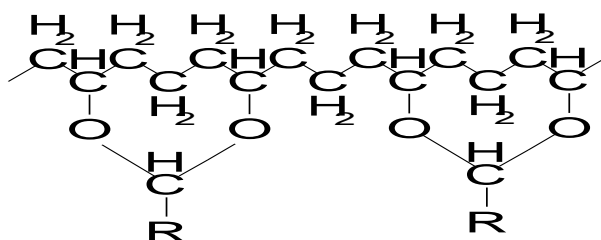


LES ACETALS POLYVINyliQUES	1
Description des produits	1
La Société Française Nobel	1
Rhône-Poulenc (S.U.C.R.P.)	3
Le Rhovinal F (Formal)	5
<i>Les qualités</i>	5
<i>Procédé de fabrication</i>	5
<i>Production</i>	6
Le Rhovinal B (Butyral).....	6
<i>Rhovinal B pour application vernis</i>	6
<i>Rhovinal B 90-20</i>	7
Source documentaire principale:	9

LES ACETALS POLYVINyliQUES

Description des produits

D'une façon générale les fonctions aldéhydes sont susceptibles de réagir avec deux fonctions alcools pour former un acétal. Avec un diol la réaction peut porter sur deux fonctions alcooliques appartenant à la même molécule ou macromolécule. Ainsi avec l'alcool polyvinylique :



Le schéma est théorique dans la mesure où, dans certains cas, la molécule d'aldéhyde peut servir de pont entre deux chaînes macromoléculaires et provoquer une réticulation.

Le premier brevet sur les acétals polyvinyliques a été déposé par Wacker (DRP 480.860 du 19-07-1924). Il n'a pas de correspondant en France.

Dans la pratique, trois familles d'acétals donneront lieu à une activité industrielle: celles dérivées du formol (formal), de l'acétaldéhyde (acétal proprement dit) et du butyraldéhyde (butyral). Mais ces trois familles s'élargissent en une vaste tribu si l'on considère les nombreuses déclinaisons qui en découlent selon les caractéristiques du polyacétate de vinyle de départ, de l'alcool polyvinylique (masse molaire, composition en groupements fonctionnels (acétate, hydroxyle, acétal), distribution des motifs) sans négliger la possibilité de faire des acétals mixtes.

Les propriétés des acétals sont donc fonction de ces paramètres. Mais, en gros leur point de ramollissement (Vicat) décroît du formol (110°C) au butyral (65°C) ; il diminue avec les taux d'acétalisation croissants.

La Société Française Nobel¹

Nobel¹ est la première société française à déposer des brevets sur la préparation des acétals, dès 1932. D'autres sociétés, étrangères, en ont également déposé depuis celui de Wacker: Canadian Electroproduct Company, I.G.Farben Plus précisément, elle dépose le 20 avril 1932, un brevet (son premier concernant l'acétate de polyvinyle et la polymérisation du monomère, en deux stades, en

¹ Voir Société française Nobel-Chapitre Nitrocellulose

masse d'abord, en dispersion aqueuse ensuite) et le même jour "un procédé de préparation de masses artificielles à partir de dérivés vinyliques". Il s'agit d'une méthode de préparation de formol et d'acétal vinylique partant "d'ester polymérisé solide". L'acétate de polyvinyle réagit avec l'aldéhyde en milieu homogène aqueux d'acide chlorhydrique concentré, à température ambiante. Dans la pratique, il se forme intermédiairement l'alcool polyvinylique qui n'est pas isolé. Cette méthode d'acétalisation se retrouve dans les brevets suivants FR 777. 251 et 813. 303: il est légitime de penser qu'il s'agit effectivement du procédé exploité industriellement. Ce dernier brevet revendique plus spécifiquement la fabrication de butanal. Les années suivantes, et jusqu'en 1943, Nobel déposera plusieurs autres brevets sur les acétals et leurs applications comme l'imperméabilisation des tissus, les enduits pour toiles etc... (cf. Annexe – Tableau A1 1). Le procédé revendiqué par Nobel est inspiré de celui développé par Canadian Electroproduct Ltd- Shawinigan Electroproduct Ltd qui a déposé de nombreux brevets notamment en France, sur l'acétalisation en une étape, en particulier le BF 692.718 du 25 mars 1929. Notons que, déjà en 1934, Shawinigan commercialisait ses acétals²

Les produitsⁱⁱ sont vendus sous les noms de marque Novyl (acétate de polyvinyle), Révyl (acétals), Alvyl (alcool polyvinylique). On en décrit les applications (potentielles) en 1938: produit de moulage (dont les disques phonographiques), les verres de sécurité, les fils textiles³. En 1942, la gamme commerciale est composée entre autres des produits suivants:

Révyl série A: acétal

Révyl série F : formol F25004 :-OH, 10,8%; ester: 4,9%; formol : 89%.

Révyl série AF, acétal/formal. F25093: -OH: 11,9%; ester: 4,7%; acétal : 55 %, formol : 27,7%.

Révyl série B: 25114: -OH: 2% ; ester: 8,4%; butyral : 89,5%.

Révylite: masse plastifiée à base de Révyl B 25114

Révylols: collodions à base des diverses résines Révyl

La société apparaît particulièrement active dans ce domaineⁱⁱⁱ, mais les comptes rendus (très succincts) du Conseil de la société Nobel sont très discrets sur les volumes de ces productions. Les chiffres des autres productions étant publiés, on peut s'interroger sur les raisons de cette absence qui laisse penser que la société souhaitait maintenir une certaine confidentialité. Pour 1939, les résultats, à l'usine de Vert Galant sont considérés bons, sans plus de détails. En 1942, le formol est vendu pour l'isolation des câbles électriques. En 1943, la fabrication de butyral débute à l'usine de la Rivière Saint Sauveur, mais elle est perturbée par la pénurie d'acétate et d'aldéhyde.

Nous avons cependant une autre source d'informations malheureusement peu fines: ce sont les archives de la S.U.C.R.P.

Achats de Nobel à Rhône-Poulenc		
Depuis 1944 (premier chiffre connu), Nobel achète du monomère, et peut-être aussi du polymère, à la S.U.C.R.P.)		
	Monomère (tonnes)	Polymère (tonnes)
1951	33	206
1952	35	?
1953	104	96
1954	224	279
1955	229	174
Fin 1956 Nobel et Hoechst fondent Polysynthèse pour la production d'émulsions d'acétate de polyvinyle		

² Outre le polyacétate de vinyle Gelva, Shawinigan commercialise l'Alvar, acétal vinylique pour vernis à l'alcool, poudre à mouler pour injection ou pour pressage, produit pour peigne, emplois du celluloid sans les problèmes d'incendie; Formvar, formol vinylique pour laques stables à la lumière, "intéressant également pour film de sécurité et rayonne"(Revue des matières plastiques 406 (1934)

³ Berthsen Rev. Mat. Plast 210 1938

Elles nous apprennent que la société Nobel achète son acétate de vinyle à Rhône-Poulenc (cf. Chapitre B21-Annexe 5-Tableau PAV-5) mais aussi de l'acétate de polyvinyle solide, depuis 1947 (et peut-être avant), qu'elle transforme elle-même (il est précisé, en 1951, que c'est pour la fabrication de formal et surtout de butyral). Nobel est alors le premier client de la société lyonnaise pour le polymère sec. Le tableau ci-dessus compare les achats connus en monomère et en polymères pour les années 1951 à 1953.

En 1960, Nobel cesse sa fabrication d'alcool polyvinylique et d'acétals (formal et butyral) pour se fournir chez Rhône-Poulenc.

***Rhône-Poulenc*^{iv} (S.U.C.R.P.)**

Les accords avec Wacker n'apportent pas à la S.U.C.R.P. des recettes de fabrication très précises. Au contraire. Au cours de la première visite des chercheurs français, en janvier 1937, on est mis au courant de l'état de la question: la fabrication d'acétals (Pioloform) n'a pas encore démarré en atelier; les échantillons présentés jusqu'à présent ont été fabriqués avec des moyens de fortune. Le produit de départ est l'acétate de polyvinyle (Vinnapas) dissous à chaud dans l'acide acétique à 50%. L'hydrolyse est effectuée à chaud par l'acide sulfurique, jusqu'à désacétylation presque complète (il reste encore 6% d'acide acétique fixé). À cette solution acétique sont ajoutés 105% de la quantité théorique d'acétaldéhyde. Malgré ce taux élevé, supérieur à la stœchiométrie, la totalité des groupes OH n'est pas acétalisée. Wacker est en cours d'expérimentation de différents modes opératoires et s'intéresse aux acétals dérivés du formol, de l'acétaldéhyde, du butyraldéhyde.

Les applications envisagées, ou plus exactement espérées, sont les colles, vernis, apprêts, l'encollage, le verre de sécurité mais, dans la pratique, un an après la signature des accords, Wacker ayant éprouvé de grosses difficultés pour l'obtention de qualité régulière de solubilité avec le formal, a recentré ses études sur l'acétal et les produits obtenus avec des mélanges d'acétaldéhyde et de diéthylacétaldéhyde. Comme application on pense surtout aux capes pour flaconnage. Fin 1938, Wacker "produit", approximativement 500 kg/mois, mais la fabrication est problématique.

Durant cette phase expérimentale, la fabrication est empirique; il n'y a pas de procédé établi mais on travaille surtout, sinon uniquement, sur un procédé en deux étapes qui distingue la phase de préparation de l'alcool polyvinylique de celle de l'acétalisation par l'aldéhyde formique ou acétique. La technique de Wacker consiste à hydrolyser l'acétate par l'acide sulfurique, en milieu acide acétique, pour la préparation du formal, en milieu éthanol pour celle de l'acétal.

Il faut aller aux Etats Unis pour trouver des raisons concrètes de s'intéresser aux acétals. Au début de 1937, les Français visitent Du Pont de Nemours dans le cadre des échanges sur l'acétate de cellulose. Par les gens de la Chemical et Technical Division, ils apprennent que *"la fabrication des résines vinyliques intéresse énormément Du Pont en particulier pour la fabrication des vitres de sécurité pour automobiles"* car *"on croit en effet, que dans deux ans l'acétate de cellulose aura disparu de ce marché à cause des mauvais résultats des vitres à l'acétate, à basse température. On veut donc être prêt à fournir dès que possible des résines vinyliques pour ce débouché"*^v. Du Pont a de gros projets d'investissements industriels avec l'acétate de polyvinyle et on soupçonne avec juste raison qu'il a des accords avec Shawinigan.

La nouvelle est de première importance pour Rhône-Poulenc, impliqué dans la fabrication de feuilles d'acétate de cellulose pour Triplex. Immédiatement on vérifie, avec succès, que les collodions du Pioloform 2F40 (formal) de Wacker dans le mélange dichloréthylène-éthanol permettent de tirer un film mince.

Ces points étant acquis, tout reste à faire. D'autant plus que la concurrence est très active. Outre Wacker, il y a l'I.G.Farben (Mowital), Shawinigan (Gelva), Carbide and Carbon (Vinylite), Du Pont (Butacite)

A partir de janvier 1938, Saint-Fons est capable de produire, à l'atelier, de petites quantités de produits équivalents aux Pioloforms. Ce sont seulement les résultats d'essais de laboratoire.

La première année est employée à comparer deux procédés de fabrication très différents:

- l'alcool polyvinylique est formolisé en milieu acétique dilué, en présence d'un catalyseur acide (acide sulfurique) dans une cuve classique munie d'une agitation centrale. Mais les produits se dissolvent mal.

- l'alcool polyvinylique est formolisé par le trioxyméthylène dans un malaxeur à pales épaisses. On opère alors avec les mêmes composants que précédemment mais en milieu concentré. Ce second procédé, inspiré de Wacker est beaucoup plus productif, mais le milieu réactionnel étant particulièrement corrosif, il présente l'inconvénient majeur d'attaquer notablement l'appareillage et de colorer le produit.

Au début de 1939, le procédé retenu, pour le formal, est l'acétalisation en milieu acétique dilué, à 85%, en présence d'acide sulfurique (5% en poids du Rhodoviol), à 75°C. La réaction se déroule en milieu acétique homogène. Après neutralisation par l'acétate de soude le formal précipite. L'application du même procédé, avec quelques modifications, permet de préparer également l'acétal, le butyral, l'acétobutyral.

C'est une première étape qui permet de disposer assez rapidement d'un petit moyen de production pour fabriquer des quantités significatives de matière afin d'échantillonner la clientèle potentielle sans enfreindre d'éventuelles poursuites en contrefaçon, le procédé étant libre d'exploitation.

Une seconde étape est engagée plus tardivement, à cause de la guerre sans doute, à partir de fin 1940. Le procédé Shawinigan, en une seule phase, retient à nouveau l'attention. L'acétalisation est effectuée sans isolement de l'alcool. Outre cet avantage, il permet l'emploi de granules de Rhodopas humides, ce qui est d'un intérêt économique certain. L'opération comporte:

- la dissolution du Rhodopas dans l'acide acétique à 52%.
- le début d'hydrolyse par l'acide sulfurique dans ce milieu acétique à 52%
- la poursuite de l'hydrolyse après addition d'eau pour amener le titre de l'acide acétique à 25% et la poursuite de l'hydrolyse jusqu'à 80%.
- la formolisation par addition de formol et suffisamment d'acide acétique pour remonter le titre à 52%.

Après évaluation comparative, c'est ce dernier procédé qui est retenu pour être exploité à l'usine de Roussillon et produire le formal vinylique: Rhovinal F. Les fabrications des autres acétals, acétal proprement dit et butyral, font également l'objet d'études parallèles mais restent, à tous égards, à un stade beaucoup moins avancé.

En juillet 1942, on fait le point sur la situation de la fabrication et l'état du développement et des applications :

- Pour le Formal (Rhovinal F)

On a fabriqué et essayé quatre types de formals de caractéristiques différentes

<i>Désignation du formal</i>	<i>Polyacétate de vinyle de départ</i>	<i>Motif alcool</i>	<i>Motif acétate</i>	<i>Motif acétal</i>
Rhovinal F	Rhodopas HV	14	7,5	78,5
Rhovinal F	Rhodopas HV1	4,6	19,3	76,1
Rhovinal FM	Rhodopas M	7	13	80
Rhovinal FM	Rhodopas M	8,5	14,9	81,6

Le Rhovinal F est fabriqué à l'usine de Roussillon, dans un autoclave tournant (venant de l'atelier d'acétylation)

Pour les applications, à cette date, "*aucune ne fait l'objet d'un débouché établi*". Mais plusieurs sont en espérance: imperméabilisation des tissus chez Maréchal, à Vénissieux., verre Triplex (essais sur feuilles calandrées de 3/10). L'émaillage des fils électriques est également envisagé.

- Pour l'Acétal (Rhovinal A)

On en est encore au stade demi-grand et vise les vernis, l'imperméabilisation de tissus, le moulage par injection (mais les essais ne sont pas concluants) et également les couches enregistreuses pour la fabrication de disques phonographiques.

- Pour le Butyral (Rhovinal B)

Les d'essais sont peu nombreux. Le procédé (en 1 ou 2 temps) n'est pas encore confirmé. Les applications espérées (imperméabilisation, verre de sécurité Triplex) n'ont pas fait l'objet d'essais. Un peu plus tard, chez Barnier, à Valence, la fabrication de bandes adhésives est une réussite mais la production est handicapée par les difficultés d'approvisionnement en butyraldéhyde

Pratiquement, le Rhovinal F poursuit seul sa carrière à Roussillon. Le Rhovinal A n'est pas développé et le Rhovinal B attendra plusieurs années avant d'être opérationnel.

Le Rhovinal F (Formal)^{vi}

Le Rhovinal F sera le seul acétal fabriqué (modestement) par Rhône-Poulenc avant 1955. Il est produit exclusivement à l'usine de Roussillon. L'atelier en fabrique à partir de 1941, probablement par petite campagne. Le marché ne se développe réellement qu'après 1950. De très loin, l'application majeure, sinon la seule, est l'émaillage de fils électriques. Dès l'origine, on travaille avec les principaux fabricants de fils électriques: Delle, Alsthom...

Les qualités

La carte commerciale ne comporte que deux familles de compositions légèrement différentes

- 1) Taux d'acétate: 11 à 13%; taux d'alcool 5 à 6,5%. Cette famille est déclinée en plusieurs qualités se distinguant par la viscosité en solution
- 2) Taux d'acétate : 8 à 10%, taux d'alcool: 9 à 11,5%.

Le Rhovinal F est soluble dans un grand nombre de solvants légers et lourds y compris les solvants les plus couramment utilisés pour la fabrication des vernis d'émaillage des conducteurs électriques: phénols, crésols, naphthols. Il n'est pas soluble dans les solvants benzéniques. Il est compatible avec de nombreuses résines: aminoplastes, mélamines, époxy, phénoliques

Procédé de fabrication

C'est le procédé dont le principe a été donné précédemment, au départ de Rhodopas M. L'hydrolyse et l'acétalisation se font simultanément, en présence d'acide sulfurique comme catalyseur. Après réaction le milieu est neutralisé par de l'ammoniac. La viscosité du produit est obtenue en effectuant la formolisation sur un mélange d'acétate de polyvinyle de viscosités différentes.

Un nouveau procédé a été mis en œuvre à Roussillon vers 1968. L'acétate de vinyle est polymérisé en solution dans le benzène ou l'acide acétique. La solution de polymère est ensuite traitée par le formol

Production

Voir tableau al-1 en Annexe de ce chapitre

Production arrêtée en 1978

En 1969, la production mondiale de butyral pour primaire, peinture, vernis est estimée à 10.000 tonnes/an, dont 3.000 pour l'Europe. Les deux principaux producteurs sont Du Pont et Monsanto

Le Rhovinal B (Butyral)

Rhovinal B pour application vernis^{vii}

La fabrication de butyral n'a pris son essor qu'avec le développement des vernis et peintures de protection métallique qui sont apparus dans l'industrie navale, à partir de 1940 environ, pour la protection des coques de bateaux (wash primer). À Rhône-Poulenc la production industrielle a débuté en 1955, à l'usine de Roussillon.

Le domaine d'application du Rhovinal B est en effet essentiellement celui de la protection des métaux. Il est utilisé comme liant pour des peintures et vernis réagissant chimiquement avec le support métallique pour former un revêtement de fond protecteur sur lequel est appliquée ensuite une couche de surface complémentaire apportant les qualités d'aspect. La base Rhovinal peut être associée à d'autres résines : résines époxy, résines phénoliques. Suivant la nature des résines additionnelles, le vernis obtenu est ou non réticulable.

Les applications concernent les impressions phosphatantes (type wash primers), les revêtements monocouches de protection métallique contre les intempéries, les vernis anticorrosion transparents, le traitement des tôles en continu etc... Quelques soient ces applications le Rhovinal B est le composant liant d'une formule complexe dont les ingrédients sont:

- l'acide phosphorique,
- des dérivés métalliques ayant principalement un rôle d'anticorrosion: chromate de zinc, phosphate de chrome, anhydride chromique etc...
- des solvants organiques: isopropanol, acétone, toluène.

* Les produits

Le Rhovinal pour vernis est livré en deux qualités (B10 et B20) qui ne diffèrent que par leur viscosité en solution. La composition est la suivante:

Taux de groupes hydroxyles: 15 à 20%

Taux de groupes acétates résiduels: 1 à 1,5%

C'est là, probablement, une classification assez théorique car, en 1959, on lit, dans le rapport des usines, "*qu'il y a autant de qualités que de clients*". La viscosité est ajustée en mélangeant des alcools polyvinyliques différents, voire d'origines différentes (éventuellement de la concurrence) "*ce qui rend la fabrication délicate*".

* La fabrication

Le procédé utilisé à l'usine de Roussillon est le procédé en deux temps, c'est à dire à partir de l'alcool polyvinylique. Le choix de l'alcool polyvinylique de départ est dicté par la viscosité souhaitée. Ainsi, au début de la fabrication, en 1956, on utilisait un mélange de Rhodoviol BS10/HS10. A la solution aqueuse d'alcool polyvinylique est ajouté le butyraldéhyde, en présence d'un acide fort, acide sulfurique, à l'origine, phosphorique ensuite, en présence d'une petite quantité d'émulsifiant

(alkylarylsulfonate de potassium). La température est montée de 20 à 55°C. Le butyral se sépare sous forme de grains qu'il suffit d'isoler, de laver par déplacement puis de sécher.

Un second procédé en une seule étape a été étudié en partant directement de l'acétate de polyvinyle, l'hydrolyse et la butyralisation étant réalisées dans la même opération, en milieu organique (méthanol). Il n'a pas été retenu en raison de son coût d'exploitation élevé (séchage, récupération des solvants).

* La production

A partir de 1961, une petite partie de la production est assurée par l'usine de Chalampé. Elle n'y reste que quelques années, jusqu'en 1970, à un niveau toujours inférieur à celui de Roussillon, où la production culmine à son maximum de 60 tonnes/mois en 1969, après la mise en route d'un séchoir Comessa.

Production arrêtée en 1984.

Rhovinal B 90-20

En avril 1941, quelques essais de fabrication de film en Rhovinal sont effectués à Saint-Fons, par tranchage de bloc selon la technique utilisée pour le Rhodoïd, et également, par coulée sur roue d'une solution de chlorure de méthylène/alcool éthylique contenant 10% de tartrate de butyle comme plastifiant. Le type de Rhovinal n'est pas précisé. L'objectif est de savoir si les films de Rhovinal sont utilisables dans l'emballage. Les conclusions sont peu nettes, mais restent positives.

La question est relancée un peu plus tard, lorsqu'il fut connu que les Américains s'intéressaient beaucoup et très concrètement aux feuilles de butanal pour la confection des pare-brise feuilletés. Ainsi note-t-on, en 1945, des essais de coulée de solution de butanal pour la fabrication de film de 25/100 destiné à Triplex et, en 1947, une vente, pour l'année de 4,8 tonnes de film sous la marque Rhoviflex

A l'origine le verre de sécurité mis au point par Benedictus était constitué par un film de celluloid inséré entre deux feuilles de verre⁴. La nitrocellulose a été remplacée ensuite par l'acétate de cellulose, mais cette dernière ne répond qu'imparfaitement aux désirs des fabricants de pare-brise. En effet, la matière n'est pas sans inconvénients : en vieillissant, elle jaunit, à la longue, et, de plus, présente une tendance à se délaminer. Ses résistances à l'eau et aux chocs sont insuffisantes. Son successeur est le butyral polyvinylique qui est déjà mentionné dans une revue américaine au début de 1940^{viii}. Les producteurs sont Monsanto (associé avec Shawinigan Chemicals Ltd, dans Shawinigan Resins Corp. et Du Pont de Nemours). En France il faudra attendre une quinzaine d'années supplémentaires. Il s'agit de butyral vinylique de haute viscosité, riche en fonction hydroxyles. Le Verre Triplex commence à l'utiliser industriellement à partir de 1956. Le butyral polyvinylique donne des verres feuilletés plus clairs, inaltérables; utilisables pour la confection de pare-brise bombés. La S.U.C.R.P., malgré son expérience des butyrals polyvinyliques pour vernis, peine à fournir un produit répondant aux critères de qualité exigés par La Société Industrielle Triplex (maintenant en participation commune Saint-Gobain et Boussois^{ix}), alors que les sociétés concurrentes américaines continuent de progresser constamment en qualité. Elle effectue un effort de recherche considérable tant au niveau de la nouvelle matière première que de sa mise en œuvre, c'est à dire la fabrication, par extrusion, du film Rhoviflex. La résine est produite à l'usine de Saint-Fons; l'Atelier d'Application de Vénissieux prépare le compound, extrude le film, confectionne les assemblages, teste les échantillons. Un procédé de fabrication du verre de sécurité est mis au point, par assemblage à sec, à l'autoclave (BF 1.095.476 du 7 février 1955), caractérisé par la succession de séquences: serrage de la feuille de butyral entre les deux plaques de verre/mise sous vide de 100mm et chauffage à 135-140°C/mise sous pression de 4 à 5 bars, à 142°C durant 30 minutes. Ce brevet donne lieu à un accord de collaboration

4

Voir le chapitre Nitrocellulose-Triplex

technique entre les deux sociétés pour sa mise au point et son exploitation industrielle, mais n'apporte aucun ordre de la part de Saint-Gobain.

Les recherches se poursuivent. Il est décidé que la fabrication du butyral (Rhovinal R 90/20) sera effectuée dans la nouvelle usine de Chalampé où le procédé est sérieusement amélioré. Les premières tonnes sortent de l'usine en 1966. Mais les problèmes se succèdent et se renouvellent à chaque fois que les concurrents progressent. Il y a le collant des films qui apparaît chez Triplex, les défauts d'extrusion, les points noirs. Puis, une fois, ces questions résolues, le marché exige une meilleure tenue au froid : -18°C, qu'apporte le nouveau Saflex HI. On progresse certes, mais la société répugne à construire l'atelier plus important qui serait nécessaire. *"Une étude est faite pour monter un gros atelier de butyral et un atelier de feuilles plastifiées à l'usine de Roussillon, mais l'investissement se révélera trop lourds pour obtenir une rentabilité attractive". "Enfin, en 1972 la société est contactée par Saint-Gobain pour acheter la résine et faire lui-même le film, à pied d'œuvre dans ses glacières. Un gros atelier est alors étudié, en 1973, conjointement avec le projet Alcool polyvinylique. Cependant Saint-Gobain qui a essayé nos produits, ne nous demande plus de contre typer le Saflex HI mais le Butacite de Du Pont".* De toute façon, la Compagnie de Saint-Gobain ne garantit pas les enlèvements. La S.U.C.R.P. jette l'éponge: la production n'a pas dépassé, à son maximum, 116 tonnes, à Chalampé. Elle est pratiquement arrêtée en 1975. Les longues et coûteuses recherches sont passées par pertes et profits. La conséquence, c'est aussi l'abandon du procédé de fabrication de l'alcool polyvinylique par le procédé continu sur bande, et, *in fine*, à terme, l'arrêt de la production d'alcool polyvinylique.

* Le procédé Butyral B 90-20

Trois procédés de fabrication ont été étudiés:

- au départ d'acétate de polyvinyle: butyralisation en solution.
- au départ d'alcool polyvinylique : butyralisation en solution.
- au départ d'alcool polyvinylique : butyralisation en suspension dans l'eau.

C'est le troisième, mis au point à Chalampé, qui s'impose en définitive. L'alcool polyvinylique de départ est du type 25-10 M. Le butyraldéhyde (provenant d'Oxo-Chimie à Lavéra) est versé dans la solution aqueuse d'alcool polyvinylique (dissolvant de 15 m³), suivi par le catalyseur (acide phosphorique), à 20°C. La température monte vers 24-26°C: on maintient durant 2 heures. Le polymère précipite au bout de 30 minutes; la granulométrie est déterminée par la présence d'un agent tensioactif (Erganol LC7). Le polymère est essoré, lavé, stabilisé, séché. D'après les spécifications la composition est la suivante:

Taux d'acétate de vinyle	<1,5%
Taux d'alcool	20%
Taux de butyral	78,5%

Le Butyral B90-20 était essentiellement destiné à la fabrication de feuilles de Rhoviflex. Pratiquement les ventes de film ayant été nulles, la petite production qui a accompagné les études, inutilisables pour l'industrie automobile, a été valorisée aux Etats Unis sous la forme de résine pour la protection des avions (cocooning) transportés par bateau au Viet Nam, à cette époque.

* Le procédé Rhoviflex

Le Rhoviflex pour verre feuilleté est un film de Rhovinal B 90-20 plastifié avec 27% de Flexol 3GH (di-2-ethylbutyrate d'éthylène glycol). Le mélange est extrudé à travers une filière plate de 1 mètre de largeur. En 1970, on dispose de 3 formules standards en 38/100, 50/100, 70/100.

Source documentaire principale:

Archives de la S.U.C.R.P.

i	Archives de la Société Française Nobel. Compte-rendus du Conseil
ii	F. Jacobs. Rev. Gén. Caoutchouc, 2 (1939)
iii	Gibello. Rev. Gén. Caoutchouc, 198 (1941)
iv	Archives de Rhône-Poulenc: SMAGRP, Centre de Recherches des Carrières.
v	Archives Rhône-Poulenc. Note de Pranal. 7 avril 1937
vi	Notices RP: Rhovinal F (1969)
vii	Notices RP: Rhovinal; polymères vinyliques pour la protection des métaux (non daté)
viii	Chemical and Metallurgical Engineering 78 (février 1940)
ix	Saint-Gobain Revue d'Information et de Liaisons 17 5 1964
x	Bourrier L. Document interne Rhône-Poulenc