

LE NYLON 66.....	1
Rhodiaceta et Du Pont: les origines.....	1
Le procédé: la "chaîne" Nylon 66.....	3
Les intermédiaires chimiques.....	4
L'acide adipique.....	5
L'adiponitrile.....	6
L'hexaméthylène diamine.....	6
Le sel N.....	7
Le développement industriel, polymère et applications.....	8
Fabrication du polymère : polycondensation.....	8
La filature: les débuts 1939-1945.....	8
Chronologie des étapes du démarrage :.....	8
Applications plastiques.....	10
Les applications plastiques après 1945.....	10
Injection.....	11
Extrusion.....	11
Le développement de la chaîne nylon après 1945.....	12
Les usines chimiques.....	12
Roussillon (S.U.C.R.P.).....	12
Belle Etoile (Rhodiaceta, U.C.B. : Usine Chimique de Belle Etoile).....	13
Usine de Chalampé (Rhône-Poulenc).....	14
Les usines textiles.....	15
Vaise (U.T.N.: Usine Technique Nylon puis Usine Technique Nord).....	16
Besançon (U.T.B.).....	16
Valence.....	17
Arras.....	17
Albi.....	18
Les produits intermédiaires de la fabrication du nylon 66.....	18
L'acide adipique.....	18
Adiponitrile.....	21
Hexaméthylène diamine.....	22
La polycondensation.....	22
Procédé continu.....	23
Schéma des procédés.....	23
Les applications plastiques: le polyamide Technyl.....	23
La gamme Technyl.....	24
Sources documentaires générales:.....	24
Document 1 : Schémas de fabrication du fil de Nylon continu (Document Rhodiaceta).....	25
Document 2 : Schémas de procédés de polymérisation (Document Balas –Ind. Text.).....	26

## LE NYLON 66

### *Rhodiaceta et Du Pont: les origines.*

La cession à la Société Du Pont de Nemours par Rhodiaceta et Rhône-Poulenc des procédés de fabrication et de transformation de l'acétate de cellulose (filature, filmature, moulage) avait permis que s'établissent des relations techniques importantes et fructueuses entre les deux sociétés, qui se sont poursuivies au cours des années suivantes. Les comptes-rendus des visites françaises aux États-Unis témoignent de la qualité de ces échanges et apparemment de la confiance qui s'installe entre les partenaires (voyage de Clouzeau en 1935, de plusieurs cadres en 1937). A Rhodiaceta, les relations sont assurées par Pranal (futur Directeur Général de la Société). Au cours d'un voyage, début 1937, qui le conduit à Waynesboro, Wilmington, Arlington, Buffalo et New-York, il rencontre de nombreux responsables : Evans et Bohnsen de la Technical Acetate Division (Waynesboro), Benger de la Chemical Division et Wherrett de la Design Div. (Wilmington), Andreson, Odell et Paine de la Chemical Division de Du Pont Viscoloid (Arlington), Leach de la Development Section (New-York), Gladding de la Technical Division et Charch de la Pionnering Division (Buffalo). Il revient en France avec quelques idées sur la politique de Du Pont de Nemours. *"En règle générale, les gens de Du Pont*

veulent étudier tous les dérivés cellulosiques ou résines artificielles pouvant présenter quelque intérêt présent ou futur afin de ne pas être spécialisé uniquement dans l'acétate de cellulose et pouvoir rapidement présenter sur le marché les mêmes produits que leurs concurrents" <sup>i</sup>. On apprend également que Du Pont ne s'intéresse pas à certains produits cellulosiques (méthylcellulose, acétopropionate et acétobutyrate de cellulose). Par contre, à côté des cellulosiques, les résines vinyliques, elles, "intéressent énormément Du Pont, en particulier pour la fabrication des vitres de sécurité pour automobiles" car on anticipe la disparition de l'acétate de cellulose en raison de ses mauvaises propriétés à basse température. C'est dans cet esprit que sont étudiées les résines méthacryliques, préconisées en Allemagne pour la confection de vitrages type Triplex et pour la fabrication de feuilles transparentes. Les mises au point sont effectuées par l'Ammonia Department pour les monomères et par Du Pont Viscoloid pour l'application matières plastiques (polyméthacrylate de méthyle Lucite). Les premières livraisons commerciales sont prévues pour mars 1937.

Dans sa note, datée du 19 avril 1937, Pranal, faisant les résumés des conversations qu'il a eues lors de ses visites ajoutées, sous le titre "Superpolyamides":

*«L'Experimental Station de Du Pont étudie la fabrication de superpolyamides à partir desquelles on a réussi à produire par filature directe, puis étirage, des fils à hautes caractéristiques sérimétriques (Résistance à sec: 5 à 6 grammes au denier, résistance baissant très peu à l'état humide; allongement : 23%).*

*Ce procédé est encore tenu secret et on espère beaucoup en lui. On estime que c'est la première fois qu'un fil artificiel se rapprochera autant de la constitution de la soie naturelle.*

*D'après ce que nous avons compris, on doit filer la matière fondue et obtenir des fils de 200 deniers. Ces fils sont ensuite étirés pour donner du 50 deniers. Pendant l'étirage, les longues chaînes de molécules s'orientent et on obtient des fils très résistants»<sup>ii</sup>.*

Ces quelques notes de Pranal s'appuient sur les confidences amicales de E.K.Gladding<sup>1</sup> qui lui a montré un fil de cette nouvelle matière qui "s'étire quatre fois sa longueur".

Quelques mois plus tard, Carpenter, président de Du Pont, se rend en Europe. Il est reçu à Paris par Charles Gillet (Membre du Conseil d'Administration de Du Pont et du C.T.A), Bernheim (Membre du Conseil d'Administration du C.T.A.) et Marcel Bô, Directeur Général de la S.U.C.R.P. (ancien Directeur Général de Rhodiaceta de 1924 à 1934). Il propose aux Français une licence d'exploitation de ce nouveau "superpolyamide". "Nous sommes arrivés à réaliser la synthèse d'un fil qui nous semble aujourd'hui parfaitement au point. Etant donné les bonnes relations que nous avons toujours entretenues avec Rhône-Poulenc et le C.T.A. et n'ayant pas oublié la vente en 1928 des brevets sur l'acétate et sur la viscose, que vous nous avez consentie naguère et pour le know-how desquels vous nous avez toujours efficacement aidés, nous avons pensé vous proposer en priorité la licence de ce nouveau fil"<sup>iii</sup>. Cette faveur a également été accordée à l'I.G. Farben, en Allemagne et aux I.C.I. en Angleterre, à la même époque...

Des échantillons de fils sont envoyés en France au début de l'année 1938. Un protocole d'accord est signé le 12 juillet 1938, contre 10.000 dollars. Pour garantir la validité des brevets, il fallait qu'un début d'exploitation sur le sol français soit officiellement effectué. Aussi, dans la foulée des accords précédents, une filature expérimentale est réalisée dans l'enceinte de l'usine Rhodiaceta de Vaise et constatée par huissier. Le matériel (dont un autoclave de 2 litres) est importé temporairement des Etats-Unis et les essais sont conduits entre le 8 et le 30 août par un américain, Dan Hull, dont l'importante stature a frappé les collaborateurs de la Rhodiaceta. Le constat a été effectué le 24 août 1938 avec la fabrication de 20 kg de fibre en 45 deniers.

À l'époque où se déroule cet essai, en août et septembre 1938, Lardy, directeur technique de la société Rhodiaceta, accompagné de Altwegg, directeur technique de la Société Chimique des Usines

<sup>1</sup> Gladding est assistant du chef du Technical Department de la Du Pont Rayon. C'est lui qui va prendre en charge la division spéciale, la "Division 66", chargée du développement du Nylon (achat de la diamine et du sel; fabrication du polymère et sa vente au département plastique en particulier, fabrication du fil et sa vente).

Rhône-Poulenc pour la zone sud, effectuent une mission chez Du Pont au cours de laquelle ils apprennent le nom commercial de ce superpolyamide : "nylon" et, surtout, recueillent énormément d'informations techniques<sup>2</sup>. La station de Wilmington est équipée pour fabriquer 500 livres de polymère par jour et pour filer 100 kg de fil devant être étiré à 45 deniers. Le projet industriel porte sur une usine pouvant produire 4 millions de livres/an de superpolyamide 66 (3 millions de livres pour le fil, 1 million pour le crin). A cette époque, de nombreux points techniques restent encore en suspens, notamment l'aptitude tinctoriale. Mais on a déjà clairement identifié les applications qui seront développées dans un premier temps : le crin, le fil pour bas<sup>3</sup> et le fil à coudre. La fabrication de crin est déjà opérationnelle, à Arlington (sous la marque Exton). Elle est destinée à la fabrication des brosses à dents et fils de pêche.

En mars 1939, une autre mission part aux Etats-Unis. Celle-ci comprend en particulier les dirigeants du C.T.A., Bernheim et Renaud Gillet. Elle est reçue au siège de Du Pont, à Wilmington, et visite la station expérimentale qui assure une petite production de fil Nylon avec un équipement modeste de 5 positions de filature permettant d'échantillonner la clientèle. Un accord complet et définitif est signé le 30 mars 1939<sup>iv</sup>. Sont compris dans l'accord, outre Rhodiaceta: Rhône-Poulenc et le C.T.A., les sociétés de la galaxie C.T.A. (la Viscose albigeoise, la Viscose française, les Textiles Artificiels de Besançon, d'Alsace, de Gauchy, de Givet-Izieux, du sud-est, la Société Nationale de la Viscose, la filature d'Argenteuil, la Cellophane). Les accords concèdent aussi à Rhodiaceta le droit de sous-licencier en Europe pour l'Espagne, la Suisse, la Belgique<sup>4</sup>.

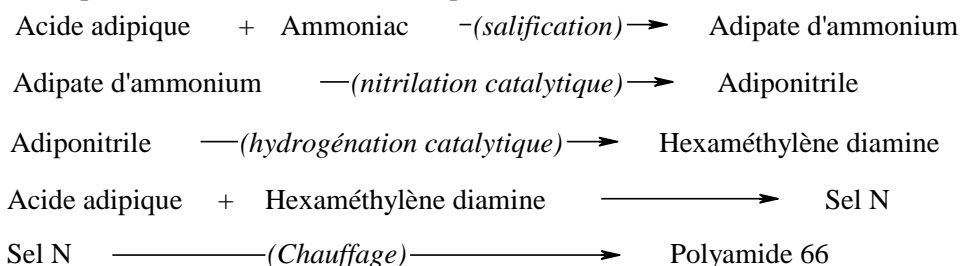
L'accord prévoit la livraison du matériel américain suivant qui sera commandé en mai 1939:

- un dissolvant pour le sel N
- un autoclave de 250 litres avec chaudière électrique, pour la polycondensation,
- une armoire de contrôle et de régulation,
- un métier de filature à 10 positions de filage.

Par ailleurs, le fil après filage devant subir un étirage de 4 fois sa longueur sur un métier continu à retordre de construction spéciale, un métier de 144 broches, construit par Whiting Machine Works, est donc également commandé aux Etats-Unis

### ***Le procédé: la "chaîne" Nylon 66.***

Le Nylon 66 est le produit de polycondensation du sel de l'acide adipique et de la diamine aliphatique en C6: l'hexaméthylène diamine. Il est communément appelé "sel Nylon" ou "sel N". Le sel N est obtenu par la série des réactions chimiques suivantes:



<sup>2</sup> Au Etats-Unis le nom de "nylon" n'a jamais été déposé ce qui n'est pas le cas en France où il est utilisé comme nom de marque et, à ce titre, doit être orthographié avec une majuscule (Nylon).

<sup>3</sup> Les premiers bas sont vendus au personnel en février 1938

<sup>4</sup> La société française exercera ce droit plus en sous licenciant:

- la Société de Viscose Suisse à Emmenbrücke (1<sup>er</sup> avril 1950)
- la Societat Anonima de Fibros Artificiales à Blanez (21 décembre 1950),
- Union des Fabriques Belges de Textiles Artificiels (F.A.B.E.L.T.A.) à Swijnaarde, près de Gand (26 avril 1954).

L'installation d'une filature dans l'usine de la filiale brésilienne a requis un accord complémentaire de Du Pont (20 mars 1952)

L'acide adipique est donc le produit central de ce système. C'est à la fois l'acide du sel et la matière première de la fabrication de l'amine. Pour obtenir 250 kg de Nylon correspondant à 290 kg de sel N, il faut 457 kg d'acide adipique, soit 167 pour la fabrication du sel et 290 pour celle de la diamine. Par chauffage du sel N à température élevée, l'eau est éliminée; le sel d'amine est transformé en polyamide fondant à 263°C.

L'acide adipique est aussi à la base de la fabrication de l'acide oméga-aminocaproïque par hydrolyse partielle de l'adiponitrile. Cet acide oméga-aminocaproïque, polycondensé sous la forme de lactame, conduit à un polyamide découvert par les chercheurs de l'I.G.Farben en 1938 (Le Perlon ou Nylon 6 selon la nomenclature de Carothers). Il peut être copolycondensé avec le sel N pour former des interpolymères.

### Répartition des rôles

En engageant ses travaux de recherches sur les polycondensats en général, les polyamides en particulier, Carothers ne visait pas spécialement la recherche d'une nouvelle matière pour fibres. Mais les résultats exceptionnels obtenus avec les polyamides, en particulier le polyadipate d'hexaméthylène diamine, l'existence de marché aval porteur, ont orienté la recherche et le développement prioritairement vers le textile. Rhodiaceta a une vocation textile mais ne dispose pratiquement d'aucun moyen de recherches et de développement pour s'engager dans des activités purement chimiques. Les rôles vont être répartis entre la société chimique mère et la société filiale textile. A la première la mise au point, le développement et la fabrication des intermédiaires chimiques, à la seconde, la polycondensation du sel N et la transformation. Cette répartition de fait (car l'auteur n'a pas trouvé de convention écrite liant Rhône-Poulenc et Rhodiaceta) se retrouve au niveau industriel: les intermédiaires chimiques seront fabriqués dans les ateliers Rhône-Poulenc de l'usine de Roussillon, la polycondensation et le filage seront réalisés dans l'usine de Vaise (où l'on file l'acétate de cellulose mais dans un atelier distinct) de la Rhodiaceta. Initialement, il avait été envisagé que le sel N soit fabriqué par Rhodiaceta ; l'idée a été abandonnée dès mai 1939. La décision est importante: l'usine de Roussillon sera pour longtemps la pourvoyeuse des usines du groupe textile en sel N.

Le matériel commandé aux Américains sera donc installé dans l'usine de Vaise. Cette dernière recevra le sel N de Roussillon, en solution, et assurera la polycondensation, la récupération du polymère fondu et bien évidemment la filature. Pour abriter cette future fabrication, la construction d'un nouveau bâtiment est nécessaire: elle débute en juin 1939. Il entre en activité en mars 1941.

Le déroulement du programme de démarrage qui fait appel à de nombreux intervenants et à une technologie dont on est peu familier, est contrecarré par l'évolution de la situation internationale. Le 3 septembre 1939, la France, volant au secours de la Pologne, déclare la guerre à l'Allemagne. Déjà, dès le début de 1939, les menaces de guerre avaient entraîné une mobilisation partielle et, par voie de conséquence, une diminution de la main d'œuvre et une désorganisation des services et des directions. Le phénomène ne fait que s'amplifier avec la mobilisation générale. Les relations avec les Etats-Unis deviennent compliquées; elles sont pratiquement impossibles après la capitulation française et la signature de l'accord d'Armistice. Par chance, le matériel commandé à Du Pont de Nemours en mai 1939 est reçu à Lyon en avril 1940, avant l'arrivée des troupes allemandes, et stocké clandestinement<sup>5v</sup>.

### *Les intermédiaires chimiques*

<sup>5</sup> Certains documents mettent l'accent sur ce caractère clandestin qui aurait marqué l'activité de Rhodiaceta et de Rhône-Poulenc durant toute la période de guerre dans le but de soustraire à l'occupant des informations confidentielles touchant les activités polyamides. Deux commentaires sont nécessaires: 1-L'I.G.Farben travaillait depuis plusieurs années sur les polyamides; la société avait mis au point le polyamide 6 et acquis la licence pour le Nylon 66. 2-La politique de collaboration industrielle a été complexe et fluctuante. Cependant, l'I.G.Farben s'est révélée plus soucieuse de développer ses fabrications en territoire allemand plutôt que d'annexer des usines étrangères susceptibles de la concurrencer après guerre (Hayes P. Hist.Ec.et Soc. 3 492 1992)

Dès janvier 1939, la Direction des Recherches de la SUCRP commence à étudier le procédé dans les laboratoires de Saint-Fons. Le premier objectif est d'abord de fabriquer une petite quantité de produit, c'est à dire du sel N pour que les gens de Rhodiaceta se familiarisent un peu avec la matière. Le second est de rechercher les conditions de synthèse des intermédiaires les meilleures, c'est à dire les plus simples, les plus économiques, les plus compatibles avec les appareillages de l'époque, en faisant appel à l'expertise des chimistes organiciens de Saint-Fons pour établir les protocoles de fabrication destinés à l'usine de Roussillon.

La chimie à mettre en œuvre ne pouvait pas inquiéter les spécialistes des laboratoires de Rhône-Poulenc. A priori, ces derniers ne pouvaient qu'être intéressés par un procédé de polycondensation faisant appel à une succession de réactions de chimie organique classique (par comparaison avec la polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle et du chlorure de vinyle que l'on commence justement à étudier en laboratoire) utilisant une base de départ, l'acide adipique, qui depuis 1937 est fabriqué par la Société.

### L'acide adipique

Au début de 1937, en effet, on s'était intéressé à la fabrication de l'acide adipique. Cet acide n'est pas courant. Il est produit en Allemagne par la Deutsche Hydrier Werke depuis quelques années. Quel intérêt représente-t-il pour Rhône-Poulenc ? Deutsche Hydrier Werke commercialise, sous le nom de Sipaline, plusieurs produits dérivés de l'acide adipique qu'elle préconise comme plastifiant, en particulier pour l'acétate de cellulose, mais probablement aussi pour la nitrocellulose (le nom de Lincrusta est cité comme application). Il s'agit donc d'inscrire à la carte de la société lyonnaise un nouveau produit susceptible d'être commercialisé directement auprès des transformateurs de matières plastiques, voire d'être valorisé dans le domaine du Rhodoïd.

Au passage, on peut noter l'intérêt que porte à ce produit la Société Du Pont de Nemours, tant d'après l'étude bibliographique préliminaire au travail expérimental, que du nombre des brevets déposés. L'étude du laboratoire est terminée fin juin. On part de cyclohexanol, obtenu par hydrogénation du phénol (Quelques années plus tôt, en 1933, la Société avait monté à Roussillon une installation de production du phénol par sulfonation du benzène). Le cyclohexanol est coulé en deux heures dans un mélange sulfonitrique contenant 5<sup>o</sup>/<sub>1000</sub> de sel de cuivre. Le procédé n'est pas original : il est décrit dans un brevet abandonné de la Dow Chemical C<sup>o</sup>. D'ailleurs, il est voisin de celui de la Deutsche Hydrier Werke. La transposition à Roussillon se réalise sans difficulté tandis que le laboratoire poursuit ses études d'estérification en contretypant les Sipalines de la concurrence (AOM : adipate de méthylcyclohexyle, MOM : méthyladipate de méthylcyclohexyle). Il ne s'agit pas de produits de grand développement et les ambitions sont modestes. Fin 1937, on prévoit de fabriquer seulement 15 tonnes/an d'esters du type Sipaline. Vu cette production assez faible, l'atelier fonctionne quinze jours par mois consacrés à la synthèse de l'acide brut, les quinze jours suivants étant réservés à sa purification.

Reste la qualité. Pour la préparation du sel N, l'acide doit être de qualité très pure que l'on obtient par recristallisation. Toute impureté susceptible de réagir avec la fonction acide bloque la propagation de la réaction de polycondensation et empêche la formation des hautes masses molaires responsables des excellentes propriétés mécaniques du polyamide. D'après Du Pont, la qualité de l'acide adipique "pur" de Rhône-Poulenc est comparable à celle de la Deutsche Hydrier Werke, société à laquelle se fournit Du Pont au début de ses travaux avant de le fabriquer lui-même. Cette bonne référence satisfait les Français et les incite à proposer leur acide aux Imperial Chemicals Industries qui viennent d'acquiescer, elles aussi le procédé Nylon. Par contre, l'acide brut utilisé pour la fabrication du nitrile ne présente pas la qualité exigée qui doit donc être améliorée. A ce détail près, le procédé convient. Il n'est pas remis en cause, pour l'instant.

Comme précisé précédemment, Du Pont se fournit à la Deutsche Hydrier Werke durant la phase de recherche. Mais il entend fabriquer l'acide pour son propre compte. Le procédé allemand est

considéré comme peu économique. La société étudie d'autres voies pour ses projets d'installation industrielle<sup>vi</sup>:

1- Oxydation catalytique du cyclohexanol (provenant du benzène), en phase gazeuse sur toile d'argent, en cyclohexanone; oxydation de la cyclohexanone en phase liquide, en présence de sels de manganèse, en acide adipique. Le procédé est au point mais il est jugé également comme peu économique donc condamné à terme, même s'il est exploité industriellement au début.

2- Hydrogénation du benzène en cyclohexane et oxydation catalytique en phase liquide de ce dernier en acide adipique.

3- Le procédé dit "Three Steps" semble avoir la préférence. Le cyclohexane est oxydé en phase liquide. On obtient un mélange contenant cyclohexanol et cyclohexanone. Le cyclohexanol est oxydé par voie catalytique en phase gazeuse en cyclohexanone. Cette cétone est ensuite oxydée en acide adipique.

### L'adiponitrile

On fait réagir le mélange des vapeurs d'acide et d'ammoniac, à haute température, en présence de catalyseur. L'opération est délicate. L'acide fondu est pompé à travers un rotamètre puis vaporisé immédiatement. Le point d'ébullition de l'acide est de 350°C. Au dessus de 400°C, il y a formation de masses charbonneuses dont la quantité est rédhitoire (5 à 10 %). Les chercheurs de Du Pont ont dû mettre au point une technique grâce à laquelle ce taux a pu être ramené à 0,1 /0,2%. L'acide fondu est coulé sur un disque tournant qui le projette sous forme d'un film sur la paroi d'une chaudière chauffée électriquement par une double enveloppe. Le gaz ammoniac arrive par le fond de la chaudière et le mélange gazeux ammoniac/acide adipique traverse des tubes en nickel chauffé à 400°C par l'air extérieur. A l'intérieur de ces tubes, est déposé le catalyseur, l'acide phosphorique. Le nitrile brut (82%) est purifié par fractionnement.<sup>vii</sup>

Dans son principe, le procédé de Saint-Fons est le même, mais diffère dans ses modalités d'application<sup>6</sup>. L'ammoniac en excès est envoyé dans l'acide fondu contenant le catalyseur: le produit de réaction de l'oxychlorure de phosphore sur le phénylphénol. Ce composé a été retenu parmi une quarantaine de catalyseurs expérimentés. La température de réaction est de 250°C, environ. L'eau est éliminée avec l'excès d'ammoniac. Le nitrile brut est prédistillé sous vide puis purifié par 3 rectifications successives sous vide. Fin 1939, les résultats sont considérés comme satisfaisants au niveau de l'atelier demi-grand et le procédé retenu pour Roussillon. Toutefois, les recherches sur le catalyseur sont poursuivies pour l'améliorer. En définitive, c'est l'acide phosphorique (phosphate d'ammonium) qui est adopté pour le démarrage en 1941. Pratiquement on opère en réacteur de 600 litres (agitateur à cadre) chargé avec 450 kg d'acide recristallisé et 0,750 kg d'acide phosphorique. Le chauffage à 250-280°C est assuré par un brûleur fonctionnant au gaz à l'eau. L'ammoniac envoyé dans le "patouillet" est préalablement porté à 250°C. Dans une deuxième phase, le circuit est fermé; le milieu saturé d'ammoniac est maintenu chauffé<sup>7</sup>.

### L'hexaméthylène diamine

Du Pont réalise l'hydrogénation dans un autoclave, forme haute, de 1300-1500 litres, à 120-130°C, sous 140 à 200 bars, sans agitation, en présence de catalyseur (cobalt réduit déposé sur kieselghur).

À Rhône-Poulenc on juge indispensable de trouver d'autres conditions moins exigeantes: la pression élevée est un énorme handicap, car on ne sait pas fabriquer, en France, les garnitures métalliques convenables. Par ailleurs, les sels de cobalt sont inaccessibles. Par contre, les chercheurs de Saint-Fons sont assez familiarisés avec les réactions d'hydrogénation sur nickel Raney. Les premiers essais sont décrits dans un rapport daté du 29 juin 1939. L'hydrogénation est satisfaisante sous faible pression mais elle est accompagnée de la formation d'un mélange d'amines secondaires et

<sup>6</sup> Un autre procédé a été essayé, sans s'y attarder, par action de l'urée sur l'acide adipique

<sup>7</sup> Brevet français 866.922

tertiaires qui abaissent le rendement. Rapidement, on constate qu'en opérant en présence d'une base forte comme la soude, il est possible d'obtenir des résultats intéressants, c'est à dire un rendement en diamine supérieur à 90% dans des conditions opératoires plus aisément praticables - pression 18 bars, température 65°C - que le procédé américain. C'est sur cette base que démarreront les essais industriels. Le procédé est breveté.<sup>8</sup>

## Le sel N

Dans son principe, la préparation du sel N est très simple; il s'agit d'une élémentaire réaction de salification. Du Pont a choisi ce passage intermédiaire pour des questions de sécurité quant à la pureté du "monomère". Pratiquement, on reprend le même mode opératoire. Les solutions méthanoliques d'hexaméthylène diamine et d'acide adipique préparées séparément, en proportions stoechiométriques, sont coulées simultanément. Le sel cristallise au fur et à mesure de sa formation tandis que la température s'élève jusqu'à l'ébullition. Lorsque les  $\frac{3}{4}$  des réactifs sont versés, le milieu est refroidi en faisant le vide et en éliminant une partie du méthanol. À 25 °C, le produit est filtré sur Buchner, lavé au méthanol et séché. Le sel N est livré à Rhodiaceta en solution aqueuse à 45%.

Les différentes étapes de production des intermédiaires sont opérationnelles à l'usine de Roussillon au printemps 1941. Auparavant, l'atelier-pilote de Saint-Fons, travaillant à l'échelle demi-grand, avait fourni quelques centaines de kilogrammes à l'usine de Vaise, pour ses essais de filage. En mai 1941, l'atelier de Roussillon effectue une vingtaine d'essais. Au 1<sup>er</sup> août, il a été livré 2895,7 kg (sic) de sel, résultat de 80 opérations (La capacité de l'atelier, en mai-juin 1939, est de 100 kg par opération)

A côté de ces mises au point, des procédures de synthèse nécessaires au démarrage industriel de la fabrication des intermédiaires "exceptionally pure" du polyadipate d'hexaméthylène diamine, le laboratoire étudie aussi des précurseurs d'autres polycondensats, plus ou moins exotiques, plus ou moins tirés des rapports de Wilmington. Mais il est clair que la tâche est ardue et qu'il est prétentieux de vouloir étudier de nouvelles voies, voire seulement suivre les synthèses des américains. *"Il nous semble ( ) qu'il ne faut pas aller trop vite en besogne, et se lancer à corps perdu dans ces recherches compliquées sans savoir exactement, sinon où l'on va, du moins où l'on voudrait aller"*<sup>viii</sup>. Il est clair également qu'on est impressionné par l'écrasante masse de résultats et l'importance des moyens américains: *"Notre documentation sur ce qui se passe en Amérique est abondante. Nous regrettons seulement qu'elle s'arrête à mars 1940; nous espérons bientôt recevoir les rapports plus récents. Pour vous donner une idée, nous vous signalons que, pour la partie chimique, nous avons 125 rapports de l'Experimental Station de Wilmington. Quelques-uns de ces rapports sont de vrais volumes, de sorte que le tout ressemble, en importance, à l'Encyclopédie Ullmann ( ) .Nous vous signalons encore que nous avons relevé, parmi les chimistes qui rédigent ces rapports, 75 noms différents, seulement à l'Experimental Station. Vous vous rendez compte qu'il s'agit d'une organisation monstre. Tout ce qui se présente à l'esprit comme variante a été essayé et nous avons jusqu'à présent résisté à la tentation d'en créer de nouveaux comme vous nous le proposez maintenant. Nos moyens sont beaucoup trop faibles pour une telle entreprise et nous croyons que notre rôle consiste plutôt à améliorer les modes de préparation et les produits les plus intéressants. Comme vous le savez nous avons quelques succès dans cette voie"*<sup>ix</sup>.

Les événements politiques vont singulièrement simplifier les choses et réduire à néant toute ambition d'originalité. Avec la guerre, le manque cruel de personnel à tous les niveaux (en janvier 1943, deux chimistes seulement travaillent sur le Nylon au laboratoire) interdit de s'égarer en dehors du chemin de l'acide adipique et de ses dérivés . Par ailleurs, les relations avec les Etats-Unis étant rompues et le restant pendant plusieurs années, Rhodiaceta et Rhône-Poulenc ne recevront plus les documents techniques contractuellement dus. Les deux sociétés vont devoir cheminer seules avec des moyens humains et matériels réduits et, de plus, dans la plus grande discrétion.

<sup>8</sup> Brevets français 865.545

## ***Le développement industriel, polymère et applications***

### **Fabrication du polymère : polycondensation**

Les étapes:

- Le sel N est reçu en solution aqueuse à 45%.
- A la sortie du stockage, la solution est transférée dans un évaporateur où elle est concentrée jusqu'à 70%, puis dans un autoclave où l'eau de condensation est éliminée et le sel transformé en polyamide, à 274°C. C'est à ce stade que sont introduits éventuellement certains additifs (plastifiants, oxyde de titane etc.). On règle le degré de polymérisation par une addition rigoureusement contrôlée d'acide acétique, pour bloquer les chaînes.
- La polycondensation étant terminée, le polymère fondu est déposé sous forme de bande, par coulée sur une roue où il est refroidi rapidement par un jet d'eau, puis broyé en petites plaquettes ou grains.

### **La filature: les débuts 1939-1945**

Du Pont a étudié la filature en milieu solvant. La société l'a abandonnée au profit de la filature du produit fondu. Elle consiste "à faire fondre le polyamide sous atmosphère inerte, en maintenant la température à 275-285°C, l'amener sous pression à l'aide de deux pompes à engrenages pour le passer à travers la filière. Les filaments sont solidifiés par refroidissement par un important courant d'air sous la filière. A peine formé, le fil est humidifié avec de la vapeur d'eau, imprégné d'ensimage et embobiné sans étirage ni torsion sur des tubes de cartons bakélisés"<sup>x</sup> C'est une filature de haut en bas dont la technologie est intégralement transposée par les ingénieurs de Rhodiaceta.

Les fils sur bobines sont repris pour l'étirage qui doit être de 4 fois la longueur. Ils passent successivement entre un rouleau presseur et un rouleau délivreur, puis sur un rouleau étireur avant embobinage sur cops (à partir de 1945).

Ensuite interviennent les opérations d'ourdissage et de moulinage, à l'usine ou chez le client.

Ainsi le protocole, partant du sel N et aboutissant au fil (il est différent pour le crin,) comporte-t-il trois étapes et deux reprises de matière.

Evaporateur > polycondensation > coulée > broyage  
Reprise des grains > fusion > passage en filière > renvidage en bobine  
Reprise des bobines > étirage > renvidage sur cops

### **Chronologie des étapes du démarrage :**

La construction de l'atelier débute en avril 1939, sur le terrain de l'usine de Vaise

Le matériel américain commandé au printemps 1939, prévu pour filer 250 Kg/jour, devait être disponible à partir de septembre. En pratique, il arrive en France en avril 1940. Le bâtiment qui doit l'héberger est terminé:

. Septembre 40-mai 41. Montage de la polymérisation et de la filature. Essai du matériel. On a demandé à l'usine de Roussillon, en octobre, de prévoir la fourniture de 300 kg de sel N pour procéder aux essais de mise au point.

. Mars 41. Démarrage de l'atelier polymère (un réacteur de 250 litres). Un 2<sup>ème</sup> autoclave sera installé en novembre 1943.

. 7 mai 41. Début de la production industrielle textile:

Il était prévu, en mars 1939, de fabriquer du fil pour bas de 30 deniers ("car des bas trop solides ruinaient notre commerce"<sup>xi</sup>). Mais, pour le début, on préfère faire un choix voisin de celui des



Américains, c'est donc du fil 70 deniers, 25 brins, puis ultérieurement 40 deniers, 13 brins, que l'on fabrique. Il faudra attendre 1948 pour que soit filé du 30 deniers.

D'après les indications recueillies chez Du Pont, la vitesse de filature à Wilmington était de 750 mètres/minutes pour le fil pour bas, 1.000 mètres/minute pour le fil à coudre. Lors du démarrage à Vaise, elle avoisinait 450 mètres/minute seulement.

On confirme que l'une des "particularités essentielles de tous les superpolyamides" découvertes par Carothers et Hull, est l'aptitude des macromolécules à former, par étirage à froid, une organisation cristalline responsable des remarquables propriétés textiles: ténacité de 5 g/denier à l'état sec (50 à 60 kg/mm<sup>2</sup>), supérieure à celle de la soie naturelle, une ténacité qui ne baisse que de 10 à 15 % à l'état humide, résistance au froissement exceptionnelle (nombre de plis 244.000 contre 160.000 pour la laine, 76.000 pour la soie, 65.000 pour le coton, 6.000 pour la rayonne), une reprise d'humidité très faible (surtout si on compare avec la rayonne).

À côté du fil textile, on s'intéresse aussi à la fabrication de crin dont la production débute quelques mois après celle du fil en novembre 1943, en reprenant le dispositif de Du Pont<sup>9</sup>. Ce dispositif est constitué par un réservoir contenant les granulés de polyamide en charge sur une grille de fusion. Le produit fondu coule dans un tube horizontal dans lequel une vis sans fin l'entraîne et le force contre la filière en acier spécial dont la taille des trous conditionne le diamètre des crins. Les filaments sont éjectés de haut en bas. A la sortie de la filière, le crin passe dans un bac d'eau froide puis entre deux rouleaux presseurs qui règlent la vitesse; il est renvidé dans des boîtes en aluminium. Le crin est repris ensuite pour être étiré 4 fois sa longueur, enroulé sur guindre, immergé sous tension dans l'eau chaude, puis froide, coupé en bottes et conditionné. Les applications potentielles sont nombreuses: fil de pêche, crin pour archets en remplacement du crin de cheval, brosse, fils chirurgicaux, tissage, pinceaux... D'autres se déclareront plus tard.

Durant ce mois de mai 1941, premier mois de fabrication, on produit 500 kg de polymère. On a vu, précédemment, que près de 3 tonnes de sel N, soit la quantité nécessaire pour la production de plus de 2,5 tonnes de Nylon, avaient été reçues à Vaise, au 1<sup>er</sup> août. 14 tonnes de fil et crin sont produits durant l'année 1941. Pour les années suivantes, la production est en 1942: 40 tonnes, en 1943: 45 tonnes, en 1944: 45 tonnes, en 1945: 47 tonnes, dont 25 à 30 tonnes pour fil à pêche, brosse et crin chirurgical (octobre 1943). Ces chiffres sont franchement très différents des valeurs prévisionnelles et des capacités installées. En mai 1942, une note de la Direction du Département Nylon, donc de Rhodiaceta, indique que "*notre consommation (de sel N) est de 10 à 11 tonnes/mois. A partir de septembre, on souhaite recevoir 15 tonnes /mois de sel. Cette augmentation correspond à la mise en route d'un nouvel appareillage de fabrication de crin pour brosse*". Pour fin 1942, début 1943, "*on prévoit de doubler notre fabrication de fils multibrins grâce à l'installation d'une nouvelle position de filature*"; il faudrait 20 tonnes/mois. Pour l'année 1943, les prévisions sont encore plus optimistes : 60 tonnes /mois de fil Nylon, 10 tonnes /mois de crin ce qui doit nécessiter 90 tonnes /mois de sel N. On ajoute que "*ceci ne comprend pas la fabrication de Nylon pour matière plastique qui nécessite non seulement du sel N mais aussi de l'aminocapronitrile*". L'écart entre les chiffres prévisionnels et les tonnages effectivement produits, cités précédemment, mettent cruellement en évidence, les difficultés multiples rencontrées. L'alimentation en sel N était un de ses freins à la production de sorte qu'en 1943 le métier vendu par les Américains fonctionnait sur la moitié des dix positions. Cependant, il est décidé de compléter cette première installation par trente positions en plus des dix (américaines) en place et de prévoir une nouvelle chaîne: évaporateur, autoclave, chaudière électrique.

Le 2<sup>ème</sup> autoclave est installé en novembre 1943, le 3<sup>ème</sup> en avril 1946

À la fin de la guerre, Rhodiaceta disposait d'un outil de production modeste, mais capable de produire du fil, du crin pour brosse et pour chirurgie et (à partir de 1945) de la fibre coupée.

<sup>9</sup> Du Pont commercialise les crins en nylon sous le nom de marque Exton

## Applications plastiques

La mise au point du filage s'était imposée prioritairement en raison d'une forte demande de la clientèle (notamment pour la confection des bas) et des propriétés exceptionnelles de la fibre. Les moyens étant faibles et la production limitée, le polyamide pour moulage apparaît comme le parent pauvre. Cependant, l'idée d'application dans le domaine plastique n'était pas repoussée. On peut lire, en 1942, dans une note de la Direction que "*l'emploi du Nylon dans les matières plastiques semble être d'une importance aussi grande que dans le textile*"<sup>xiii</sup>

Après la guerre, d'avantages de moyens de recherches sont affectés aux matières plastiques. Les études portent sur la coloration (coloration au bain comme le textile, sur les granulés, plus tard dans la masse à partir de mélanges maîtres), les types de colorants stables au moulage, l'amélioration des propriétés d'usage (tenue à la chaleur, à la lumière, résistance à l'hydrolyse, ignifugation, etc...).

L'équipe est réduite. Elle travaille dans les locaux Rhône-Poulenc à Saint-Fons, avant de s'installer, à partir de l'automne 1943, dans des baraquements provisoires situés dans l'enceinte de l'usine Rhodiaceta de Vaise. On s'intéresse à l'enduction sur tissu qui avait fait l'objet de quelques essais déjà, en 1939, au Laboratoire des Produits Vinyliques de Saint-Fons. L'enduction doit être pratiquée nécessairement en solution. Or la mise en solution du polyamide 66 exige des conditions peu praticables industriellement. Les meilleurs solvants sont les phénols dont les points d'ébullition sont trop élevés. Certes, le méthanol dissout le polyadipate d'hexaméthylènediamine, mais à 150-200°C, donc sous pression. Du Pont avait aussi expérimenté certaines solutions de substances minérales (perchlorate de magnésium, iodure de lithium, à chaud, l'acide fluorhydrique à froid) impraticables toutefois industriellement. Dans tous les cas, pour des raisons diverses, les conditions sont particulièrement contraignantes. Le polyadipate d'hexaméthylènediamine n'est donc pas justiciable de transformation en solution : dans la pratique il faut avoir recours à des copolyamides (interpolyamides). La polycondensation de sel N et d'acide aminocaproïque permet de préparer des polycondensats 66-6 solubles dans des solvants aisément accessibles et peu coûteux. Ce qui nécessite l'étude préalable de la préparation du caprolactame à partir de la cyclohexanone oxime et de sa copolycondensation. Une fabrication expérimentale de 400 kg n'est citée qu'en 1946 (voir chapitre caprolactame)

Les applications étudiées au début des recherches, c'est à dire à partir de 1942, sont de circonstance: les cuirs artificiels, le vernissage des boîtes de conserves pour répondre aux pénuries du moment de cuir naturel et d'étain pour étamage. Les polyamides sont des copolycondensats du type 66-6, 66-10. Plusieurs systèmes solvants sont utilisables, mais, pratiquement, les plus simples sont les mélanges alcool éthylique ou méthylique-eau, riches en alcool (80-20), additionnés éventuellement de plastifiants (tartrate de butyle, Elastol, monoéthylcelludol etc..). L'enduction du tissu est effectuée avec un mélange tiède<sup>xiii</sup>. Ces essais modestes, surtout à caractère exploratoire, résisteront mal à la concurrence d'autres matières après la guerre, sauf dans le cas des enductions de surface pour couche de finition.

Ces applications ont fait l'objet de plusieurs dépôts de brevets entre 1942 et 1946.<sup>10</sup>

### *Les applications plastiques après 1945*<sup>11</sup>

A partir de 1945, l'activité retrouve, petit à petit, lentement, un cours plus normal. Tout en poursuivant les recherches sur les applications en solution, les travaux sur le moulage sont repris. La matière, le polyamide 66, est identique à celle utilisée pour le textile. Différents objets sont fabriqués pour des applications industrielles internes (cops, supports pour guide-fil pour les équipements

<sup>10</sup> Rhodiaceta B.F. 912 470, 912 496, 912 504, 912 519, 913 066, 914 943, 916 971, 922 921, 932 092, 949 406, 961 372.

<sup>11</sup> Entretien avec M. Berchet

textile) mais également pour des clients extérieurs comme, par exemple, des ébauches de pignon d'électrophone pour la société Teppaz.

Jusqu'en 1950, l'activité transformation est installée dans des bâtiments provisoires dans l'enceinte de l'Usine Technique Nylon (UTN). En 1950, on emménage dans de nouveaux locaux, temporairement, avant d'occuper le nouveau Centre (voisin) de Gorge de Loup.

La fabrication du Nylon Technyl restera à Vaise, dans le giron de Rhodiaceta jusqu'en 1968. Elle sera déplacée ensuite sur le site de Belle Etoile.

## **Injection**

Les machines à injecter de l'époque, comme celles de Crétin, ne sont pas adaptées au polyamide 66 : le produit fond à très haute température: 263°C (entre 195-263 °C, s'il s'agit d'un copolycondensat du type 66-10): il faut donc des dispositifs de chauffage du pot d'injection puissants et bien adaptés. La matière se solidifie rapidement dès qu'elle est refroidie : il faut chauffer la buse. Le produit fondu est très fluide : il s'écoule naturellement par la buse, amenant des perturbations dans le remplissage du moule et des perturbations dans les cadences de moulages. Il faut introduire des systèmes d'obturation (Au début c'était l'inverse: le produit fondu refluit par la trémie d'alimentation et non par la buse !). D'une façon générale les machines doivent être adaptées ; il est indispensable d'aider les fabricants et les transformateurs, évidemment novices.

## **Extrusion**

Là aussi, les boudineuses classiques doivent être modifiées pour amener la matière à la température de fusion et l'y maintenir durant l'intégralité de son transfert jusqu'à la filière. La tête doit être disposée verticalement et la pièce conformée doit être refroidie rapidement pour éviter sa déformation. On fabrique par extrusion des joncs, tubes, laminettes (remplacement de la paille, liens, courroies.)<sup>xiv</sup>.

Le polyamide 66 présente par rapport aux matières thermoplastiques connues à l'époque, les plus anciennes, comme le celluloid ou l'acétate de cellulose, les plus récentes, comme le polyacétate de vinyle, le polychlorure de vinyle, le polyméthacrylate de méthyle, plusieurs caractéristiques fondamentales et nouvelles et, en particulier, un taux de cristallinité important et un point de fusion élevé. Les conséquences sont nombreuses. L'une d'elles, s'agissant de la mise en œuvre est l'évolution particulièrement rapide de la matière au voisinage du point de fusion, passant d'un état très visqueux à un état de très grande fluidité, ce qui autorise des moulages fins et profonds. Si l'on ajoute à ces qualités une insensibilité aux solvants et aux lubrifiants habituels, l'ininflammabilité, la faible densité, la résistance exceptionnelle à l'abrasion, les caractéristiques du Nylon en font un sérieux compétiteur des métaux.

Avec un point de fusion élevé donc une bonne tenue thermique (le Nylon se maintient à 100°C sans déformation), une excellente tenue aux solvants et aux huiles, des propriétés mécaniques élevées: résistance au choc, au frottement, à la flexion, résistance exceptionnelle à l'abrasion, le nylon apparaît comme un matériau d'exception. C'est une substance nouvelle dont les caractéristiques se distinguent favorablement, en tout ou partie, des matières plastiques connues, ouvrant un champ d'application bien plus large : celui des polymères pour applications techniques. De plus, les pièces en polyamides s'usinent facilement. C'est, en date, le premier thermoplastique technique. Dès 1945, la Société Rhodiaceta vante ces qualités et l'utilisation des superpolyamides pour des pièces industrielles<sup>xv</sup>

Petit à petit, ce secteur industriel s'ouvre effectivement au Nylon: les industries mécaniques, électromécaniques et, électriques (engrenages, cages de roulement...), pour l'automobile, le cycle, l'aviation, le génie médical. Les applications couvrent un domaine qui va en s'élargissant, allant de la turbine de refroidissement équipant les autorails aux pompes pour rein artificiel en passant par les casques de protection.<sup>xvi</sup>

Le frein au développement des résines polyamides est leur prix, un inconvénient qui peut s'estomper si la matière apporte des avantages majeurs. Les ingénieurs de Rhodiaceta ont voulu relever un défi en mettant au point la fabrication du tableau de bord de la nouvelle Citroën DS19, en 1955. C'est une pièce de 1,27 m, 2mm d'épaisseur, pesant 750 grammes, injectée en 1 minute, sur une machine italienne, par la Manufacture Provençale des Matières Plastiques, à Marseille. La même pièce en métal pèserait 1200 grammes et aurait été constituée par l'assemblage de deux ou trois éléments. La vérité oblige à reconnaître que cette belle réussite technique n'a pas répondu toutefois entièrement aux espoirs attendus en raison de problèmes de stabilité dimensionnelle.

### ***Le développement de la chaîne nylon après 1945***

Jusqu'en 1945, la production des usines chimiques (Roussillon) et textile (Vaise) est insignifiante en raison des circonstances (difficultés d'approvisionnements, manque de personnel). A partir de 1945, elle croît assez rapidement et atteint près de 1000 tonnes/mois de sel N en 1949. Le nombre de métiers de filature passe de 1 en 1943, à 2 en 1944, 6 en 1950. Entre 1949 et 1951, soit en l'espace de 2 ans, la production totale de polymère passe de 950 tonnes à 3000 tonnes. Avec une telle progression, qui ne se démentira pas par la suite (on fabrique 13130 tonnes en 1955), il est indispensable d'accroître les capacités de production tant au niveau chimique que textile et, nécessairement, trouver et équiper d'autres sites, les ateliers de Roussillon et Vaise devenant trop exigus. La demande restera encore longtemps constamment supérieure à l'offre.

En août 1950, Rhodiaceta acquiert du service des Domaines, une poudrerie désaffectée et les importants terrains attenants (102 hectares), situés sur les communes de Saint-Fons et Feyzin, à proximité des usines Rhône-Poulenc. C'est un ancien établissement du Service des Poudres maintenant abandonné, parfaitement connu par Rhône-Poulenc qui y avait installé pour le compte de l'Etat, vers 1934, une importante fabrication de phénol (48 tonnes/jour). Parfaitement connue également car, en 1940, certains cadres de la S.U.C.R.P. y furent affectés à titre militaire. C'est le site de Belle Etoile. Les premiers ateliers sont opérationnels en 1954 ; les fabrications chimiques viennent en complément de celles de l'usine de Roussillon. On produira à Belle Etoile le dinitrile, la diamine, le sel N (obtenu à partir de l'acide adipique de Roussillon) ainsi que d'autres produits ne faisant pas partie de la filière polyamide 66 comme le polycaprolactame et, surtout, le polytéraphthalate d'éthylèneglycol. La fabrication de l'acide adipique reste, elle, pour quelques années encore, du ressort exclusif de l'usine de Roussillon.

En 1955, l'expansion se poursuivant, Rhône-Poulenc envisage de créer une usine dédiée principalement aux productions des polymères du groupe et des intermédiaires correspondant. Le choix porte sur un site plus central, plus européen, en Alsace, c'est Chalampé, à proximité de Neuf-Brisach. C'est là que va se développer entre autres, après 1957, la fabrication de l'acide adipique.

Ces trois usines, Roussillon, Belle Etoile, Chalampé, vont constituer l'amont chimique des usines textiles françaises et également de certaines usines textiles étrangères apparentées.

Au niveau du textile, Vaise est complété par des usines, à Besançon (1954), Arras (1963), Valence (1968). Les applications plastiques de Nylon 66 restent implantées à Vaise jusqu'en 1968, avant d'être transférées ensuite sur le site de Belle Etoile.

### ***Les usines chimiques***

#### **Roussillon (S.U.C.R.P.)**

Entre 1941, date du début des fabrications, et 1952, date du démarrage de l'usine de Belle Etoile, l'usine de Roussillon (Isère) est la seule usine productrice des intermédiaires chimiques du Nylon (acide adipique, adiponitrile, hexaméthylène diamine, sel N). La fabrication de ces produits trouve là, sur ce site, toutes les facilités d'un complexe chimique important et les installations de production des

produits de base de la filière Nylon, notamment le phénol. Depuis 1933, Rhône-Poulenc exploite une unité de phénol par sulfatation, à partir de benzène (attaque oxydante du benzène par le mélange sulfonate de soude-soude, à 300°C environ). L'atelier est complété plus tard par une nouvelle et moderne installation de fabrication, à partir du cumène, étudiée et mise au point par les services de la S.U.C.R.P. Cette unité est opérationnelle en 1954 : l'isopropylbenzène (cumène) obtenu par alkylation du benzène avec le propylène, est oxydé et transformé en hydroperoxyde, décomposé ensuite en phénol et acétone. A la même époque, est installée la synthèse du cyclohexanol, par hydrogénation en continu du phénol.

Pendant une trentaine d'années, le site de Roussillon fournira les intermédiaires nécessaires à la fabrication du polyamide 66. Au cours des années 70, ces fabrications sont progressivement arrêtées : l'adiponitrile en 1972, le sel N en 1976, l'hexaméthylène diamine en 1977, l'acide adipique en 1981.

Si l'on néglige les quelques tonnes fabriquées entre 1944 et 1958, l'usine de Roussillon n'a jamais été réellement productrice de polyamide 66. (Voir tableau joint: production de sel N et d'acide adipique de l'usine de Roussillon de 1942 à 1981 - Annexe 1)

### **Belle Etoile (Rhodiaceta, U.C.B. : Usine Chimique de Belle Etoile)<sup>xvii</sup>**

A l'origine, l'établissement appartient à Rhodiaceta et non pas à la S.U.C.R.P. Il est destiné, initialement comme on vient de l'écrire, à compléter les productions de Roussillon en adiponitrile, hexaméthylène diamine, sel N. L'acide adipique reste l'apanage de Roussillon, du moins avant le démarrage de l'atelier de Chalampé.

L'usine entre en fonctionnement en avril 1952 sur la base de 12 tonnes/jour de sel N, production poussée tout de suite à 24 tonnes/jour. Le dinitrile et la diamine sont fabriqués sur le site. L'hydrogène nécessaire pour la préparation de la diamine est produit également sur le site par électrolyse, jusque 1960, par reforming (Procédé Chemical Constructing Corp.), ensuite à partir du méthane provenant de Lacq par gazoduc, sous 12 bars. Le sel N alimente les usines de Vaise, Besançon, Arras, sous forme de solution dans l'eau distillée.

Vers 1958, l'usine Nylon de Vaise peine à répondre aux demandes de matière première pour ses filatures. Il est décidé de la soulager en installant à Belle Etoile :

- une chaîne de polymères spéciaux pour application plastiques,
- une chaîne de polymère standard pour textile, destinée principalement à alimenter les usines de Besançon et d'Arras.

Les premières polycondensations débutent en octobre 1958. On produit 2000 t/mois de matière en 1960.

Dans l'organisation d'origine, toutes les activités de transformation des polyamides (textile et plastique) étaient rassemblées sur le site de Vaise. En 1945, les équipements de transformation plastiques (presses à injecter, boudineuses, malaxeurs) sont installés dans des bâtiments préfabriqués. Le polyamide utilisé est le même pour les deux domaines d'application. Par la suite, la recherche de résines présentant des propriétés améliorées conduit à la définition de nouvelles normes et à l'exigence de qualités spécifiques, donc à des conditions de préparation différentes, et, par voie de conséquence à l'installation de lignes de production privilégiées. C'est à Belle Etoile que l'on s'installe, d'abord pour décharger Vaise, ensuite pour y rassembler toutes les activités (laboratoires, ateliers de transformation, moulage, injection) concernant le polymère technique Technyl. La capacité de l'équipement industriel dédié aux polymères techniques est portée à 15.000 tonnes en 1970. Les études d'application sont effectuées à l'Atelier d'Application de Vénissieux.

L'activité de l'usine de Belle Etoile n'est pas cantonnée aux intermédiaires du nylon, ni à la polyamidification :

- Belle Etoile possède aussi une spécialité : la récupération des déchets de polyamides provenant du groupe ou achetés à l'extérieur. Le procédé a été inventé par Rhodiaceta. Les déchets sont traités par une solution de soude, sous 18 bars, dans un autoclave en acier doux plaqué nickel, de 5.000 puis 8.000 litres. L'hydrolyse régénère l'acide adipique et l'hexaméthylène diamine. La diamine est récupérée par extraction à l'alcool amylique. L'acide adipique est déplacé de l'adipate de sodium par l'acide nitrique<sup>12</sup>.

- Belle Etoile hébergera aussi temporairement une fabrication de caprolactame (voir chapitre correspondant).

- Enfin, c'est dans l'usine de Belle Etoile qu'est installée, à partir de 1954, une unité pilote de fabrication de polyester (polytéréphtalate d'éthylène glycol) de 50 tonnes/mois, pour la mise au point d'une production industrielle qui démarrera en 1956.

En 1981, la capacité de production annuelle de l'usine est la suivante :

- sel Nylon	120.000 tonnes,
- polyamide	20.000 tonnes
- polyamides pour plastiques techniques	25.000 tonnes,
- diméthyltéréphtalate	50.000 tonnes,
- polyester	50.000 tonnes

La création de Butachimie (1974) et l'installation à Chalampé d'un nouveau procédé de synthèse de l'adiponitrile signifient l'arrêt de cette fabrication à Belle Etoile.

<b>Productions de l'usine de Belle Etoile de 1952 à 1964: sel N et polymère nylon.</b>					
(chiffres arrondis, en tonnes) ( <i>Source revue Rhodiaceta</i> )					
	Sel N	Polymère		Sel N	Polymère
1952	Début en novembre		1959	24000	3500
1953	1940		1960	30000	8000
1954	5000		1961	32000	12000
1955	9000		1962	46000	24000
1956	11000		1963	58000	29000
1957	12000		1964	72000	33000
1958	18000	Début en octobre			

### Usine de Chalampé (Rhône-Poulenc<sup>xviii</sup>)

A partir de 1955, débute une période de grande et rapide expansion. Toutes les fabrications chimiques se développent. C'est particulièrement vrai pour les polymères. Pour faire face à cette expansion, le site de Roussillon devient trop exigü. La Direction de Rhône-Poulenc, délaissant la région rhodanienne, choisit une région plus centrale par rapport à l'Europe : l'Alsace. C'est à Chalampé, près de Neuf-Brisach, qu'est construite cette nouvelle usine destinée, pour l'essentiel, à héberger les fabrications vinyliques de Saint-Fons et de Roussillon (Polychlorure devinyle et copolymères, polyacétate de vinyle et copolymères, alcool polyvinylique, butyral vinylique etc.), les intermédiaires chimiques de la fabrication du nylon et du polyester (acide téréphtalique), ainsi que quelques fabrications chimiques. Seule la chaîne nylon perdurera.

L'usine entre en fonctionnement en 1957, avec une première unité de 50 tonnes/jour d'acide adipique. On y transpose le procédé de fabrication tel qu'il est exploité à Roussillon. Jusqu'en 1963, l'activité de l'usine est essentiellement consacrée à l'acide adipique. Le cyclohexanol est fourni par l'unité en continu de Roussillon. L'acide nitrique provient des usines de Saint-Gobain. Les produits

<sup>12</sup> B.F. Rhodiaceta : 926 873 (14-05-46), 951 369 (6-08-47)

vinyliques seront installés plus tard en 1963. L'usine ne fait pas de polymère nylon mais "exporte" son sel N. Les fabrications des autres intermédiaires, adiponitrile, hexaméthylène diamine, sel N, commenceront plus tard.

Au cours des années, de nombreux et importants progrès (procédé, technologie) sont apportés aux différentes étapes de synthèse. La fabrication bénéficie des recherches des services de Rhône-Poulenc de Saint-Fons, des établissements du Groupe et des services de l'usine elle-même. C'est à Chalampé que va se développer et se perfectionner le procédé "Olone" de fabrication de l'acide adipique basé sur le cyclohexane. La première unité d'Olone (30 tonnes /jour) est opérationnelle en 1959. Le cyclohexane est fourni principalement par les Houillères de Lorraine. A partir de 1962, l'acide nitrique auparavant acheté à Saint-Gobain (Saint-Fons) est produit sur place, dans une unité montée par les Etablissements Kuhlmann et gérée par eux.

Une étape importante de l'histoire de l'usine est franchie en 1974 avec la création de Butachimie, filiale de Rhône-Poulenc et Du Pont de Nemours, pour exploiter, sur le site, le procédé Du Pont de fabrication de l'adiponitrile par réaction de l'acide cyanhydrique (fabriqué à partir d'ammoniac et de méthane) sur le butadiène. La production débute en 1977 sur la base de 100.000 tonnes/an<sup>xix</sup>.

### ***Les usines textiles***

*(Cf. Document 1 en fin de texte)*

La polycondensation est du ressort exclusif des usines textiles, exception faite de l'usine de Belle Etoile qui n'est pas une usine textile mais qui est gérée, à l'origine, par Rhodiaceta. Durant de nombreuses années celles-ci ont continué à travailler en discontinu. Avec une certaine prudence, on s'est engagé dans la voie de la polycondensation en continu durant les années 50, sans abandonner les opérations discontinues. La technologie était connue et le procédé déjà exploité par Du Pont de Nemours. Des trains continus ont été installés à Besançon, Arras, Valence, Belle-Etoile (pour le Technyl).

Les améliorations apportées au procédé de filage avant 1970 n'ont pas été spectaculaires, tant à Rhodiaceta que chez les concurrents. Mais la crise que subit l'industrie textile française, à partir de 1968, et l'industrie textile mondiale, à partir des années 70, va rendre indispensable une remise en cause des procédés desquels on va exiger une productivité plus grande.

A la période faste dont l'apogée se situe vers 1966, date d'expiration des brevets Du Pont, succèdent des années de crise, d'abord propres à Rhodiaceta : concurrence acharnée (entre 1953 et 1965 l'indice des prix du nylon est passé de 100 à 50), chute des ventes<sup>13</sup>, perte de compétitivité, réduction de salaires, problèmes sociaux), crise amplifiée plus tard par la première crise pétrolière, où la chute des ventes a touché cette fois toute la profession.

A cette situation nouvelle, la société textile (Rhodiaceta est devenu une branche de Rhône-Poulenc, sous le nom de Rhône-Poulenc Textile en 1971) apporte pour l'essentiel deux réponses :

- 1- l'arrêt de certaines unités de production, voire de certains sites,
- 2- la modernisation de l'outil industriel, quitte à prendre des paris techniques.

Ce dernier point ne peut se résumer en quelques lignes car son contenu technologique est considérable, mais deux aspects semblent dominer :

- 1-l'intégration des opérations de la transformation textile dans un processus continu: polycondensation-filage-étirage-texturation-bobinage-conditionnement
- 2-l'accroissement de la vitesse de filage. Elle était de l'ordre de 400 mètres/minute en 1941 : elle atteint 4200 mètres/minute, à Arras dans les années 80.

---

<sup>13</sup> Rhodiaceta est d'autant plus mal placée qu'elle a maintenu sa clientèle dans un état de dépendance permanente, dans un marché dont elle avait pratiquement le monopole.

### Vaise (U.T.N.: Usine Technique Nylon puis Usine Technique Nord)

Le fil polyamides est produit sur le même site de Vaise que l'acétate de cellulose, mais dans des bâtiments spéciaux. Les fabrications sont totalement séparées.

On a indiqué, plus haut, que le premier fil était sorti de la filière le 7 mai 1941. L'équipement textile est alors constitué par 8 moulins de 504 fuseaux à 2 étages et 1 moulin à 1 étage. Le métier normal était prévu pour 40 positions, 20 sur chaque face, les 10 premières ont été construites par les Américains, les 30 positions suivantes ont été installées entre mars 1943 et la fin de la guerre.

Cette installation modeste s'enrichit rapidement : elle est complétée petit à petit au cours des années suivantes :

Premier métier complet: 1944  
 3 métiers entre 1944 et 1950  
 4 métiers en 1950  
 4 métiers en 1952  
 2 métiers en 1953

En 1955, l'équipement comporte, pour la partie textile : 16 métiers de filature, 68 métiers d'étirage, 147 moulins (soit 74088 fuseaux), pour la partie polycondensation, 6 évaporateurs, 12 autoclaves, 12 roues de coulage.

En 1965 les ateliers sont équipés de 500 positions de filage, sans compter celles destinées au crin. L'usine, une des plus grandes du monde, emploie 3700 personnes. Elle produit annuellement près de 30.000 tonnes de polyamide dont 23.000 tonnes de fil.

Vaise-UTN est surtout spécialisée dans la fabrication de titres fins. L'atelier produit du fil: environ 110 titres différents depuis le 7 deniers monobrin jusqu'aux 210 deniers 34 brins et 300 deniers 92 brins. La production de fibre y a débuté avant d'être transférée à la société Norsyntex, près d'Arras. Outre les fils, on fabrique également les crins en nylon, en polyesters, en polyoléfine, pour la pêche, la brosse, le tissage. Vaise dispose d'ateliers d'étirage, ourdissage, moulinage. Près de 500 produits différents sortent de l'usine.

Avec le plan textile, l'usine de Vaise est condamnée (1977). La décision d'arrêt est définitivement prise en 1980. Les bâtiments sont détruits en 1987<sup>xx</sup>.

<b>Production de polymère nylon, en tonnes (chiffres arrondis); Usine de Vaise</b>			
<i>(source: Héraud, Histoire de Rhodiaceta. Publication privée 1957)</i>			
<b>Année</b>	<b>Polymère</b>	<b>Année</b>	<b>Polymère</b>
1941	60	1949	880
1942	100	1950	1800
1943	150	1951	2900
1944	100	1952	3750
1945	150	1953	?
1946	300	1954	?
1947	480	1955	13130
1948	750		

### Besançon (U.T.B.)



C'est l'usine fondée par le Comte de Chardonnet en 1891, le berceau de la soie artificielle. On y a fabriqué successivement la soie de Chardonnet et la soie viscosée. Mais, avec la concurrence du nylon, la viscosée est entrée dans une période de crise. En octobre 1952, la fermeture prochaine de l'usine est annoncée. La dernière bobine est filée en mars 1953. L'usine appartient au Comptoir des Textiles Artificiels: elle est à vendre. La Société Rhodiaceta (filiale du C.T.A.) est intéressée par cet établissement industriel où la tradition textile est ancienne et le personnel particulièrement qualifié. L'accord se fait ; le personnel en a connaissance au début 1954.

La destination initialement prévue était la filature du polytéréphtalate d'éthylène glycol (fibre Tergal). Mais on y adjoint celle du nylon qui, en raison de la pénurie de fil polyamide, débute la première. Dans les deux cas, il fallu pratiquement reconstruire une nouvelle usine tant les technologies de filage des matières synthétiques sont différentes de celles de la viscosée.

## Valence

En 1955, la Société Organico (filiale de Pechiney) fonde la Société Valentinoise d'Applications Textiles pour filer son polyamide Rilsan<sup>14</sup>. Mais quelques années plus tard, Pechiney souhaite se dégager du secteur textile dont le développement lui coûte cher. A partir de 1961, tout en conservant la même raison sociale (S.V.A.T), les Directions Commerciale et du Développement de la société sont assurées par Rhodiaceta. En 1968, la raison sociale devient C.T.A. puis, en 1971, Rhône-Poulenc Textile et, à partir d'avril 1981, Rhône-Poulenc Fibres.

L'exploitation de la fibre Rilsan sera poursuivie jusqu'en juin 1972. Mais, à partir de 1964, plusieurs autres fabrications textiles (polyamide 66 et polyester) sont installées sur le site, par les soins et pour le compte de Rhodiaceta.

. 1964, lancement de la fibre polyamides GT (Gros Titre) avec refroidissement à l'eau (pour tapis et flock). Pour la fabrication de gros titres, en effet, les équipements classiques ne permettaient pas d'assurer le refroidissement des fils de diamètres élevés. Dans cette installation nouvelle, le fil sortant de la filière, à 280°C, est plongé immédiatement dans l'eau

- . 1965-66, premières unités industrielles de Bidim polyester (qui seront transférées à Bezons).
- . 1967, installation d'une unité fibre polyester dans un nouveau bâtiment.
- . 1969, première unité avec post condensation liquide, en amont des métiers
- . 1971, lancement du fil polyester pour compenser l'arrêt de la filature du Rilsan.
- . 1976, arrêt de la fibre polyamide GT.

A partir de 1977, les activités de Rhône-Poulenc Textiles sont réorganisées dans le cadre du plan textile. Valence est l'un des trois pôles d'activités retenus. Sont arrêtées les unités de fil polyester F.E.C. et la fibre polyester, transférée à Gauchy. Par contre, sont installés le fil polyester plat à étirage intégré (F.E.I. pour tissage soieries), le fil polyester texturé et la fibre polyamide 66 type POY (Pré Oriented Yarn).

En 1981, la production de Valence s'élève à 14.000 tonnes de fibre Nylon pour tapis et emplois techniques, et 24.000 tonnes de polyester Tergal pour tissage, voilage.

En 1993 les activités de Valence entrent dans le cadre de la Société Novalis (joint venture entre Rhône-Poulenc et la S.N.I.A.).

## Arras<sup>xxi</sup>

---

<sup>14</sup> Voir chapitre Rilsan

Au début des années 60, la capacité de filage de Rhodiaceta (Vaise et Besançon) est devenue insuffisante pour satisfaire aux demandes de la clientèle. De nouveaux investissements sont nécessaires. Un groupe d'industriels du textile de la région du Nord réunis au sein de la Société d'Expansion Textile du Nord, propose à Rhodiaceta de participer à l'établissement d'une nouvelle filature non loin de leurs usines. Le 19 septembre 1963 est fondée la société Norsyntex, financée par Rhodiaceta, ces industriels et les Houillères du Nord et du Pas de Calais (qui s'inquiètent de la reconversion de leurs mineurs) à travers leur filiale Ethylsynthèse. Un atelier de filature de polyamide est installé à proximité d'Arras, à Saint Laurent Blangy. Rhodiaceta est l'opérateur industriel. En 1971, Rhône-Poulenc prend le contrôle de Norsyntex qui entre ainsi dans le giron de Rhône-Poulenc Textile.

La première bobine sort le 25 octobre 1964. Les technologies de filature et d'étirage sont identiques à celles de Vaise et de Besançon. Pour la polymérisation, on opère avec deux polymériseurs fonctionnant en continu, avec reprise des granulés pour la filature. Une troisième polymérisation continue est installée plus tard. Elle alimente directement la filature en polymère fondu sans le passage intermédiaire par le stade des granulés.

L'usine produit du fil et de la fibre. Elle démarre notamment une fabrication de fil pour tapis selon une technologie originale de refroidissement à l'eau.

Dans le cadre du plan textile (1979) et de la restructuration de Rhône-Poulenc Textile (qui devient Rhône-Poulenc Fibre en 1981), plusieurs établissements sont fermés. Les usines restantes sont spécialisées : c'est le cas d'Arras dédiée au fil polyamide. Cette décision se traduit pour l'usine par d'importants investissements:

- installation d'une 4<sup>ème</sup> polycondensation continue attelée à la filature,
- mise au point d'une filature à grande vitesse pour la majeure partie de la production, c'est à dire le passage de 1200 mètres/minute à 4200 mètres /minute,
- installation d'un atelier de texturation par friction, le plus important du monde

En 1981, l'usine produit du fil textile et du fil tapis (les 4 opérations sont intégrées : polymérisation, filature, étirage, texturation).<sup>15</sup>

## Albi

Ce n'est pas, à l'origine, une usine textile. Cependant, pour des raisons politiques, la fabrication des monofilaments de Vaise, y est transférée en 1975.

## *Les produits intermédiaires de la fabrication du nylon 66*

### **L'acide adipique<sup>xxii</sup>**

La capacité de fabrication d'acide adipique, installée à Roussillon en 1940, ne peut, a priori, répondre aux chiffres de production de polyamide que l'on espère atteindre. L'équipement, à cette date, est modeste. Il avait été conçu pour une petite fabrication de plastifiant. A l'heure où l'on espère un développement important des polyamides, l'étude d'un procédé plus productif est à considérer. Le procédé de fabrication de l'acide adipique étant opérationnel à Roussillon, il n'est évidemment pas remis en cause, mais on envisage de mettre au point un procédé continu d'oxydation du cyclohexanol. Le laboratoire décrit un procédé à la fin de l'année 1942. Malheureusement, les travaux de recherches ne sont pas menés d'une façon régulière et continue. Ils s'étalent sur les mois et les années suivantes. En définitive, on aboutit à un procédé d'oxydation nitrique sur catalyseur (sels de cuivre et de vanadium) qui est mis en place et exploité industriellement ; procédé repris intégralement pour la

<sup>15</sup> Après plusieurs changements d'organisation, l'activité d'Arras est répartie entre en trois sociétés différentes: Nylstar (filiale de Rhône-Poulenc et de la SNIA italienne) fil textile, Rhotex filiale de Nylstar pour la texturation, Novalys Fibre pour le fil tapis.

première tranche de 50 tonnes/jour installée à Chalampé en 1957 et la seconde tranche de Roussillon en 1959. A Chalampé, l'équipement est constitué par 4 réacteurs, en acier inoxydable, de 4000 litres chacun, en cascade, suivis par un réservoir finisseur. Les réacteurs sont alimentés en cyclohexanol, acide nitrique et catalyseur. Dans ce procédé, les vapeurs nitreuses sont en parties récupérées sous forme d'acide nitrique.

Parallèlement, en amont, comme on l'a déjà signalé, la fabrication du cyclohexanol à partir du phénol est rendue également continue : le procédé est opérationnel à Roussillon en 1954.

Les missions de 1939 aux Etats-Unis avaient rapporté les espoirs des chercheurs de Du Pont de pouvoir développer une fabrication en continu de l'acide adipique selon une autre filière. Le procédé étudié (parmi d'autres) dit "Three steps", part du cyclohexane et non plus du cyclohexanol. A Saint-Fons, on s'y intéresse dès que possible, c'est à dire à partir de juin 1941 au niveau du laboratoire.

Les grandes lignes du programme sont tracées dans une note du 28 août 1940. Un premier problème est celui de l'accès au cyclohexane. On vérifie que l'on maîtrise l'hydrogénation du benzène et que le catalyseur d'hydrogénation utilisé pour l'hydrogénation du phénol en cyclohexanol est également efficace pour transformer le benzène (Nickel Raney).

On étudie l'oxydation par l'acide nitrique, par le mélange nitroacétique, par le bichromate de potassium, par l'air, à 145 °C, sous 4 bars, en présence d'un catalyseur soluble, le résinate de cobalt, en s'inspirant des travaux de la Deutsche Hydrierwerke, de l'I.G.Farben et bien entendu de Du Pont. Fin 1941, un projet de fabrication de 1200 kg/jour est envisagé. Comme beaucoup d'études à cette époque, celle-ci est abandonnée, puis reprise très épisodiquement.

Aux Etats-Unis, les années confirment l'intérêt de cette voie et, lorsque les contacts sont repris après la guerre, les Français découvrent que les Américains ont monté une usine à Sabine River. Le procédé décrit est sensiblement différent de celui du "Three-steps", mais il part toujours du cyclohexane. D'ailleurs, aux Etats-Unis le cyclohexane est devenu un produit de l'industrie pétrolière disponible, vendu par Shell et Humble Oil. Dans le procédé "Three-steps", le cyclohexanol et la cyclohexanone provenant de l'oxydation du cyclohexane sont séparés et oxydés séparément par l'acide nitrique, le cyclohexanol en cyclohexanone, la cyclohexanone en acide adipique. Maintenant, l'oxydation est conduite sur le mélange brut. On constate que ce choix de la voie cyclohexane est partagé par de nombreux industriels : les multiples brevets que l'on découvre, en 1947, en font foi.

Plus précisément, les éléments recueillis chez Du Pont, lors de la première mission d'après-guerre, en 1947, enseignent aux gens de Rhône-Poulenc que la société américaine travaille industriellement, maintenant, en réacteur de 10 m<sup>3</sup>, en continu, sous 8 bars, à 150°C, en présence de 1 ppm de cobalt. La pulvérisation de l'air par une buse a été remplacée par une pulvérisation par une turbine. Le taux de transformation est de l'ordre de 13% pour un rendement chimique pratique de 60 à 65%. Le produit d'oxydation appelé « crude » est un mélange de cyclohexanone (23 à 33%), cyclohexanol (33 à 34%), goudrons (18 à 20%), esters, eau.

Entre 1947 et 1950, les laboratoires de Rhodiaceta essaient de monter une petite production pilote avec ces éléments très fragmentaires recueillis chez Du Pont, puis abandonnent. Pourtant un problème commence à prendre de l'importance: la fabrication du phénol par la voie au cumène pratiquée à Roussillon est accompagnée de la production de quantités importantes d'acétone dont l'emploi devient plus restreint. Excédentaire, cette acétone risque de perturber l'économie générale du procédé. En octobre 1955, l'atelier demi-grand de Saint-Fons reprend l'étude à partir du cyclohexane et persévère. En définitive, après beaucoup de difficultés, un procédé industriel est mis au point. Le cyclohexane est oxydé à l'air, en présence de sel de cobalt. Le mélange brut obtenu (rendement de l'ordre de 65% comme dans le procédé de Du Pont) est ensuite oxydé par l'acide nitrique en acide adipique, par voie catalytique. Ce procédé qui passe donc par le mélange cyclohexanol-cyclohexanone est baptisé *Olone*, néologisme de la Société Rhône-Poulenc, qui devient le nom générique de la famille

de procédés successifs, de plus en plus perfectionnés, basés sur le même couple chimique, tous procédés développés sur le site de Chalampé. Ainsi se succéderont, d'abord, les premières unités :

- Olone I, 30 tonnes/jour, fonctionnant avec 3 réacteurs en parallèle (1959),
- Olone II, 80 tonnes/jour, avec 3 réacteurs en série (1962).

En restant dans la même logique, les chercheurs essayent d'améliorer le procédé dont les rendements sont faibles et qui, en outre présente des difficultés d'exploitation. Parmi les variantes proposées, on s'intéresse beaucoup à un procédé incluant une étape intermédiaire d'hydrogénation succédant à l'oxydation (transformation de l'hydroperoxyde en alcool et cétone), sans le retenir<sup>16</sup>.

En 1961-1962, la Société Française des Services Techniques propose à Rhône-Poulenc un procédé étudié par la société américaine Scientific Design. Le cyclohexane est oxydé par l'air (ou un gaz oxydant contenant au moins 10% d'oxygène), en continu, sous 2 bars, à 165°C, en présence d'acide orthoborique déshydraté. Le procédé est intéressant : le taux de transformation annoncé peut atteindre 9%, le rendement 80%. Le contrat est signé avec Scientific Design en juillet 1962. Une installation de 120 tonnes/jour est montée à Chalampé. Elle démarre en 1963 : c'est l'Olone III.

Le procédé de Scientific Design repose sur le rôle particulier et mal connu des dérivés boriques. La nouveauté du système, la qualité des résultats obtenus, conduisent la Direction Scientifique de Rhône-Poulenc à une réflexion de fond. Car, si le procédé américain est un progrès sur le plan industriel, il n'apporte pas de connaissances supplémentaires quant aux processus chimiques en jeu. Or, la Société exploite, en effet, industriellement, plusieurs procédés de transformation des hydrocarbures où les peroxydes jouent un rôle central :

Cumène	→ peroxyde	→ phénol +acétone
Toluène	→ peroxyde	→ alcool benzylique, benzaldéhyde, acide benzoïque
Cyclohexane	→ peroxyde	→ cyclohexanol, cyclohexanone

Dans ces systèmes (qui, tous, concernent des procédés de première importance pour la S.U.C.R.P.), la fonction peroxydique joue un rôle majeur, et, cependant, les processus chimiques en jeu sont totalement ignorés. On sait que les peroxydes organiques sont peu stables et se décomposent en de nombreux produits d'une façon anarchique et jusqu'à présent incontrôlable. Compte tenu de l'enjeu industriel, une meilleure connaissance de la chimie des peroxydes serait susceptible d'avoir des retombées industrielles directes ou indirectes importantes. Aussi la Direction Scientifique décide-t-elle d'engager un programme de recherches, à partir de 1962, destiné à approfondir les connaissances sur les peroxydes pour en orienter leur décomposition. L'intérêt de ce programme est progressivement confirmé ; il est à la source de nombreuses découvertes sanctionnées par un nombre très important de brevets : plus d'une cinquantaine.<sup>17</sup>

Nous restreignant au seul domaine de l'oxydation du cyclohexane, ce programme a été à l'origine d'un nouveau procédé désigné sous le nom d'Olone IV, exploité industriellement à partir de 1974. Le déroulement des recherches s'est effectué en deux étapes :

- Première étape. Mise au point des conditions opératoires permettant de préparer et disposer de quantités importantes d'hydroperoxyde de cyclohexyle, suffisantes pour pouvoir procéder à des essais systématiques à une échelle moyenne.
- Deuxième étape. Etude de la chimie du peroxyde : propriétés, décomposition, influence catalytique des ions métalliques, propriétés des borates d'hydroperoxydes<sup>18</sup>.

L'étude a été conduite durant plus de dix ans. Dans la mesure où l'on peut résumer succinctement des travaux aussi longs, les résultats auxquels les chercheurs ont abouti se résument ainsi :

<sup>16</sup> B.F.1.327.137 (2 avril 1962)

<sup>17</sup> Entretien avec M. N. Crenne

<sup>18</sup> B (OOR)3

- Les perborates d'alcoyles sont des oxydants puissants des hydrocarbures aromatiques, oléfiniques. Leur application est toutefois limitée par l'existence d'autres procédés concurrents et par la complexité du cycle du bore.

- Les sels de chrome exercent un rôle original, catalytique, en transformant quantitativement (rendement supérieur à 95%), sélectivement, à 80°C, l'hydroperoxyde de cyclohexyle en cyclohexanone<sup>19</sup>.

- L'oxydation du cyclohexane à l'air, en l'absence de traces métalliques, conduit principalement à la formation d'hydroperoxyde de cyclohexyle (environ 80 % de rendement par rapport au cyclohexane consommé). Ce dernier est accompagné par l'acide hydroperoxy-6-hexanoïque,  $\text{CO}_2\text{H}-(\text{CH}_2)^4-\text{CH}_2\text{OOH}$  (5% environ du cyclohexane consommé), soluble dans l'eau et aisément extractible qui, par réduction puis oxydation nitrique, se transforme en acide adipique<sup>20</sup>.

C'est sur la base de ces résultats qu'est élaboré le procédé Olone IV. Comparativement à l'Olone III de Scientific Design, les avantages du procédé sont: le rendement global plus élevé par rapport au cyclohexane consommé, une moindre difficulté d'exploitation, la facilité d'extension de l'installation. (Le procédé de Scientific Design met en œuvre des quantités stœchiométriques d'acide borique qu'il faut recycler et purifier, alors que le procédé au chrome utilise des quantités catalytiques).

Le procédé comporte les étapes suivantes :

- Le cyclohexane est oxydé par l'air, en continu, sans catalyseur. L'oxydation est arrêtée à un faible taux de conversion, pour éviter la destruction de l'hydroperoxyde

- Le produit oxydé est lavé à l'eau pour extraire l'hydroperoxyde linéaire qui est valorisé séparément.

- Le peroxyde de cyclohexyle lavé est décomposé en présence de sels de chrome.

- L'Olone est séparé du cyclohexane par distillation

- L'Olone (très riche en cyclohexanone) est oxydé par l'acide nitrique

Olone IV a démarré sur la base de 300 tonnes/jour d'acide adipique en 1972, une production portée à 200.000/300.000 tonnes/an ultérieurement.

L'accroissement de la production a nécessité une remise en cause du procédé de cristallisation, jusqu'à présent discontinu. Pour la troisième tranche de l'usine de Chalampé, un appareil Messo est mis en place: la bouillie à cristalliser passe dans des compartiments successifs où la température est abaissée progressivement grâce à une mise sous vide.

## Adiponitrile

(Voir schéma de l'installation de Roussillon Annexe 3)

On a vu précédemment que le procédé choisi par Rhône-Poulenc est sensiblement différent de celui communiqué par Du Pont. Pour l'essentiel, si l'on néglige certains problèmes de fabrication qui ne remettent pas en cause le procédé mais sont suffisants pour troubler la tranquillité de l'ingénieur de fabrication (comme par exemple le chauffage des réacteurs (dowtherm, squatherm Caliqua, Ichtherm Bertram, vapeur de mercure...), deux sujets vont occuper une place importante : la nitrilation en continu, la purification.

L'équipement discontinu est constitué par des autoclaves équipés de tubes plongeurs pour l'arrivée de l'ammoniac. A Roussillon, l'équipement est de 12 appareils ; à Belle Etoile, on en installe progressivement 24 de 2200 litres surmontés d'une colonne à distiller. L'agitation est assurée par des turbines type Moritz

<sup>19</sup> B.F. 1.580.206 (8-04-1968), 2.087.365 (15-05-70), 2.070.977 (12-12-69)

<sup>20</sup> B.F. 2 061 956 (3-10-69). Sur l'acide hydroperoxy-6-hexanoïque voir aussi les brevets S.U.C.R.P. : B.F. 1 585 374 (11-10-68), 1 594 895 (27-11-68), 1 596 669 (14-11-68), 1 585 375 (11-10-68), 2 061 956 (6-10-69), 2 054 701 (27-11-68), 2 061 946 (3-10-69), 2 049 243 (4-6-69)

La nitrilation en continu est étudiée au début de 1942, en laboratoire. Un petit équipement est mis en place à l'atelier demi-grand, basé sur une série de trois réacteurs en cascade et une colonne de 8 plateaux. Les essais sont interrompus en raison de problèmes de bouchage apparemment insolubles. Ils sont repris beaucoup plus tard, vers 1951, à Vaise dans le Service des Recherches Techniques Nylon et à l'atelier ½ Grand de Saint-Fons. En Italie, la société filiale Rhodiatoco travaille aussi sur le sujet. Des réunions communes permettent d'être mis au courant des travaux de chacun. En définitive le procédé italien n'est pas retenu pour la France.

Après la réaction de nitrilation, le produit subit une prédistillation pour éliminer l'eau et les goudrons, puis trois rectifications successives sous vide. La purification est rendue délicate par la présence d'impuretés difficiles à éliminer (iminocyanocyclopentane, cyanocyclopentanone, cyanovaléramide). Du Pont purifie son adiponitrile par traitement au permanganate de potasse. On hésite à adopter la technique de Du Pont. Après plusieurs années d'essais et d'hésitation, la préférence est donnée à la purification par rectification.

Rhône-Poulenc a tenté de mettre en œuvre une autre voie de synthèse de l'adiponitrile que la nitrilation par l'ammoniac. Pendant plusieurs années, la Société a travaillé sur la préparation de l'adiponitrile à partir d'acrylonitrile. Entre 1962 et 1967, huit brevets ont été déposés. Les études ont été abandonnées.

### **Hexaméthylène diamine**

*(Voir schéma de l'installation de Roussillon. Annexe 2)*

On a vu précédemment que les conditions d'hydrogénation adoptées par Rhône-Poulenc à l'usine de Roussillon (pression modérée, milieu méthanolique, en présence de soude et de nickel Raney) étaient sensiblement moins contraignantes et plus douces que celles appliquées par Du Pont (température et pression élevées, en présence de cobalt réduit et fritté), au prix d'une faible diminution du rendement. La mise au point d'un procédé original, différent de celui de Du Pont, était pour Rhône-Poulenc une nécessité imposée par la technologie. L'utilisation de hautes pressions exigeait des appareils équipés de presse-étoupe adaptés; Les garnitures métalliques auxquelles Du Pont faisait appel n'étaient pas accessibles en France. Cette contrainte s'imposera durant de nombreuses années et conduira Rhône-Poulenc à axer son effort sur le catalyseur d'hydrogénation (le nickel Raney) et la technologie d'agitation (réacteur à tête cyclone). En 1947, on découvre que Du Pont exploite maintenant un procédé continu, toujours sous forte pression (300 bars), plus efficace que le procédé Rhône-Poulenc, mais jugé plus coûteux.

Les progrès apportés au procédé français sont plus longs à venir. Après son étude en demi-grand, un procédé semi-continu, en autoclaves de 600 litres, est installé à Roussillon où les premiers essais débutent en décembre 1952. Son fonctionnement étant satisfaisant, il est décidé de passer à l'étape définitive (2 réacteurs de 1200 litres). Dans ce procédé, le nitrile est injecté sur un pied de catalyseur après addition d'éthanol à 95% (température 75-77°C, pression 22 bars). C'est ce procédé qui est installé à l'usine de Belle Etoile.

Les recherches pour obtenir un procédé entièrement continu n'aboutiront que vers 1960. Le principe est d'injecter dans l'autoclave une suspension de nickel Raney dans le nitrile, à une concentration choisie de 0,5 à 1%, de maintenir dans le réacteur une concentration nettement supérieure (5 à 10%) et de ne ressortir, une fois l'équilibre obtenu, que la quantité de nickel introduite (pression 25 bars, température 90°C). Mais, en pratique, le procédé n'a pas été développé industriellement.

### ***La polycondensation***



Le procédé initial de Du Pont n'a pas subi de modifications fondamentales. Les modalités opératoires, s'agissant de polycondensation en batch, sont restées très voisines. L'atelier de polycondensation reçoit de l'usine de production le sel N en solution aqueuse. Après filtration, les étapes suivantes se succèdent :

- Concentration de la solution de sel N (au départ 50%) jusqu'à 70% environ par chauffage dans un serpentin sous 18 bars, vers 115°C.
- Passage dans un réchauffeur où la température est portée à 220°C.
- Polymérisation par chauffage sous pression. La réaction d'amidification est une réaction équilibrée réversible. L'eau de solution puis de condensation est éliminée. La température à l'intérieur de l'appareil passe de 220 à 250°C. Le chauffage est assuré par le passage d'un fluide caloporteur dans la double enveloppe.
- Le polymère fondu (viscosité 1000 à 2500 poises) est coulé sur une roue où il est refroidi, puis broyé et stocké en silos mélangeurs.

La durée du cycle est de 3 à 5 heures. Le degré de polycondensation (de l'ordre de 200) est réglé par addition de petites quantités d'amine primaire ou de monoacide, introduites dans la solution de sel N (notons que les faibles quantités de ces additifs sont suffisantes pour jouer aussi un rôle sur le comportement tinctorial des fibres du polymère final). Ces réactions doivent être conduites en absence d'oxygène.

Les sites de polycondensation sont : Vaise, Besançon, Valence, Arras.

### **Procédé continu**

Rhodiaceta a été peu empressée à développer un procédé continu alors que, dès 1952, la société a eu connaissance du procédé américain que Du Pont de Nemours, au contraire, exploite depuis plusieurs années.

La solution concentrée de sel N (65-72%) passe dans un réchauffeur avant de pénétrer dans un réacteur tubulaire sous pression de 15 à 20 bars. La température est alors de 200-220°C. A la sortie, le polymère fondu passe dans une zone de détente (à 280°C) puis dans un finisseur où la polycondensation se poursuit à 285°C (la viscosité passe de 100 poises à 1000 poises). Le polyamide fondu est soit acheminé sur une boudineuse (granulation, conditionnement), soit envoyé directement sur la filière.

Solution à 50%

Concentration à 65-70%

Réchauffeur

Réacteur (200-240°C, pression 15-20 bars)

Détendeur (280°C, pression 15-50 bars >1 bar)

Finisseur (285°C, 1 bar)

Le site où est pratiquée la polymérisation en continu est Arras

### **Schéma des procédés**

Un schéma des procédés est reporté dans le document 2 en fin de texte. Il est extrait d'une publication de P. Balas, de Rhodiaceta parue dans la revue l'Industrie Textile (N°1102, 623 (1980)). Ce schéma est représentatif des installations de Rhodiaceta.

### ***Les applications plastiques: le polyamide Technyl***

Le polyamide Nylon, sous la marque Technyl, s'est imposé comme polymère susceptible d'assurer de nombreuses fonctions qui auparavant pouvaient être remplies plus ou moins bien, avec plus de contraintes, par d'autres matériaux. Le Nylon résiste bien aux chocs, aux frottements, à la flexion. Il est relativement inerte vis à vis des agents chimiques. Il est mauvais conducteur de l'électricité. Sa tenue thermique est bonne. Il est difficilement inflammable. Petit à petit, il trouve sa place dans les industries mécaniques, l'automobile, la mécanique de précision, les industries électriques, les arts graphiques etc. <sup>xxiii</sup>

L'activité est indépendante de celle du textile, même si elle est d'abord rattachée à Rhodiaceta avant d'être intégrée dans à Rhône-Poulenc. A la différence du textile il n'y a pas de site dédié. La fabrication est d'abord hébergée dans l'enceinte de l'usine de Vaise, puis ensuite de Belle Etoile.

### La gamme Technyl <sup>xxiv</sup>

En 1980, la gamme courante des poudres à mouler Technyl comprend les qualités suivantes :

- . Technyl A (polyamide 66, notamment A216 formule standard) déclinée en formule protégée chaleur, à moulage rapide, renforcée avec la fibre de verre). La formule A10/A20 présente un comportement au feu amélioré grâce à par incorporation de phosphore rouge
- . Technyl type B (66 modifié): propriétés mécaniques, tenue à la température et au choc
- . Technyl type C (6): pour moulage par injection (souplesse, tenue au choc)
- . Technyl type D (610). Le module de rigidité est plus élevé. Le produit est particulièrement destiné à la fabrication de crin.

Technyl propose également des compositions spéciales: polymères solubles, pour enduction, apprêt, thermocollage, surcouchage, isolant électrique

A côté des poudres à mouler sont fabriqués des produits semi-finis: barres cylindriques pour usinage, des crins pour brosses, pinceaux, pêche, des poudres thermocollantes.

Dans le courant des années 90, Rhône-Poulenc et la S.N.I.A. créent une joint venture, Nyltech, pour la production de PA66. En1999, Nyltech devient Rhodia Engineering Plastic.

<b>Polyamide. Production française (tonnes)</b>			
<i>Ind.Plast.Mod 1949 (5); 1960 (4)</i>			
1947	60	1957	1600
1952	343	1958	2300
1954	800	1959	4000
1956	1550	1960	5000

### **Sources documentaires générales:**

*Héraud, Histoire de la Société Rhodiaceta 1957. Publication privée*

*Archives de l'usine de Roussillon*

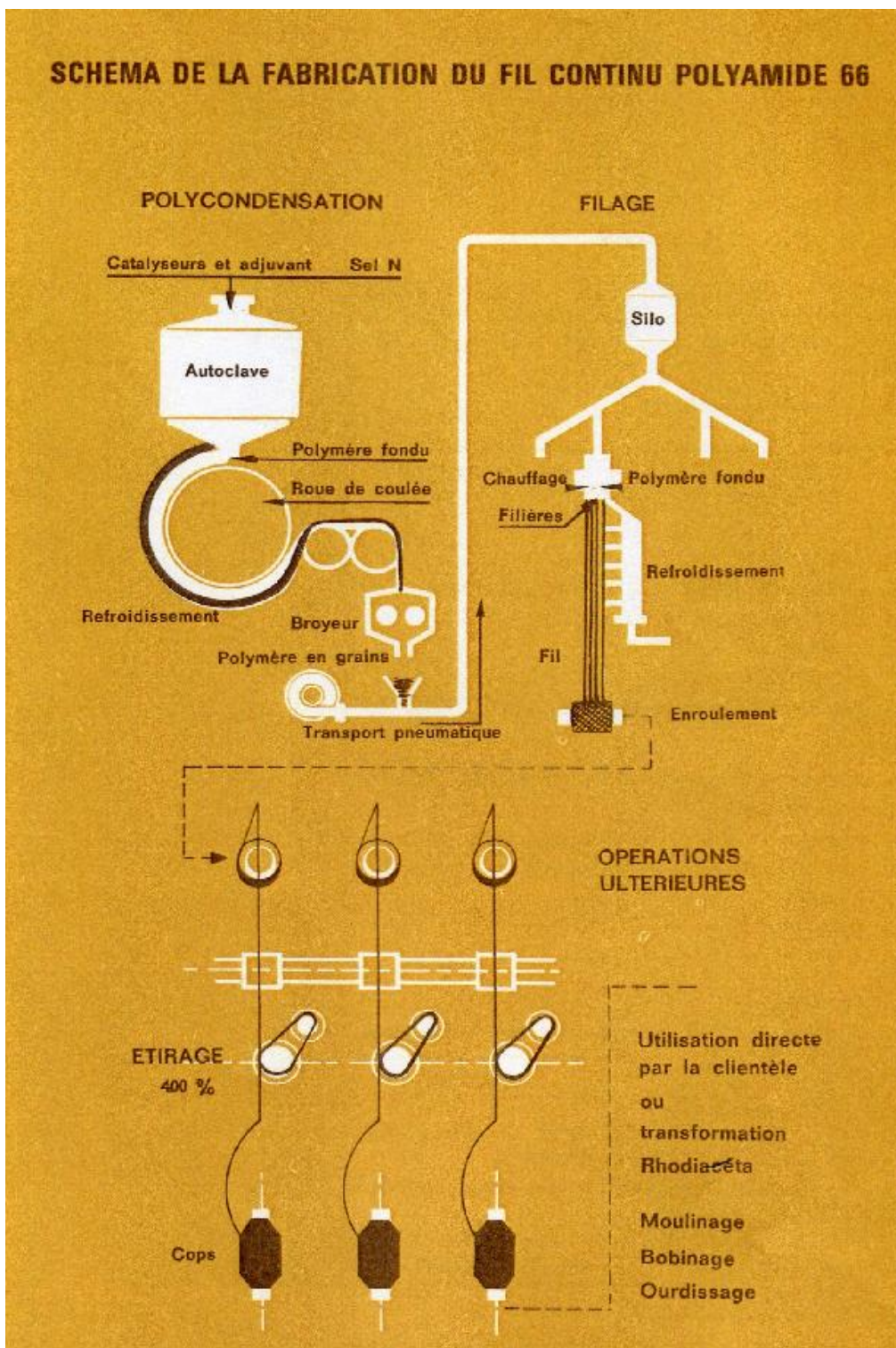
*Archives du Centre de Recherches Rhône-Poulenc (Saint-Fons)*

*SAMGRP Archives Rhône-Poulenc Besançon SAMGRP 86BE3447 C4694; 86BE3446 C4694 7; 86BE33 C79140 252; 86BE25 C3032 168. Centre de Recherches de Saint-Fons,*

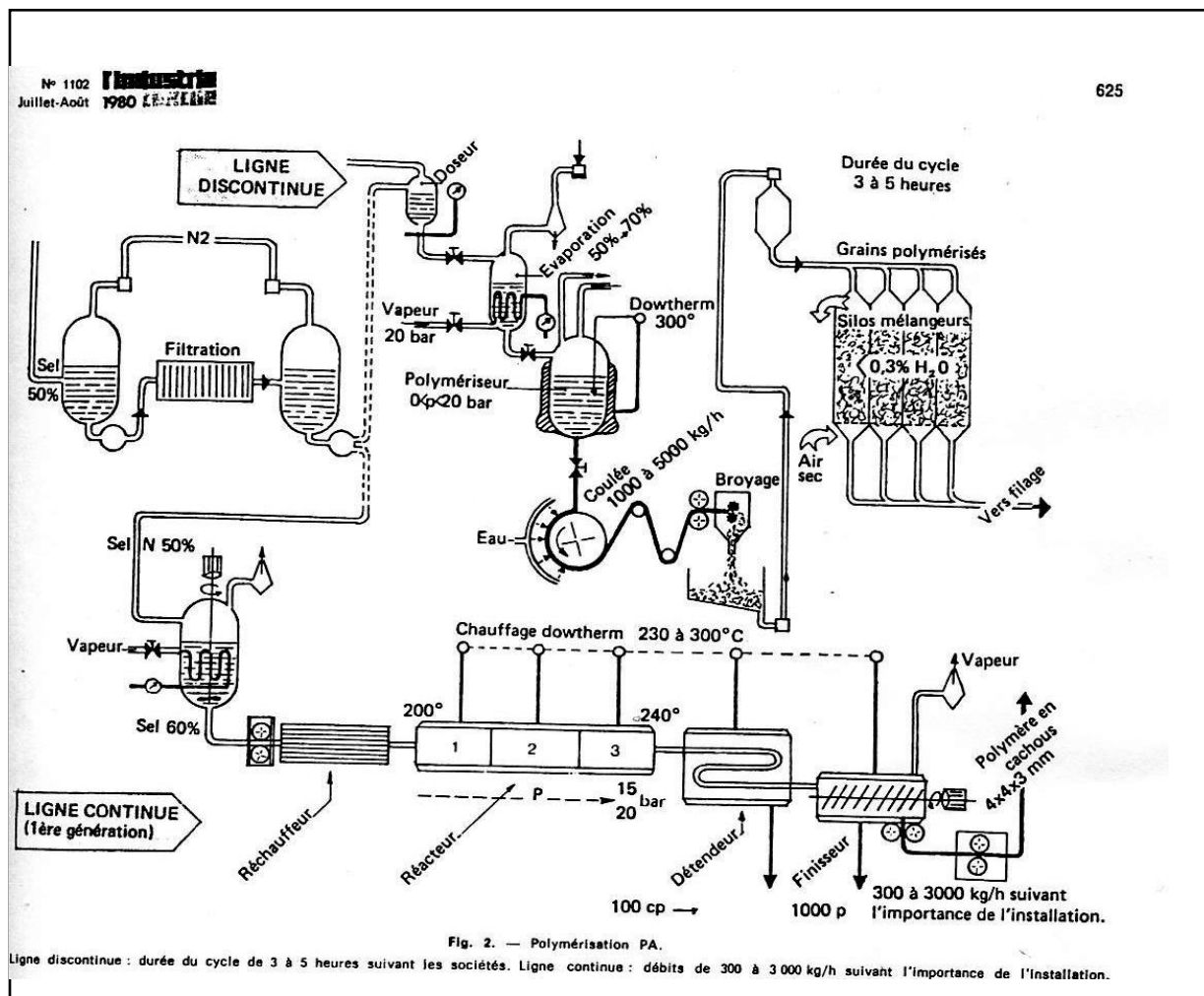
*Entretien avec MM. Antikow, Balas, Chambion, Crenne, Perrot.*



Document 1 : Schémas de fabrication du fil de Nylon continu (Document Rhodiaceta)



## Document 2 : Schémas de procédés de polymérisation (Document Balas –Ind. Text.)



- i Pranal Compte rendu du 7 avril 1937. Voyage aux USA
- ii Pranal op.cit.
- iii Revue Rhodiaceta 4 1960; Revue Rhodiaceta 1966, la naissance du Nylon en France
- iv Revue Rhodiaceta 4 1960 op.cit.
- v Hist.Econ.Soc.3 479 1992
- vi Rapport Lardy Mission chez Du Pont de Nemours août-septembre 1938 SAMGRP BE8742
- vii Rapport Lardy op.cit.
- viii Archives Rhône-Poulenc note de la DSRCI 20 juillet 1940
- ix Archives Rhône-Poulenc note de la DSRCI 24 juillet 1940
- x Archives Rhône-Poulenc Besançon Visite de Wilmington Lardy août 1938
- xi Archives Rhône-Poulenc Besançon Courier Lombard 26 mars 1939
- xii Archives Rhône-Poulenc Saint-Fons, note de la direction du département Nylon, 12 mai 1942
- xiii P. Mingat Journées Lyonnaise des Matières Plastiques Lyon 19 avril 1947
- xiv P. Mingat op.cit.
- xv Le Nylon, les superpolyamides. Document Rhodiaceta 15 septembre 1945
- xvi Revue Rhodia 1957, Revue Rhodiaceta 1961
- xvii Bulletin d'information de l'A.R.A.R.P. (37) mai 2000

---

xviii	Bulletin d'information de l'A.R.A.R.P. (43) 2003
xix	Officiel.Mat.Plast. 437 1974
xx	Rhodiaceta n°4 1966 ; M.Kievitch, Bulletin d'information de l'A.R.A.R.P. (41) 9 2002 ; Visages d'une usines textile à Lyon de 1924 à 1987 L'Age Libre 1992 Lyon
xxi	Bulletin d'information de l'A.R.A.R.P. (40) 12 2001
xxii	Bulletin d'information de l'A.R.A.R.P. (43) 2003
xxiii	Rhodiaceta 1 11 1957
xxiv	Rhodiaceta 1 1957; 1 1961