulenc pourra-t-il bénéficier de ces accords c'est à dire des brevets Dow-Corning ?

La signature est suivie d'une visite à Waterford (prés de Schenectady) en Novembre 1948. L'usine de GECO a été mise en route au printemps 1947. Elle est en régime depuis le début de 1948. A cette époque, sa production est de 6,5 tonnes/mois. La décision de construire une usine spécialement consacrée aux silicones en France est prise dès janvier 1949. Corrélativement, le montage d'un atelier pilote est entrepris immédiatement à Saint-Fons; il produira 45 tonnes en 1952, 82 tonnes en 1953. Une seconde visite a lieu à Waterford en 1951³.

³ En 1954, le procédé Dow-Corning avait été vendu à la SISS, la Midland Silicones (Albright et Wilson) en Angleterre, et à Wacker en Allemagne. Le procédé GECO a été cédé à Rhône-Poulenc, I.C.I. en Angleterre, et à Bayer ainsi qu'à Goldsmith en Allemagne.

L'usine Rhône-Poulenc de Saint-Fons

Après avoir envisagé de construire cette usine à Chalon-sur-Saône, faute de pouvoir s'entendre avec la municipalité, c'est le site des Carrières à Saint-Fons qui est retenu. La construction durera de mars 1953 à juin 1954.

Le silicium provient de l'usine Pechiney de Rioupérour (Savoie); il est broyé à Montricher. On lui ajoute de petites quantités de calcium et d'aluminium. Le chlorure de méthyle est fabriqué par Rhône-Poulenc qui en commercialise la majeure partie⁴.

Le démarrage de la première réaction de synthèse directe en four agité a lieu en octobre 1954: trois fours sont successivement démarrés, complétés par un 4^{ème} l'année suivante. On fait douze opérations par mois soit 12 tonnes de silicium et 35 tonnes de chlorure de méthyle. La composition du produit de réaction est approximativement la suivante⁵.

- diméthyl dichlorosilane (80%) pour les huiles
- méthyltrichlorosilane (10%) pour la fabrication de la silice de combustion et le traitement des charges pour élastomères silicones
- methylhydrogénodichlorosilane (5-6%) pour les élastomères
- triméthylchloro silane (4%) pour les huiles bloquées

Progressivement, sont démarrées les fabrications : résines méthyl/phényl en novembre 1954, résines méthyles et d'huiles en décembre 1954, tétramère en janvier 1955, résines chargées et antimousse en avril, hydrofugeants en juin..

À partir de 1955, l'atelier est équipé d'un polymériseur de 650 litres

Les premières opérations de craquage du méthyltrichlorosilane pour récupérer du dichlorodiméthylsilane par redistribution sont effectuées en 1956.

Parallèlement le laboratoire de recherche travaille. Il obtient des résultats originaux intéressants, en particulier sur un nouvel élastomère vulcanisable à froid, en un seul composant; ces bons résultats sont confirmés durant l'année 1957. Un brevet est déposé le 6 février 1958 sous le numéro 1.198.749 "*Nouvelle composition autovulcanisable faisant prise par simple contact par simple exposition à l'eau*". Le principe est le suivant: le méthyltriacétoxysilane (préparé à partir de méthyltrichlorosilane) est mélangé avec un diorganodioxysiloxane (diméthyl principalement) et des additifs tels que la silice de combustion, des colorants etc. Le mélange conservé à l'abri de l'air est inactif. En présence d'humidité, l'acétoxysilane s'hydrolyse et les silanols se combinent en formant un réseau tridimensionnel.

Cet élastomère vulcanisable à froid, appelé CAF dans la terminologie interne (colle à froid), est un succès technique et commercial. La capacité de production est régulièrement augmentée. En 1958, une installation de 4 à 5 tonnes/mois est montée dans des appareils de 750 litres. La progression de la production et des capacités ne se démentira pas au cours des années suivantes.

La même année 1958, un nouveau four de synthèse en couche fluide remplace les quatre fours agités. La capacité de la nouvelle installation est de 120 tonnes/mois de méthylchlorosilanes. Une installation continue de production des siloxanes est également démarrée.

⁴A partir de 1958, la fabrication étant jugée peu intéressante économiquement, elle est abandonnée: le chlorure de méthyle est acheté à la Société Solvay et aux Etablissements Kuhlmann.

⁵ La réaction du chlorure de méthyle sur le silicium conduit à une quarantaine de produits.

En 1960, on décide de monter la synthèse directe de phénylchlorosilane selon la technique de General Electric. L'installation est copiée sur celle de Waterfall. La capacité est de 36 t/mois de phényl trichlorosilane et 9 tonnes de diphenyldichlorosilane. L'atelier démarre en 1962.

La même année, le premier four de synthèse des méthylchlorosilanes en lit fluidisé est opérationnel. Un second est installé l'année suivante. Il servira de modèle pour la nouvelle installation prévue à l'usine de Roussillon. En 1964, c'est le démarrage d'une nouvelle unité de synthèse de di/tri, d'une capacité de 230 tonnes/mois. La même année, on installe une hydrolyse continue du diméthylchlorosilane. La production de vinylchlorosilanes démarre en 1967.

Reprise des activités de la SIS par Rhône-Poulenc

Depuis 1960, Pechiney et Saint-Gobain ont réuni l'essentiel de leurs actifs chimiques dans une nouvelle société Produits Chimiques Pechiney-Saint-Gobain à laquelle est donc rattachée la SISS.

En 1970, Rhône-Poulenc reprend toutes les activités de Pechiney-Saint-Gobain, en particulier les 60% du capital de la SISS. Dow-Corning accepte de céder à Rhône-Poulenc les 40% d'actions qu'elle détient; la fusion de la SISS (430 personnes) et du Département Silicone de RP (805 personnes) est effective le 9 juillet 1971.

A cette époque, 1300 produits sont en nomenclature, dont la moitié d'élastomères.

La nouvelle Direction du Département Silicone décide d'installer une unité de synthèse directe dans l'usine Rhône-Poulenc de Roussillon (Isère). Le projet est de 50.000 t/an. Un premier four entre en fonctionnement en 1974, un second en 1978. L'installation de Roussillon est consacrée uniquement à la production des chlorosilanes et de l'hydrolysate. Les usines de Saint-Fons, réunies dans un seul établissement, assurent la production des phénylchlorosilane, des polymères: intermédiaires polysiloxaniques et des produits finis⁶.

Les produits

La composition des silanes provenant de la synthèse directe ne correspond pas nécessairement aux besoins commerciaux (variables) c'est à dire ceux de l'usine et des clients extérieur. Il y a donc un problème d'adéquation souvent difficile à résoudre. La modification des conditions de marche de la synthèse directe, la redistribution, le recours à la synthèse magnésienne sont des solutions parfois insuffisantes pour valoriser la totalité des intermédiaires.

En gros, la répartition des produits fabriqués est la suivante :

Huiles	32%
Résines	15%
Emulsions	15%
Elastomères	30%
Divers	10%

La production

Le tableau ci-dessous donne la production française entre 1954 (démarrage de l'usine Rhône-Poulenc de Saint-Fons) et 1972 (date de la fusion avec la SISS). On trouvera par ailleurs en Annexe 3 les tonnages des principaux produits fabriqués par l'usine Rhône-Poulenc de Saint-Fons entre 1955 et 1970.

⁶Vers 1968-69, la construction d'une unité commune SISS-Rhône-Poulenc de chlorosilanes avait été envisagée. Elle ne s'est pas faite à cause de l'opposition de la Dow-Corning

Production de silicones en tonnes (Archives de Saint-Gobain et Rhône-Poulenc)						
	Rhône-Poulenc	Saint-Gobain (SISS après 1953)			Rhône-Poulenc	SISS
1948		0,2	échantillonnage	1961	1351	n.connue
1949		1,6	Début des importations	1962	1489	n.connue
1950		3,3		1963	1917	n.connue
1951		13		1964	2717	n.connue
1952	45	11		1965	2872	n.connue
1953	81	19		1966	2871	n.connue
1954	134	29		1967	3794	n.connue
1955	230	80	Début des fabrications à Saint Fons	1968	4147	n.connue
1956	271	123		1969	5345	n.connue
1957	439	122		1970	6565	n.connue
1958	521	222		1971	7632	n.connue
1959	544	291		1972	15003	
1960	1002	n.connue	Ventes assurées par la SISS			

Sources

Archives de Saint-Gobain;
 Archives de Rhône-Poulenc;
 Documents SISS;
 Silicones, H.Guivier, Techniques de l'Ingénieur A3475;
 Les silicones, G.Schorsch Techno-Nathan International 1988.