

LE POLYACETATE DE VINYLE	1
1- Préambule	1
1.1 L'anhydride acétique à la Société Chimique des Usines du Rhône.....	1
1.2 De l'anhydride acétique aux esters vinyliques	3
1.3 La société Wacker	5
2- L'Acétate de vinyle monomère	7
2.1 L'acétate de vinyle monomère à la S.U.C.R.P.	7
2.2 L'acétate de vinyle dans les autres sociétés françaises.....	9
3- Les Résines et collodions de polyacétate de vinyle à Rhône-Poulenc (Rhodopas)	14
3.1 Les produits de Wacker	15
3.2 Début de la production à la S.U.C.R.P.	15
3.3 Les résines à Rhône-Poulenc	16
3.4 Evolution des fabrications de Rhône-Poulenc	18
3.5 Production	19
3.6 Les différentes qualités et les applications.....	19
4- Les émulsions vinyliques	20
4.1 Les émulsions vinyliques à Rhône-Poulenc.....	20
4.3 Les émulsions vinyliques à la Compagnie de Saint-Gobain	26
4.4 Les émulsions vinyliques à la Société Française Nobel	27
Sources:.....	27

LE POLYACETATE DE VINYLE

1- Préambule

1.1 L'anhydride acétique à la Société Chimique des Usines du Rhône¹

Au début des années 1900, c'est à dire quelques années après sa création (1895), la S.C.U.R. décide de centrer ses activités sur un nombre limité de produits chimiques organiques, parmi lesquels les dérivés salicylés, notamment l'acide acétylsalicylique (Aspirine, Rhodine), la vanilline (via l'acétylisoéugénol) Les premiers essais de fabrication d'aspirine ont lieu en 1902 et, en même temps, une petite installation est montée pour produire l'anhydride acétique nécessaire à l'acylation. On fabrique l'anhydride de mai 1902 à juin 1903 par un procédé qui permet de valoriser le para toluène sulfochlorure, sous-produit fatal de la fabrication de la saccharine. L'aspirine se développant, il est décidé de lancer, en avril 1908, une production régulière et non plus par campagne. Il en va de même pour l'anhydride. Pour fabriquer ce dernier on fait appel toujours au procédé dont on a une certaine expérience : réaction du paratoluènesulfochlorure sur l'acétate de soude, à 120-130°C. À raison de deux opérations par jour, on fabrique 30 kg/jour soit 750 kg/mois.

Le procédé n'est pas très industriel. Il fonctionne entre 1909 et 1911. Mais, la consommation croissante d'anhydride aidant, (avec les perspectives de développement de l'acétate de cellulose) d'autres voies sont expérimentées. Dès 1910, la réaction du chlorosulfite de soude (SO₃NaCl) sur l'acétate de soude anhydre est exploitée. Elle le sera durant toute la guerre et permettra d'assurer les fournitures importantes d'anhydride nécessaires nécessaires à la production d'acétate de cellulose exigées pour les applications militaires.

L'inconvénient de ce procédé est l'emploi d'un réactif solide, difficile à préparer pur, et altérable, comme l'était le chlorosulfite. Il faut sans cesse envisager d'autres façons de faire. A partir de 1916 on étudie l'action du chlorure de soufre sur l'acétate de soude, procédé exploité de 1920 environ à 1924, qui " donne de bons résultats, mais (...) consomme une quantité considérable de chlore (6 atomes de chlore et 1 atome de soufre pour 8 molécules d'acétate de soude)". D'autres procédés sont "en réserve": la réaction du chlorure de sulfuryle (ou du mélange de chlore et d'anhydride sulfureux) exploitée à partir de 1924, ou du chlorure de pyrosulfuryle. La matière

¹ Voir aussi chapitre acétate de cellulose

chimique de base est toujours l'acétate de soude, produit de qualité souvent inconstante, obtenu à partir des jus pyroligneux.

Ces procédés vont être remis en cause à la suite des découvertes allemandes sur la synthèse de l'acide acétique à partir de l'acétylène. Le développement de l'électrochimie, tout particulièrement la découverte récente (début des années 1890) de la synthèse du carbure de calcium et de sa réaction avec l'eau qui donne l'acétylène, a mis à la disposition des chimistes une source industrielle d'acétylène, un produit devenu particulièrement abondant, malgré sa jeunesse, dont la surproduction a sérieusement abaissé le prix¹.

C'est en Allemagne que vont se faire les découvertes importantes, plus précisément à la Mainthalwerke de la Chemische Fabrik Griesheim Electron. C'est là que sont entrepris, à partir de 1904 des travaux de synthèse basés sur l'acétylène. C'est l'hydrochloration et la synthèse du chlorure de vinyle, c'est aussi la fixation d'acides organiques et la synthèse d'esters vinyliques (travaux de Klatter). L'acétylène ouvre la voie à la filière acétique: acétaldéhyde (par fixation d'une molécule d'eau), acide acétique par oxydation de l'aldéhyde, esters vinyliques par fixation d'une molécule d'acide organique. L'élément central est le système catalytique à base de sels de mercure. Ainsi dans le brevet français 461.223 déposé le 9 août 1913 (priorité allemande du 22 juillet 1912, DRP 271.380) est décrite, pour la première fois, la réaction de l'acétylène sur l'acide acétique, en présence de sels de mercure et la formation de diester (diacétate d'éthylidène) et de monoester (acétate de vinyle). La Mainthalwerke synthétise 500 kg d'acide acétique durant l'année 1913.

Au cours des mois suivants, le Consortium für Electrochemische Industrie, Bayer, Hoechst déposent également des brevets, mais essentiellement sur la synthèse de l'acide acétique par oxydation de l'acétaldéhyde. Cette synthèse continuera d'ailleurs d'être un sujet d'intérêt primordial et l'objet de dépôts de brevets de nombreuses sociétés (Pour la France on note : Société des Acieries et Forges de Firminy (BF 496.543), Société des Produits Chimiques et Etablissements Malétra (BF497.479), Alais, Froges et Camargue (BF 514.061) sans compter les brevets de Dreyfus)

Ces travaux, dès la parution des brevets, attirent l'attention des responsables de la S.C.U.R.- Par une note du 6 juillet 1914, la Direction des Recherches donne son accord pour que soient effectués des essais "*d'acide acétique synthétique*". Le même jour, elle adresse un courrier à la Compagnie Universelle d'Acétylène et d'Electrometallurgie (usine "aux Clavaux" près de Rioupéroux) en vue de l'acquisition d'un générateur d'acétylène. Dix jours plus tard, on peut lire "*Nous supposons que les essais sont suffisamment avancés pour que nous puissions entamer des négociations pour la fourniture éventuelle de carbure*"².

L'étude de la réaction est entreprise au laboratoire. Mais il n'y a pas de suite industrielle immédiate. L'étude est cantonnée au stade pilote, apparemment jusqu'aux environs de l'année 1923.

Ce qui intéresse le plus la S.C.U.R. c'est l'anhydride acétique. Griesheim a décrit le processus de synthèse à partir du diacétate d'éthylidène par réaction de l'acide acétique sur l'acétylène et le cracking du diacétate de vinylidène en anhydride et aldéhyde éthylique. L'étude est confiée au laboratoire de la S.C.U.R. On étudie la formation du diacétate d'éthylidène, sa transformation en acétaldéhyde et acide acétique par hydrolyse, sa scission en anhydride acétique et aldéhyde acétique par cracking (1916). Des perfectionnements sont apportés grâce notamment à l'amélioration du système catalytique (BF 487.402, 487.403, BF 486.591, BF 489.948). Le problème que pose cette synthèse est l'abondance des réactions secondaires, en particulier celles conduisant à la formation d'acétate de vinyle. En 1919, un rapport annuel de la S.U.C.R. décrit un procédé de préparation "*d'anhydride synthétique pour l'obtention de 100 kg par opération*" mis au point mais qui, pour

² La S.C.U.R. n'a pas de source d'acétylène: elle ne dispose pas des moyens pour produire le carbure de calcium qui relève de l'électrochimie et non pas de la chimie fine, domaine de compétence de la société lyonnaise. En 1917, il est envisagé, cependant, au vu de l'importance que semblent prendre les dérivés acétiques, de s'établir producteur de carbure. Or l'industrie carburrière existante dans les Alpes, n'est pas disposée à laisser facilement la place à de nouveaux venus. Les usines du Rhône jugent que pour garder leur indépendance il est donc nécessaire de trouver une chute et de l'aménager. Le site choisi pour le barrage est situé sur la Haute Vézère; une usine électrochimique est projetée à Treignac (Marteret Diri 1428 DTU 2)

l'instant, n'est pas exploité. "Ce procédé qui comportait deux phases: 1) la préparation du diacétate et 2) la scission de ce composé, ayant été trouvé trop compliqué, on essaya de réaliser l'opération en une seule phase. Dans ce but, on fit passer un courant d'acétylène en excès dans de l'acide acétique à 120°C, additionné de sels de mercure et de différents catalyseurs de dissociation. Ce mode opératoire donna d'assez bons résultats, mais on montra que le rendement serait toujours défectueux à cause de la formation abondante d'acétate de vinyle"

Malgré ces résultats mitigés, les recherches sur la voie diacétate d'éthylidène ne sont cependant pas abandonnées, mais seulement repoussées, conséquence probable de la crise consécutive à la fin de la guerre. Les rapports mensuels mentionnent des essais au niveau de l'atelier demi-grand durant le dernier trimestre 1924. D'autres brevets sont déposés sur des systèmes catalytiques (BF 600.641, BF 674.392) pyrosulfate de sodium, acide métaborique, dérivés halogénés du zinc, pour abaisser la température de scission et réduire l'importance des réactions secondaires. Un progrès déterminant est apporté par la découverte de l'effet bénéfique de l'ajout de petites quantités d'anhydride dans le mélange réactionnel pour fixer l'eau et rendre le milieu anhydre (BF 611.878,13 juin 1925). Un an après, est établi un projet de fabrication de 2 tonnes/jour d'anhydride, projet concrétisé à l'usine de Roussillon en 1926. Ce sera, pour près de vingt-cinq ans, le procédé de synthèse de l'anhydride acétique à la S.C.U.R., amélioré au fil des ans³. Concernant la matière de base, l'acétylène, c'est déjà une production interne, depuis que l'usine de Roussillon a monté, en complément de sa production classique, une fabrication d'acide acétique de synthèse à partir de carbure de calcium provenant de diverses sociétés électrochimiques notamment de la Société d'Electrochimie d'Ugine avec laquelle un contrat de fourniture exclusif a été signé en octobre 1920.

Avec ce procédé, la S.C.U.R. dispose d'une source potentielle d'acétate de vinyle en marge de la fabrication de l'anhydride (ce que n'apportaient aucun des autres procédés de synthèse de l'anhydride acétique). L'acétate est un produit fatal, accompagnant nécessairement la synthèse du diacétate d'éthylidène, dont on s'efforce de limiter la formation. Mais si des débouchés se dessinaient, en orientant les conditions de réaction de l'acétylène et de l'acide acétique la proportion des deux produits formés pourrait certainement être modifiée d'une façon plus favorable. (Voir Annexe 1 (PAV1))

1.2 De l'anhydride acétique aux esters vinyliques

L'acétate de vinyle est, *a priori*, un produit intéressant pour une société concernée par la chimie fine, c'est un intermédiaire de synthèse susceptible de conduire, par des voies économiques, à de nouveaux produits organiques, grâce à la réactivité de sa fonction vinyle. Mais, par ailleurs, les gens des Usines du Rhône ont connaissance d'une substance de la même famille qui, dans certaines conditions, est susceptible de former des résines utilisables comme vernis, la Mowilith. Or les résines pour vernis intéressent la S.C.U.R.

Des extraits d'un rapport de la S.C.U.R. intitulé " *Voyage en Allemagne occupée*" daté du 31 mai 1919, on extrait la description de la synthèse et des caractéristiques de ce Mowilith, un produit fabriqué par la Chemische Fabrik Griesheim Elektron. C'est " *une résine résistant à l'eau, aux acides et aux alcalis, ainsi qu'au benzène et à l'alcool*" résultant de la polymérisation du monochloracétate de vinyle obtenu lui-même par action de l'acétylène sur l'acide monochloracétique en présence de sulfate basique de mercure. La polymérisation est effectuée " *sous l'action du soleil*": l'acétate rectifié

³ Rappelons aussi que le procédé anhydride a été apporté à la société Acétosynthèse (voir chapitre acétate de cellulose). En 1923 est fondée la société Acétosynthèse, entre Bozel, le Comte Tommazi (Lonza, de Bâle) mais aussi Edmond Gillet et la Compagnie Nationale des Matières Colorantes pour la fabrication de l'acide acétique par synthèse à partir de l'acétylène, de dérivés acétiques et de paraldéhyde (trimère de l'acétaldéhyde), avec deux ateliers à Villers-Saint Paul (Oise), Villard, en Savoie dans l'usine Bozel. Les principaux actionnaires de la société Bozel, sont la Société Centrale de Dynamite, la société suisse Lonza (Arch.R.P.Besançon BH 0070 E8915 27). En 1926, les Usines du Rhône entre au conseil d'administration en apportant les licences de ses procédés de fabrication de l'anhydride acétique. Les fabrications d'Acétosynthèse seront : l'anhydride et l'acide, les acétates (éthyle, butyle, isopropyle), le phosphate d'éthyle, le méta.

"est mis en flacons de verre de deux litres et exposé au soleil sur des étagères. Après quatre jours, la Mowilith est formée. La masse se dilate et les flacons cassent d'eux-mêmes. On sépare les débris de verre, et le bloc de Mowilith est râpé au couteau pour être mis sous forme de paillettes commerciales". Pourquoi la société Griesheim a-t-elle choisi de fabriquer le trichloroacétate de vinyle de préférence à d'autres esters ? Probablement parce que le rendement de fixation de l'acétylène sur l'acide trichloroacétique est relativement élevé, de l'ordre de 60%, alors que, selon le brevet BF 461.223, il n'est que de 5% dans le cas de l'acide acétique. Au demeurant la production est restée très modeste: 500 kg/jour durant l'année 1913.ⁱⁱ

Aussi, dès le début de 1926, quand démarre l'atelier d'anhydride à Roussillon, sont engagées des recherches sur l'acétate de vinyle, sa synthèse, sa polymérisation, ses réactions chimiques et également sur l'application de la réaction de vinylation à d'autres acides: monochloroacétate, crotonate (1928), butyrate (1928), chlorobutyrate, formiate et surtout butyrate de vinyle (1929)

Pour la préparation de l'acétate de vinyle, on travaille sur le procédé en phase liquide utilisé pour la synthèse de l'anhydride par le diacétate d'éthylidène en ajustant les conditions opératoires afin de favoriser la fixation d'une seule molécule d'acide acétique. Le système catalytique est, dans son principe, le même que celui décrit par Klatte (Griesheim 1912) et Canadian Electro Products (1920): barbotage d'acétylène dans l'acide acétique en présence de sulfoacétate de mercure. Toutefois la réaction est conduite à basse température 15-30°C. Mais on n'arrive pas à obtenir de bons rendements sans produire simultanément une proportion importante de diacétate de diéthylidène. Une installation expérimentale est cependant montée à l'atelier demi-grand à des fins d'études du procédé, mais également de petites préparations. Les résultats font l'objet d'un rapport qui reste sans suite pour des raisons explicitées ci-dessous. Est étudié également, probablement à la suite de la publication de brevets du Consortium, mais apparemment sans insister car les rendements obtenus sont inférieurs, un autre procédé d'addition de l'acétate de vinyle sur l'acétylène, mais en phase gazeuse, à 180-200°C, en présence de sels de zinc déposés sur charbon actif (BF 553.076, 649.450). On en reparlera vingt ans plus tard.

La polymérisation fait également l'objet de travaux à partir de janvier 1926, sous rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure (pour remplacer le soleil de Griesheim..). Fin octobre on peut lire : *"On obtient, en maintenant, durant la polymérisation, la température au-dessous de 80°, une matière très élastique, très plastique. Au contraire la même substance maintenue 1 heure ou 2 heures à l'étuve à 110°C devient très dure à froid bien que plastique à chaud. Après 8 heures d'étuve à 110°C, le produit en film est cassant comme du verre. Enfin vers 130-140°C, le produit jaunit fortement et perd sa belle transparence. Toutefois cela ne se produit pas toujours et la stabilité semble très influencée par les traces de catalyseur qui peuvent subsister dans l'acétate de vinyle. On peut ainsi obtenir toute une catégorie de produits depuis la variété caoutchouteuse jusqu'à la variété cassante comme du verre. Ce sont les produits que nous qualifierons de normaux"*

L'auteur, d'après les conclusions du rapport manifeste un intérêt très réservé pour de telles résines:

"Les applications possibles sont donc:

a) La fabrication d'objets épais, très transparents et incolores; Il resterait à étudier les procédés de travail et de fabrication. A remarquer que ces objets ne devraient pas être exposés aux intempéries. L'emploi pour la constitution des vitres souples (auto) semble donc malheureusement à écarter.

b) La fabrication de films pour la réclame sur lesquels on peut écrire puis effacer les inscriptions par simple chauffage. Il est possible d'obtenir des effets de nacre.

c) La fabrication d'articles de mode.

Toutefois nous ne pensons pas que la résine de vinyle en elle-même puisse remplacer les composés celluloseux pour les grandes applications telles que la soie ou le celluloïd."

Dans le rapport trimestriel la conclusion est plus directe": *Ces résines sous leur forme actuelle ne présentent pas de qualités susceptibles d'en assurer l'emploi industriel". Et encore: "L'étude est considérée comme terminée"* (septembre 1926).

L'étude est quand même poursuivie durant les années suivantes. Le directeur des recherches de l'époque, le Professeur Gault, la défend. La polymérisation est effectuée en solution, en masse, dans une vis d'Archimède. Comme "catalyseur", *on adopte le peroxyde de benzoyle au taux de 0,08%. Après avoir essayé la phénacétine, l'acide salicylique, le persulfate et le pyrophosphate de potassium* ainsi que le tétrachlorure de carbone, "qui n'ont donné aucun résultat". Les chercheurs constatent que la plasticité variable n'est pas une qualité intrinsèque du produit mais qu'elle est fonction de la quantité de monomère résiduaire. Par ailleurs la possibilité de préparer de l'alcool polyvinylique par saponification est vérifiée.

Si les études concernant la synthèse et la polymérisation progressent, il n'en va pas de même pour les applications. Les mélanges avec les celluloses, la bakélite n'apportent rien contrairement aux dires de brevets anglais. Les propriétés de souplesse et d'élasticité laissaient espérer que l'on avait mis la main sur un nouveau caoutchouc mais malheureusement Michelin, échantillonné, n'y voit pas d'intérêt. Seul résultat apparaissant très positif, l'utilisation de feuilles de polyacétate comme âme de renforcement pour les verres Triplex à la place d'acétate de cellulose. Pour diverses raisons, en particulier parce que Wacker vient tout juste de publier un brevet sur le sujet, l'étude n'est pas poursuivie.

Nous sommes début 1931: les conclusions de Michelin sonnent le glas à l'étude. La S.C.U.R. n'a pas trouvé de débouché valable pour le polyacétate de vinyle.

1.3 La société Wacker

Rhône-Poulenc est en bonne relation avec la société allemande Herr Doctor Alexander Wacker Gesellshaf für Electrochemie Industrie GmbH (ou plus simplement appelée Wacker Chemie). C'est une société électrochimique: elle exploite une chute d'eau sur la rivière Salzach venant du lac Chiemsee, en Bavière, à Burghausen. Le siège de la société est à Munich. Ses productions de base sont le carbure de calcium (et l'acétylène) et le chlore, à partir du charbon et du coke de la Rhur et de la Silésie, de la chaux (Regensburg, Ulm), du sel (Stetten, Sigmaringen). Son capital est réparti, à égalité entre les successeurs du Docteur Alexander et I.I.G. Farben.

Elle a développé les filières chimiques issues de l'acétylène et notamment la filière acétique: acide acétique, anhydride acétique, acétate de cellulose, et du chlore en particulier les produits chlorés de l'acétylène. S'appuyant, au niveau recherches, sur le Consortium für Elektrochemische Industrie, ⁴de Munich., le couple Consortium/Wacker apparaît très dynamique comme en témoigne le nombre important de brevets déposés par exemple, sur la synthèse de l'anhydride acétique et plus récemment dans les années 1925-1926 sur la synthèse, la polymérisation, les applications des esters vinyliques. La liste des principaux brevets déposés entre 1914 et 1928 par ces sociétés en témoigne (Cf. Annexe 2 – PAV2).

Les bons rapports S.U.C.R.P./Wacker se manifestent par les contacts, les échanges et achats de procédé Ainsi, en 1928, Wacker Chemie (agissant également pour le Consortium) et la S.C.U.R. signent une convention. "Wacker Chemie et le Consortium faisant dans leur laboratoire des recherches sur des produits pouvant être préparés par la S.C.U.R. s'engagent à ne pas exploiter en France un quelconque de leurs brevets ou procédés sans avoir d'abord offert la licence à la S.C.U.R."

L'accord est signé pour deux ans. Nul doute qu'il ait été reconduit.

Les contacts entre les deux sociétés sont probablement fréquents. Une note du 24 janvier 1929 fait mention de discussion justement sur l'acétate de vinyle au sujet duquel le Consortium a déposé un brevet intéressant (BF 594.219) pour réduire la formation de diacétate (réaction en phase gazeuse),

Il n'est donc pas étonnant que Wacker propose à la S.C.U.R. le résultat de ses travaux sur les vinyliques. Dans une lettre de réponse à Nicolas Grillet, Directeur général des Usines chimiques Rhône-Poulenc, Johannés Hess, Directeur de Wacker, écrit "(qu'il) est tout disposé à discuter de la

⁴ Selon Kaufman (The history of PVC, Maclaren and Sons Ltd Londres 1969), le Consortium est un organisme de recherches regroupant plusieurs sociétés impliquées dans les activités électrochimiques, créé en vue d'étudier les emplois possibles de l'acétylène comme matière première dans l'industrie chimique.

question de l'acide salicylique⁵ et d'autre part nous pourrions également vous entretenir au sujet des brevets français relatifs aux acétates polymérisés."

Au cours de l'entretien (8 mars 1933), on apprend que Wacker et le Consortium fabriquent une dizaine de tonnes par mois de dérivés vinyliques "utiles". Ce sont les Vinnapas, déclinés en plusieurs qualités faisant d'ailleurs déjà l'objet d'une notice commerciale. Wacker travaille sur le polyacétate de vinyle mais également sur l'alcool polyvinylique que l'on cherche à développer sous forme de fil, en chirurgie, en place du catgut. On apprend également que Wacker fournit l'acétate de vinyle à I.G. Farben. Mais, sur le fond, *"la démarche du Docteur Hess a été motivée par le fait que sa société a reçu des demandes de Pechiney et de Nobel qui ont déclaré avoir remarqué les brevets du Consortium et s'intéressent éventuellement aux dérivés vinyliques. Il (Dr Hess) pensait que nous aurions pu également nous y intéresser et en développer l'emploi"*.

Nicolas Grillet ne donne pas suite, du moins provisoirement, à la proposition peu convaincante d'un Dr Hess peu convaincu, au motif que, les débouchés de ces produits étant faibles en Allemagne, leur exploitation *"ne nous intéressait pas en France"*. Mais cette démarche réveille quand même l'attention sur cette question abandonnée deux ans plus tôt. Certes, après l'examen de la littérature des brevets, on conclut, s'agissant des esters et de l'alcool polyvinylique, sur un fort doute quant *"à une grosse application pratique"* quoique certains considèrent quant même comme intéressante une série de brevets du Consortium sur *"les produits obtenus par condensation des dérivés vinyliques avec les aldéhydes (formol, acétaldéhyde etc."* Mais d'autres, comme ce responsable de la S.C.U.R., n'hésite pas à écrire : *"Je n'ai personnellement aucune confiance dans le développement de ces dérivés vinyliques. C'est également ce que nous avait dit le Dr Hess"*.

Plusieurs faits vont modifier, au fil des mois, l'attitude des dirigeants de Rhône-Poulenc.

Wacker n'est pas la seule société, au monde, à s'intéresser aux vinyliques. Il y en a trois autres, au moins, présentes et actives : Canadian Electro Product, au Canada, Carbide and Carbon Corporation aux Etats-Unis, I.G. Farben, en Allemagne. On est informé des activités de la Carbide depuis quelques années. Celle-ci commercialise des copolymères d'acétate de vinyle et chlorure de vinyle sous le nom de Vinylite que les gens de Rhône-Poulenc ont tenté, sans succès de se procurer, en 1930. Carbide and Carbon Corp. a fait publier un article, au mois de juin 1933, dans la très sérieuse revue "Industrial and Engineering Chemistry" intitulé "Applications of vinyl resins" où sont décrites et remarquablement illustrées les applications des Vinylites; et elles apparaissent nombreuses.⁶

La S.C.U.R. avait répondu négativement à la proposition de Wacker à cause des faibles débouchés en Allemagne qui n'en laissaient pas espérer de très importants en France. Or, on a connaissance, fortuitement, de l'importation en France de produits Wacker sous forme d'alcool polyvinylique pour l'encollage de la soie à l'acétate. Qui plus est, à la S.C.U.R même, les colles à l'acétate de I.G. Farben, les Mowilith⁷ (facturées *"au prix exorbitant"* de 21,5 F le kilogramme) sont utilisées par le Service des Fabrications Cellulosiques depuis quelques temps. Ne pourrait-on faire ces polyacétates allemands et même les vendre ?

En mars 1934, la société Prolabo, société filiale de la S.U.C.R.P., chargée de la vente de produits chimiques pour laboratoire, est sollicitée pour la première fois pour un échantillon de 250 grammes d'acétate de vinyle, commande qui est répercutée sur l'usine de Saint-Fons. En août, c'est la société concurrente Kuhlmann qui demande aussi 250 grammes et une offre de prix. En octobre, c'est un échantillon de 2 kg qui est adressé à la société Résines et Vernis Artificiels (R.V.A.), filiale de la société Progil. Plusieurs petites entreprises se mettent à passer des ordres. Ce sont des entreprises du

⁵ Licence du brevet français 738.815 du 27 mars 1933

⁶ Probablement à la suite de cet article, une demande de renseignements est adressée à la Carbide and Carbon Corp. Celle-ci accompagne sa réponse de l'envoi de plusieurs échantillons: Vinyloïd A, pour adhésifs, Vinyloïd C pour revêtements protecteurs, Vinyloïd H pour émaux synthétiques et moulage. En avril 1936, le président de la S.U.C.R.P. est informé que la société américaine cherche à créer une industrie de la Vinyle en commun avec une société française.

⁷ Mowilith est devenu le nom de marque des acétates de I.G.Farben (Griesheim et Hoechst ont fusionné avec d'autres sociétés allemandes pour constituer I.G. Farben en 1924.

secteur textile qui utilisent les solutions de polyacétate de vinyle pour l'imprégnation de tissus. On apprend d'ailleurs que, outre Kuhlmann et R.V.A, la société Nobel travaille sur le polyacétate de vinyle avec un monomère acheté au Canada, à la société Shawinigan.

Toutes ces manifestations d'intérêt, pour les produits vinyliques en général, et l'acétate de vinyle en particulier, amènent la Direction de la S.C.U.R.P. à reparler licence avec Wacker, mais, cette fois, en demanderesse.

Le Docteur Hess *"est aussi peu encourageant qu'il y a 2 ans. Il nous dit que l'I.G. (en) vend plus que Wacker, en France parce qu'ils ont une organisation commerciale meilleure. Ce qu'ils vendent, eux (Wacker), est insignifiant". De toutes façons, " Wacker a des accords avec l'I.G.. Ils ne peuvent disposer librement de leurs procédés. Il faut également qu'ils s'entendent avec cette maison pour nous en céder la licence"*.

Sur le plan propriété industrielle, la voie semble assez libre pour les polyesters vinyliques. Le brevet maître, déposé par Griesheim en France (BF 474.086), antériorité du 25 juin 1914, est tombé dans le domaine public depuis le 26 juin 1934. Ce brevet couvre un domaine tellement large que *"tous (les brevets) qui viennent ensuite ne peuvent être que de perfectionnement dont la valeur peut être contestée dans bien des cas"*. Sont cités également, dans ce brevet, les copolymères acétate de vinyle-chlorure de vinyle (mais sans exemple) sauf les applications colles couvertes par un brevet du Consortium, le B.F. 634.136 du 9 mai 1927. Quant à l'alcool polyvinylique et les acétals il ne semble pas qu'il y ait d'équivalent français des brevets déposés par le Consortium.

L.I.G.Farben n'accepte pas la cession de licence dans les domaines où elle est concernée. Wacker et Rhône-Poulenc sont convenus de signer cependant un accord pour les brevets déposés par les deux sociétés bavaroises avec effet au 1er janvier 1937, pour une durée de dix-sept ans. C'est le début d'une collaboration qui ne se démentira pas, même pendant la guerre (durant laquelle des réunions se tiendront à Burghausen, mais également en Suisse) et qui perdurera au-delà de cette période.

Apparemment la défection de l'I.G. n'induit aucune limitation d'exploitation importante.

La licence concédée à Rhône-Poulenc par Wacker Chemie et la CEFO (Chemische Forschungs Gesellschaft, nouvelle, mais temporaire appellation du Consortium), porte sur trente-cinq brevets (Cf. Annexe 4 - PAV4) couvrant la fabrication des esters vinyliques, leur polymérisation, les produits dérivés des polyesters vinyliques : alcool polyvinylique, acétals contre une redevance de 25% de la marge entre le prix de revient et le prix de vente et 25% des recettes provenant des sous-licenciés.

2- L'Acétate de vinyle monomère

2.1 L'acétate de vinyle monomère à la S.U.C.R.P.

Avant même que la décision soit prise de s'engager avec Wacker dans la fabrication des polymères vinyliques, la S.U.C.R.P. se devait, en tant que société de produits chimiques, de répondre aux demandes des clients qui commençaient à se manifester plus nombreux et de façon plus pressante. En récupérant l'acétate de vinyle comme sous-produit de la fabrication de l'anhydride acétique, dans les têtes de distillation du diacétate d'éthylidène, l'usine de Roussillon peut assurer une certaine production. Durant l'année, 1935 elle prépare ainsi au moins 300kg d'acétate de vinyle *"avec du matériel de fortune"*. A partir de mars 1936, l'atelier est équipé pour produire 200 kg/jour. Le monomère est de qualité inconstante. Les réclamations sont fréquentes, soit que l'acétate ne polymérise pas, soit qu'il polymérise trop vite, en faisant éclater les bonbonnes en verre de 500 litres dans lesquelles il est livré. Les ordres augmentant cependant notablement, la décision d'un développement interne aidant, le responsable de la fabrication estime, à cette époque, qu'il ne faut pas songer à utiliser cette méthode au-delà de 5 tonnes/mois sans porter préjudice à la fabrication de l'anhydride acétique. Un projet d'installation d'une production indépendante est proposé dans le courant de l'année 1936, sur une base de 20 tonnes/mois. C'est toujours un procédé en phase liquide dans le droit fil des travaux de 1931: passage d'acétylène dans l'acide acétique en présence d'anhydride acétique, de mélange sulfoacétique et sulfate mercurieux. Il n'y est pas donné suite, la préférence est donnée au procédé Wacker en phase gazeuse. Mais, en attendant cette décision,

retardée par la guerre, la production reste liée à celle de l'anhydride⁸. En décembre 1940, la capacité de production est de 35 tonnes/mois: il est prévu de passer à 120 t/mois.

Rhône-Poulenc est et restera pratiquement l'unique producteur français d'acétate de vinyle, malgré les velléités d'autres chimistes (La Société Huiles, Goudrons et Dérivés, en particulier, a annoncé officiellement qu'elle était sur le point de démarrer une production à Vendin-le-Vieil, en 1942). La société continue d'être sollicitée. En 1940, la Société Kuhlmann est demanderesse de 2000 à 2500 kg de monomère pour son usine de Villers Saint Paul. Meunier en 1941 en voudrait 10 tonnes pour R.V..A.. Nobel en réclame également. A la même époque, Rhône-Poulenc doit fournir 20 tonnes à la Société pour l'Exportation des Matières Colorantes et de Produits Chimiques sous la pression de son directeur allemand, un certain Kramer, destinés à l'I.G.Farben.

Malgré tout, jusqu'en 1950, c'est quasiment une production captive: la fraction d'acétate vendue reste faible par rapport aux emplois internes. Après 1950 environ, les ventes extérieures prennent de plus en plus d'importance. Les chiffres dont on dispose (voir Annexe 5 – PAV 5) montre la progression des ventes qui, en gros, s'adresse à deux industries, celles qui veulent fabriquer leur polypolyacétate de vinyle pour colles, adhésifs, peinture etc pour leurs consommation interne (Rousselot, Gerland, Beckacite) ou leurs fabrications propres (Polysynthèse), celles qui utilisent le monomère en copolymérisation, principalement avec le chlorure de vinyle (Pechiney, Saint-Gobain, Kuhlmann, Solvic). La consommation interne reste importante. Le manque de chiffres interdit une analyse sérieuse: on constate simplement que, entre 1958 et 1966, le tonnage des ventes rattrape celui de la consommation intérieure

A partir de 1950, la situation industrielle change. Les productions d'anhydride et d'acétate sont disjointes suite à la mise en place de deux procédés indépendants.

- Pour l'acétate de vinyle, le procédé en phase liquide, où l'acétate de vinyle est un produit intermédiaire de la fabrication du diacétate d'éthylidène, est remplacé par un procédé Wacker en phase gazeuse. Dès 1921, en effet, le Consortium et Wacker avaient déposé des brevets sur un procédé de synthèse de l'acétate de vinyle à partir d'acétylène et d'acide acétique en phase gazeuse à 180°C-210°C. La réaction est catalysée par l'acétate de zinc déposé sur charbon actif ; le procédé est exploité par Wacker⁹. La licence est acquise par la S.U.C.R.P.. La nouvelle installation, à Roussillon, est donc, maintenant, entièrement dédiée à l'acétate de vinyle et non plus partagée avec l'anhydride acétique.

- Pour l'anhydride acétique, on installe aussi un autre procédé Wacker, au cétène¹⁰. Le cétène produit par cracking de l'acide acétique est utilisé pour acétyler l'acide acétique en donnant directement l'anhydride acétique. Ce procédé n'est pas récent. Les brevets de base ont été déposés en 1927. On en discute depuis longtemps avec Wacker qui l'exploite à Burghausen depuis 1929. La société allemande a licencié, avant guerre, plusieurs sociétés étrangères mais également la filiale

⁸ Les conditions opératoires permettent de favoriser la production d'acétate de vinyle ou de diacétate d'éthylidène, dans une certaine mesure. Le rendement en diacétate est plus élevé aux températures élevées. Un document de 1924 rapporte les chiffres suivants:

Acide acétique transformé en acétate de vinyle, à 65°C: 10,3%, à 15°C: 39%.

Acide acétique transformé en diacétate à 65°C: 82%, à 15°C :51,5%.

De toute façon la production d'acétate se fait au détriment de celle de l'anhydride. On considère, en mai 1936, qu'en sacrifiant 8% de la production d'anhydride on peut fabriquer 10 tonnes/mois de monomère et pour 29%, 1 tonne/jour

⁹ Le procédé Wacker, sans mercure, plus économique, a été cédé à de nombreuses sociétés, en particulier, avant 1934, à l'I.G.Farben

¹⁰ Les vapeurs d'acide acétique (110-140°C) sont envoyées dans un serpentín en acier réfractaire disposé dans un four à 400°C. A l'entrée du four, on injecte le catalyseur (phosphate de triéthyle) dans les vapeurs acétiques. Elles passent dans un second puis 3ème four où la température est portée à 700-720°C, sous pression réduite (160 mm de mercure). A la sortie du four on récupère un mélange d'eau, d'acide acétique et de cétène. Le cétène est condensée puis envoyé dans une tour d'absorption où il réagit avec l'acide acétique pour former l'anhydride. Ce même procédé a été exploité par Rhodiaceta, la filiale italienne, au Brésil et en Belgique (Tubize)

Rhodiaceta de Fribourg (en 1939). Wacker considère que le procédé au cétène est plus économique: les rendements chimiques et énergétiques sont supérieurs à ceux de la voie au diacétate.

Un second procédé vient compléter l'installation lyonnaise au cétène, au début des années 50. Le procédé qui tire son origine de Knapsack¹¹ a été étudié et amélioré par les Usines de Melle. Le produit de départ est l'acétaldéhyde. Ce dernier est chauffé dans un courant d'air ou d'oxygène dilué. Dans certaines conditions l'acétaldéhyde s'oxyde en donnant un mélange d'anhydride acétique et d'acide acétique. Une installation est montée à Roussillon.

Revenons à la nouvelle installation d'acétate de vinyle. L'acide acétique et l'acétylène (en grand excès) ex-carbure de calcium (à partir d'installation Sirius), sont envoyés dans un four où ils réagissent, à haute température, en présence de petites quantités de sels de cobalt. Un premier four est démarré en août 1950. Plusieurs sont installés ensuite. En 1954, il y a deux fours en parallèle; en 1961, ils sont six en fonctionnement, jusqu'en 1968, date à laquelle la production est arrêtée et transférée à Pardies dans les bâtiments de la nouvelle société Acétalacq. Cette société a été fondée conjointement par les sociétés Rhône-Poulenc, Pechiney-Saint-Gobain, les Usines de Melle pour fabriquer plusieurs produits, dont l'acétate de vinyle à partir de l'acétylène provenant du cracking du méthane, extrait lui-même du gisement de Lacq. (Voir Annexe 3 –PAV3. Production d'acétate de vinyle de 1938 à 1968)

Ainsi donc la S.U.C.R.P. cesse sa fabrication à Roussillon. L'acétate de vinyle monomère est produit à Pardies à partir du 1^{er} avril 1968 dans deux fours de synthèse, portés à trois un peu plus tard, susceptibles de produire 60 puis 90 tonnes/mois, à partir d'un atelier d'acétylène de 100 tonnes mois. Cet équipement est complété avec les fours provenant de Roussillon.

A la même époque, la S.U.C.R.P. et Pechiney-Saint-Gobain s'associent et fondent la société Redis (Résines et Dispersions). C'est cette nouvelle société qui va gérer l'atelier de Pardies et devenir le producteur national d'acétate de vinyle.

2.2 L'acétate de vinyle dans les autres sociétés françaises

La Société Française Nobel^{iii.}

C'est, en date, la première société française intéressée par les dérivés du polyacétate de vinyle

La Société Française Nobel a déposé ses premiers brevets sur le polyacétate de vinyle en 1932. Ils concernent la polymérisation de l'acétate de vinyle et la préparation des acétals polyvinyliques. A cette époque, il n'existe, en France, aucun producteur d'acétate de vinyle. Le champ est donc ouvert. Mais la production du monomère exige une source d'acétylène et surtout d'acide acétique. La synthèse relève de la Chimie Organique lourde et, de plus, demande une bonne expertise. Les pionniers sont étrangers : Carbide and Carbon Cy (future Union Carbide) aux Etats-Unis, Canadian Electrochemical Ltd (futur Shawinigan Chemical Ltd) au Canada, I.G.Farben et Dr Alexander Wacker en Allemagne. En France les sociétés chimiques commencent à s'éveiller à la question : S.U.C.R.P., Pechiney, et probablement Kuhlmann, RVA, Bozel.

Pourquoi Nobel choisit-il les résines acétals comme objectif industriel ? Les documents d'archives ne le précisent pas. Il est probable que le choix est influencé par les perspectives que peuvent offrir ces produits, relevant d'une chimie plus fine, dans des domaines où la société est présente, tant celui des liants pour peintures que des matières plastiques. D'ailleurs, en 1932, il n'existe pas beaucoup d'autre alternative à portée de main. Les polymères en gestation dans le monde de la chimie, polystyrène, esters méthacryliques, polychlorure de vinyle, sont hors de portée de Nobel pour des raisons diverses.

Nobel n'a pas les moyens de construire cette nouvelle chimie de l'acétate de vinyle, à ce stade de balbutiement, et de la développer seule ; ses structures industrielles et probablement son assise financière, ne l'y autorisent pas. Il lui faut s'appuyer sur un partenaire disposant de la compétence

¹¹ B.F. 781.326 (31 mai 1927) Aktien Gesellschaft für Stickstoffdünger

indispensable. C'est vers la société canadienne Shawinigan que l'on se tourne. Cette dernière possède un procédé de synthèse de l'acétate de vinyle, et l'exploite (En Europe, Wacker est en bonne entente avec Shawinigan). Elle a déposé des brevets sur les produits dérivés, notamment les acétals (commercialisés sous la marque Gelvas). Des discussions ont lieu début 1935. Un accord est signé la même année.

Les conséquences de cet accord sont modestes, ou tout au moins n'apparaissent pas dans les comptes-rendus officiels. On apprend cependant que la production de l'acétate de vinyle est d'abord assurée par l'usine du Vert-Galant avant d'être transférée à la Rivière-Saint-Sauveur où des travaux d'aménagement spécifiques sont exécutés durant l'année 1938. L'atelier est opérationnel en 1939. Mais s'agit-il d'acétate de vinyle ou de polyacétate de vinyle (la confusion est souvent faite entre les deux, y compris dans les textes des brevets) ? Dans ce dernier cas (probablement le plus plausible) d'où provient le monomère: importation de Shawinigan et/ou achat en France ? Delorme et Bluma, dans un document confidentiel remis à la Direction de Saint-Gobain, en 1943, considèrent "*comme certain qu'elle (la Société Nobel) n'a pas industrialisé, n'ayant pas pu se rendre maîtresse de l'acétate de vinyle, matière première*"

Alais, Froges et Camargue (Pechiney)

L'intérêt de Pechiney pour les produits organiques susceptibles d'être obtenus à partir d'acétylène avait conduit la Compagnie à suivre le développement de cette chimie. On en trouve trace déjà en 1917 avec le dépôt d'un brevet (BF 541.061) sur la synthèse de l'acétaldéhyde ex-acétylène. Ainsi en 1933, avait-elle interrogé, conjointement avec la Société Nobel (ou parallèlement), le Consortium für Electrochemische Industrie sur son procédé de synthèse de l'acétate de vinyle récemment breveté. L'affaire est sans suite. Elle n'était cependant pas fortuite mais la conséquence de travaux de laboratoires, effectués l'année précédente à Salindres. On y avait, en effet, étudié et comparé les deux types de procédé de synthèse de l'acétate de vinyle, à partir de d'acétylène et d'acide acétique, en phase liquide selon le brevet de la Canadian Electroproduct (qui deviendra la Shawinigan Ltd.), en phase gazeuse selon le brevet du Consortium. L'auteur du rapport d'étude ne choisit pas définitivement sur le plan technique, tout en manifestant cependant sa préférence pour le procédé du Consortium, mais conclut que "*si l'on doit se lancer dans l'acétate de vinyle monomère, il faudra acheter l'un des deux procédés: c'est le coût de la licence qui sera déterminant dans le choix du procédé*". Le contact précité avec le Consortium s'inscrivait donc dans le droit fil de cette conclusion.

Ce thème de recherche n'apparaît pas dans les programmes de la Direction des Recherches de 1937, destinés au Laboratoire du Bourget, consacrés aux polymères. Par contre ces mêmes programmes prévoient des études sur un autre ester vinylique, le formiate de vinyle (qui est à la mode car le thème se retrouve, à la même époque, à Saint-Gobain). Ce polyformiate de vinyle suscite des espoirs: les matières moulées présentent la consistance du caoutchouc, "*transparentes, incolores comme du verre*". Malheureusement il est peu stable: il se décompose lentement au bout de 6 à 10 mois, en libérant de l'acide formique. Faute de remède à ce problème l'étude est arrêtée rapidement.

Par contre on s'intéresse probablement toujours à l'acétate de vinyle dont l'étude épisodique reste attachée à l'atelier de Salindres. Certes, il n'y a pas de traces de travaux entre 1933 et 1942, mais en 1942 Salindres dispose d'un document provenant de la Canadian Electroproduct Cy, qui lui a été communiqué par la Société Nobel concernant la "*description d'un atelier susceptible de faire 1812 kg/jour d'acétate de vinyle*". Le rapport décrit la fabrication du monomère avec son système catalytique (sulfoacétate de mercure) mais aussi la polymérisation, soit en masse, soit en solution dans un mélange benzène-toluène, en présence, comme système initiateur, du couple perbenzoate de soude-anhydride acétique.

Appliquant les protocoles décrits dans ce rapport, l'atelier pilote de Salindres met en route une petite installation de fabrication du monomère, ce qui lui permet d'acquérir quelques données quantitatives sur les taux de transformation, les sous-produits, les prix de revient, puis d'étudier la polymérisation, ainsi que le polymère par l'utilisation nouvelle de méthodes spécifiques d'analyse macromoléculaire: fractionnement par précipitation, osmométrie, viscosimétrie, et d'acquérir une expertise analytique dont on tirera profit pour l'étude d'autres cas ultérieur. Pendant quelques années

le domaine est inventorié tant au niveau de la synthèse du monomère que de la préparation du polymère et de ses dérivés. Sont examinés les différentes techniques de polymérisation, en complétant les essais antérieurs par des polymérisations en émulsion et en suspension avec l'alcool polyvinylique Alvyll de la société Nobel. Les produits préparés sont comparés à ceux de la concurrence: I.G.Farben, Rhône-Poulenc, Nobel. On note en particulier la préparation d'une émulsion visqueuse d'acétate de vinyle homopolymère (système alcool polyvinylique-eau oxygénée) en contre-type du Rhodopas 6000 de Rhône-Poulenc qui fait prime sur le marché "*comme milieu agglutinant des déchets de cuir et dans la fabrication de toiles cirées*", et des tentatives de préparation de produits dérivés: alcool polyvinylique, acétals. Vis à vis des confrères, en l'occurrence Saint-Gobain, on prend position sans vergogne: "*Quant aux dérivés vinyliques, j'indique que, conjointement avec la Nobel, nous nous intéressons à l'acétal et aux acétates. Saint-Gobain serait consommateur de butyral pour les verres de sécurité. Je précise que nous pourrions le (...) fournir*"^{iv}.

Quant au procédé de synthèse du monomère, on ne finit pas de comparer les mérites des deux procédés rivaux pour conclure à l'avantage du procédé en phase gazeuse du Consortium ...et entamer les discussions avec Shawinigan...en 1947. Car le projet prend corps.

Mais pourquoi ce délai ? Les archives sont muettes. Très vraisemblablement plusieurs explications peuvent être avancées. Mais il faut mettre en avant, d'abord, le fait déjà signalé que, durant la guerre et les quelques années suivantes, la construction en France de tout nouvel atelier de fabrication devait être impérativement soumise à une instance dépendant du Ministère de l'Industrie et en recevoir l'approbation (le Comité d'Organisation des Industries Chimiques et des Industries qui s'y rattachent: le C.O.I.C.H.). Pour empêcher la construction d'atelier d'acétate de vinyle concurrent et "*maintenir sa position de seul fabricant (d'acétate de vinyle)*" Rhône-Poulenc^v, selon son propre aveu a "*toujours soutenu auprès du Comité de la répartition, que notre capacité de production était suffisante pour assurer les besoins du marché français et qu'il était inutile de monter de nouvelles installations, de manière à concentrer sur nous les monnaies matières et le charbon nécessaire à la bonne marche de notre installation*". La libéralisation industrielle n'interviendra qu'à partir de 1948.

En octobre 1941, la Direction de la Société Nobel résume la situation. :

"La fabrication des résines vinyliques, dont s'occupe la Société Nobel depuis 1932, ne peut se créer que si nous disposons des produits de base que sont les acétate de vinyle monomère et polymère. La Société Nobel avait acheté les brevets de la Société Shawinigan et les plans pour la construction d'une usine de monomère et de polymère. La réalisation de cette Société a toujours été retardée. Pour des raisons qui ont été exposées au Conseil (N.D.L.R. ces documents n'ont malheureusement pas été retrouvés), les pourparlers qui ont eu lieu avec différentes sociétés françaises n'ont pu aboutir jusqu'à présent. Actuellement nous sommes en pourparlers avec la Société Pechiney pour l'aménagement dans une de ses usines d'une fabrication d'acétate de vinyle. Les installations nécessaires se feraient par moitié, les productions seraient partagées dans la même proportion, notre société se réservant la fabrication des alcools polyvinyliques et des acétals, la Société Pechiney se réservant celle du polychlorure de vinyle et de ses copolymères".

Ce projet tarde à voir le jour. Il ne se réalise pas durant la guerre en raison de nombreux problèmes mais, aussi, de l'obstruction de Rhône-Poulenc. Après la guerre les négociations sont reprises. Dans ce projet sont impliquées la société canadienne Shawinigan, la Société Française Nobel, la Société Bozel et la Compagnie Alais Froges et Camargue-Pechiney (Pechiney possède une participation de 2% dans le capital de Bozel. Son Directeur Général est membre du Conseil d'administration). Il est prévu que le monomère serait fabriqué par la Société Bozel dans son usine de Villars, en Savoie, la polymérisation serait montée à Saint Auban, dans l'usine Pechiney, et la transformation du polymère en "alcool, acétals et autres produits" serait assurée dans les établissements de la société Nobel. On visite l'usine de la Shawinigan, en 1947, et reçoit la visite de son président en octobre 1948. L'accord est conclu entre Nobel, Bozel et Pechiney en décembre 1948. Reste à trouver le financement. Pour le matériel, on envisage de récupérer du matériel allemand venant de l'usine de Burghausen de la société Wacker.

En cette même fin de décembre 1948, quelques jours avant Noël, le directeur de la Division Chimie de la Compagnie A.F.C. (Jouven) rencontre son homologue de Rhône-Poulenc (Delbès). Au

cours de la conversation sont abordées une dizaine de questions touchant des intérêts communs. On parle de problèmes d'approvisionnement mais aussi d'accord et de stratégie (De telles réunions sont assez fréquentes). Au cours de celle-ci sont évoquées les questions concernant le chlorure de vinyle monomère et l'acétate de vinyle. Jouven y apprend que, actuellement " *l'acétate de vinyle est un peu un sous-produit chez R.P. (Mais) la fabrication de l'anhydride acétique va être révisée et la production d'acétate de vinyle atteindra d'ici quelques mois plusieurs centaines de tonnes par mois*"¹². Pour les gens de l'A.F.C. " *Il est évidemment regrettable que nous n'ayons pas connu ces possibilités plus tôt. Un échange chlorure de vinyle monomère contre acétate monomère aurait pu être intéressant pour les deux parties*". Car d'autre part, on a appris, dans le même temps, que Rhône-Poulenc " *regrettait que nous n'ayons pu nous mettre d'accord autrefois (sur le chlorure de vinyle.) A ce moment, R.P. nous aurait peut-être proposé d'acheter du monomère pour la fabrication duquel nous serons toujours mieux placés que lui. Actuellement il ne cherchera pas à se développer dans des branches produisant de gros tonnages mais plutôt dans les produits spéciaux*".

On peut penser que cette discussion fut capitale.

Certes, les études en cours sont poursuivies. Il est prévu un faisceau de synthèse type Burghausen (Consortium, Wacker) de 50 tonnes/jour et les polymérisations en suspension et émulsion. Mais quelques semaines plus tard, des discussions sont entamées entre Pechiney et Rhône-Poulenc sur un projet de contrat de vente de chlorure de vinyle de Pechiney à Rhône-Poulenc, et d'acétate de vinyle de Rhône-Poulenc à Pechiney et Nobel. Quelques mois après se tient une réunion (le 12 avril 1949) entre Rhône-Poulenc, Nobel, Pechiney: un accord sur l'achat d'acétate de vinyle est conclu. Le projet industriel Nobel-Pechiney est caduque.

Plusieurs années plus tard, les dirigeants de la Société Nobel manifesteront leur regret que l'entreprise acétate n'ait pas été poursuivie. Nobel s'associera ultérieurement à Bozel pour fonder Nobel-Bozel puis à Hoechst dans Peralta pour monter une installation de fabrication de latex d'acétate de vinyle et copolymères.

Il n'est pas certain que Pechiney n'ait pas aussi regretté ce désengagement, plus tard, au vu des développements européens de l'acétate de vinyle. Mais les dirigeants de Pechiney n'y ont pas cru : à cette époque la société manquait d'acide acétique et ne disposait pas de sources de gaz.

L'acétate de vinyle va prendre une grande importance dans diverses affaires industrielles. Certes, Pechiney ne poursuit pas ses travaux de laboratoire sur les dérivés du polyacétate de vinyle mais par contre la société s'intéresse vivement aux copolymères avec le chlorure de vinyle qui connaîtront un développement important dans le pressage de disques microsillons¹³. Si Pechiney ne s'est pas installé producteur d'acétate de vinyle, la Société, néanmoins a étudié la préparation de l'alcool polyvinylique et conservé de ses travaux expérimentaux une formule à usage industriel. Durant longtemps Pechiney (puis Pechiney Saint-Gobain) produira, à Salindres, son alcool polyvinylique utilisé comme colloïde protecteur dans la polymérisation en suspension des copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle destinés à la fabrication des disques microsillons.

La Compagnie de Saint-Gobain^{vi}

Les premières études sur l'acétate de vinyle concernent les copolymères avec le chlorure de vinyle. Il semble qu'elles remontent à 1940 à Saint Fons et 1941-1942, au Laboratoire Industriel d'Aubervilliers.

Comme la société ne dispose pas de source de monomère, il est décidé d'en installer une production et, tout d'abord, d'étudier la synthèse industrielle par fixation de l'acide acétique sur l'acétylène en présence de sels de zinc comme catalyseur. C'est le procédé de synthèse directe, voisin de celui de Wacker, en phase gazeuse. De meilleurs résultats sont obtenus avec le métavanadate de zinc. On dessine le plan d'un atelier qui sera construit à Châteauvillain (Haute Marne) dans l'enceinte de la société "Les Dérivés du Bois". Cette société est fondée le 11 mars 1941 avec comme objet :

¹² Suite à l'installation du procédé de synthèse directe, en phase gazeuse, acheté à Wacker.

¹³ Voir chapitre sur le polychlorure de-vinyle

"industrie et commerce de la carbonisation; distillation et traitement du bois et des sous-produits propres à subir ces traitements ainsi que la fabrication de tous produits chimiques s'y rattachant". Le charbon de bois permet d'alimenter les "gazogènes" qui font fureur à cette époque. Saint-Gobain détient la majorité du capital. L'usine est située au centre d'une région forestière importante: forêts de Chatillon, Chateauvillain, Clairvaux, construite spécialement pour la fabrication de l'acétate de vinyle. Il est prévu un atelier de 2 tonnes/jour d'acétate de vinyle à partir de l'acide acétique de carbonisation. Tout est donc prêt: il ne manque plus que l'accord du Comité d'Organisation des Industries Chimiques que l'on sollicite le 17 mars 1943.

La note pour le Comité témoigne d'intentions ambitieuses. *"Nous prévoyons qu'après la guerre, le marché du pvc atteindra rapidement 4.000 tonnes/ans. Sur ce chiffre nous comptons réserver 2400 tonnes pour Saint-Gobain. Pour le marché des copolymères les chiffres sont les mêmes: 4.000 tonnes/an dont 2.400 tonnes pour Saint-Gobain. La moitié de la production sera réalisée en copolymère à 12% d'acétate soit une consommation annuelle de 150 tonnes d'acétate de vinyle. Nous prévoyons en outre une fabrication de 1 tonne/jour d'acétal remplaçable éventuellement par 1 tonne/jour de copolymères acétate/maléate absorbant 500 tonnes/ans d'acétate. Ces fabrications se justifient par les raisons suivantes. Le Gobanyle plastifié couvre les domaines de l'industrie chimique: isolement de câbles, poudre à mouler pour articles industriels, tissus devant résister à la corrosion. Par contre certains domaines lui sont interdits en raison de sa coloration, de son manque de transparence, sa faible solubilité: peignes, articles de Paris, boutons, triplex, pellicule emballage, verre organique, vernis. Les copolymères et acétals sont destinés à remplacer le Gobanyle pour tous ces usages. La fabrication d'acétate de vinyle et éventuellement d'acétal a été envisagée à Chateauvillain pour que l'acide acétique produit par la Société des Dérivés du Bois soit utilisé sur place".*

On demande donc l'accord du Comité pour commencer les travaux à Châteauvillain. Les documents sont muets sur la réponse.

En fait, cet investissement reste un pis-aller mais une précaution. Saint-Gobain ne peut s'engager dans une fabrication nouvelle, suivie, sans garantie d'approvisionnement. Or, il n'existe en France qu'un seul producteur d'acétate de vinyle, c'est Rhône-Poulenc. En cette période de guerre toute importation est impossible. Certes un contrat de fourniture avec Rhône-Poulenc ferait l'affaire, mais on pense que Rhône-Poulenc ne consentira pas à signer un tel contrat. Car sur le fond, *"(1)industrie de Saint-Gobain dans les composés vinyliques est (...), a priori, basée sur le chlorure, les autres constituants n'étant que des accessoires, et non pas sur l'acétate avec lequel Rhône-Poulenc possède une avance indéniable sur les alcools et les acétals que Nobel Française et Kuhlmann travaillent très particulièrement"*^{vii}

L'atelier de Chateauvillain ne voit pas le jour. On ignore les attendus du Comité. Il est vraisemblable que Rhône-Poulenc a donné facilement quelques garanties de fourniture. D'une part l'acétate participe à l'économie de son anhydride acétique, produit majeur pour la Société. D'autre part Rhône-Poulenc dont la politique de développement en matière de chlorure de vinyle est mal assurée, a intérêt à être conciliant avec un fournisseur potentiel de monomère, auquel d'ailleurs, il aura effectivement recours deux ans plus tard.

Consommateurs divers

Avant 1951, on ne dispose pas d'éléments commerciaux précis sur les ventes de monomère par Rhône-Poulenc et les éventuels clients polymériseurs de ce monomère.

* R.V.A, en avril 1937, livre l'Ervinyl, solution alcoolique de polyacétate de vinyle fabriquée à Vaise près de Lyon. Le monomère est acheté à la S.U.C.R.P. mais probablement aussi à la Shawinigan. On commercialise, probablement très modestement, les deux qualités:

Ervinyl H (basse viscosité) à 50% d'extrait sec.

Ervinyl X (haute viscosité) à 44% d'extrait sec.

* Kuhlmann annonce, par la bouche de son directeur de recherche, qu'il fabrique des polymères et copolymères d'acétate de vinyle sous le nom de Résovyl dont, en 1939, la société proposerait

plusieurs qualités. On a vu, d'ailleurs, que la Kuhlmann était présente très tôt, sur le sujet, comme cliente de la S.U.C.R.P.

Il s'agit là, tant pour RVA que pour Kuhlmann de galops d'essais, sans suite.

Les chiffres des ventes de monomère nous informent d'une façon imparfaite sur les concurrents polymérisateurs de Rhône-Poulenc. Imparfaite pour plusieurs raisons:

1- Les éléments dont nous disposons sont partiels et ne concernent que les plus gros clients. Le poste "divers" est suffisamment important pour relativiser l'intérêt de ces informations.

2- Si durant les années d'après guerre les importations étaient difficiles donc insignifiantes, à la fin des années 50, lorsque les marchés se sont ouverts, elles l'étaient beaucoup moins. Or, nous ignorons ces chiffres du commerce extérieur donc l'importance de leur poids au niveau national. Ainsi échappe à l'analyse le transformateur qui achète son monomère à l'étranger.

Quoiqu'il en soit, la lecture du tableau PAV 5 de l'Annexe 5 apporte quand même quelques informations intéressantes. Les consommations de Pechiney (Saint-Auban), de Solvic (Tavaux), ainsi que celles de Saint-Gobain avant 1955, correspondent chronologiquement aux productions de copolymères de chlorure de vinyle et de polyacétate de vinyle. Celles de Saint-Gobain et de Pechiney (Ribécourt), ainsi également que celles de la Société Française Nobel, après 1956, sont à corréliser aux développements des dispersions de polyacétate de vinyle et copolymères.

* Pour La Beckacite, Rousselot, les Produits Chimiques de Gerland, le monomère est destiné à la fabrication principalement de dispersions pour colles.

* Les chiffres associés à Kuhlmann et Dispersions Plastiques ne sont pas significatifs. On se bornera à constater que Kuhlmann a fabriqué des copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle à Brignoud et que Dispersions Plastiques est une filiale de Kuhlmann et de la B.A.S.F. œuvrant sur les styréniques et les émulsions acryliques (vinylacryliques) à Villers Saint Paul (Oise).

3- Les Résines et collodions de polyacétate de vinyle à Rhône-Poulenc (Rhodopas)

Avec les accords Wacker, Rhône-Poulenc entre directement dans le cercle des producteurs potentiels de produits vinyliques polymères à une époque (1936) où *"il y a beaucoup d'agitation de la part de plusieurs sociétés françaises dans ce domaine"*. Car Rhône-Poulenc n'est pas le premier en France à s'intéresser à la question, et, si on ne parle pas encore de concurrence, on doit quand même compter avec ces agitateurs pour ...trouver un nom à la famille des dérivés vinyliques fabriqués par la Société: *"On a (...) retenu Rhodopas pour l'acétate de vinyle parce que "Rhodovyl" se rapproche tout de même trop de "Résovyl" de Kuhlmann. De même, on ne peut guère retenir "Rhovinyl" à cause de "Ervinyl" de Progil.*

En Allemagne, il y a bien évidemment Wacker et l'I.G. Farben. L'I.G. achète son acétate de vinyle à Wacker, plus de la moitié des 28 à 30 tonnes produites, pour ses polyacétates et, plus accessoirement, l'alcool polyvinylique. D'après les accords conclus entre les deux sociétés, cette situation durera tant que les besoins de la communauté en monomère ne dépasseront pas 40 tonnes/mois. Au-delà, l'I.G. aura le droit de fabriquer 20 tonnes/mois (situation qui se manifestera en 1937, époque à laquelle l'I.G. construira son propre, à Hoechst, avec son propre procédé, en phase gazeuse). En Allemagne, Hoechst polymérise également l'acétate en émulsion.

Au Canada, la Canadian Electro Product (devenue la Shawinigan Falls) a développé la production d'acétate de vinyle et de ses polymères à la suite des travaux de valorisation des sous-produits de la fabrication du diacétate d'éthylidène pour anhydride acétique (Etude débutée en 1917, pilotage de l'anhydride acétique en 1919). La gamme est constituée par les Gelva (polyacétate de vinyle), les Alvar, Formvar, Butvar (acétals). La société Shawinigan se trouve associée à Monsanto (par le biais de Fiberloïd que Monsanto vient de racheter) dans la construction, en cours, d'une usine de dérivés vinyliques.

Aux Etats-Unis, Rhône-Poulenc est en excellente relation avec Du Pont depuis la cession de

licence sur l'acétate de cellulose. On est donc au courant de la position de cette société: les rapports de la Division Acétate sont reçus à Lyon; il y a des missions et des visites. Au début de 1937, les gens de Rhodiaceta rencontrent diverses personnalités de la Chemical and Technical Division de Du Pont, à Waynesboro, Wilmington, Arlington, New-York, Buffalo. Au cours de ce voyage ils sont informés des activités de recherches en cours "*qui touchent tous les polymères*". S'agissant des résines vinyliques, elles "*intéressent énormément Du Pont, en particulier pour la fabrication de vitres de sécurité pour automobiles. 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 basses températures. On veut donc être prêt à fournir, dès que possible, des résines vinyliques pour ce débouché (Butylites)*".

Du Pont est donc intéressé uniquement par les alcools polyvinyliques et les acétals pour lesquels la société prévoit des investissements importants en acétate de vinyle monomère (une installation de 1200 tonnes/an) comme produit dérivé de la fabrication de diacétate d'éthylidène pour anhydride. On apprend, par ailleurs, que Du Pont a signé des accords avec Wacker et vraisemblablement avec Shawinigan.

La société Carbide and Carbon Corporation fabrique depuis le début des années 1930 des résines de copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle (série V) et polyacétate de vinyle (série A). Sa production est estimée (1937) à 680 tonnes. L'acétate de vinyle est acheté à Shawinigan; le chlorure de vinyle est fabriqué à partir de dichloréthane.

La littérature ouverte se fait l'écho de ces développements industriels¹⁴

3.1 Les produits de Wacker

Dans le courant de janvier 1937, une première mission française est envoyée à Burghausen. La première découverte est celle d'une organisation bien différente de celle de la S.C.U.R.P. Ose-t-on écrire le mot ? Moins prussienne:

"Il m'a semblé qu'il y a moins de cohésion chez Wacker que chez nous. Les faits ne sont pas centralisés et il y a des divergences de vues entre les différents chimistes".

Autre sujet d'étonnement, mais cette fois concernant la polymérisation:

"Ce sont des procédés empiriques où les indices de fin de réaction (polymérisation ou condensation avec le formol, ou saponification) sont appréciés par des ouvriers spécialisés. La seule fabrication qui soit vraiment dans un stade de production normale est la fabrication des Vinnapas U et B; les deux autres (Pioloform et Polyviol) en sont encore à leur début et sont suivies par un chimiste car elle ne repose pas sur un procédé défini".

Sur le plan technique, on prend connaissance des produits fabriqués et des procédures ou des façons de faire mises en œuvre. Ce sont:

- Le Vinna, nom par lequel est désigné l'acétate de vinyle monomère,
- les Vinnapas U, polymérisé en masse (production de l'ordre de 7 tonnes/mois et B, polymérisé en solution production de l'ordre de 5 tonnes/mois)
- le Polyviol, alcool polyvinylique (production de l'ordre de 2 tonnes/mois), produit résultant de l'hydrolyse du polyacétate,
- le Pioloform (production de l'ordre de 0,5 tonne/mois), famille de produits résultant de la réaction de l'alcool polyvinylique et d'un aldéhyde (formal, éthanal, butanal).

Les préparations de polyacétate de vinyle en suspension et en émulsion sont au niveau étude demi-grand.

3.2 Début de la production à la S.U.C.R.P.

Les travaux sont pris en charge, à Lyon, dès le retour de la mission chez Wacker, en janvier, tantôt rattachés à l'atelier demi-grand (1937), tantôt au sein des laboratoires de recherches de la Direction Scientifique (1938-1940) (*Laboratoire des matières plastiques*), enfin associé à l'atelier de

¹⁴ Revue des Matières Plastiques 203,267 (1937); 20,49 (1937); 96 (1939)

Saint-Fons-C, à partir de 1941 (*Laboratoire d'Application des Matières Plastiques*).

Les formules fournies par Wacker sont répétées à Saint-Fons, dès le retour de la première mission, pour les produits des types B et H, un peu plus tard pour les autres, tout en commençant à échantillonner les clients potentiels avec des produits de Wacker.

Les premiers travaux se développent non sans quelques problèmes tant au niveau monomère que polymère. On est prévenu et encouragé par le francophile et francophone Dr Berg. *"Pour illustrer ces difficultés le Dr Berg nous a signalé qu'autrefois ils fabriquaient sans difficultés le Vinnapas B. Le point de fusion était de l'ordre de 160°. Sans avoir pu trouver aucune raison et malgré leurs nombreux efforts, ils n'ont pu arriver qu'à des points de fusion de 120-130° maximum. De même ils ont obtenu pendant un certain temps un Vinnapas insoluble dans l'alcool à 95°: ils sont dans l'impossibilité absolue de le refaire. Ces difficultés ne sont pas spéciales au polyacétate de vinyle; il est connu, en Allemagne, paraît-il, que l'I.G. éprouverait actuellement les plus grands ennuis dans la fabrication des Bunas. De même, le Dr Berg a eu récemment un entretien avec M. Roehm, de Röhm et Haas qui lui a dit qu'il arrivait que, pendant quelques semaines, il n'était pas capable de sortir un Plexiglas convenable (...)"* Le Dr Hess considère que *"les dérivés vinyliques comme toutes les résines synthétiques actuelles sont encore à leur enfance et qu'il y a de gros progrès à faire. Il ne faut pas se laisser décourager par les échecs mais que ce doit être, au contraire, une raison de progresser"*¹⁵.

On va effectivement progresser plus ou moins régulièrement selon les différentes familles de produits: résines de polyacétate de vinyle, émulsions, alcools polyvinyliques, acétals polyvinyliques.

3.3 Les résines à Rhône-Poulenc

L'accord avec Wacker met à la disposition de la S.C.U.R.P., toute la gamme des polyacétates de vinyle préparés en solution, en masse et en suspension. (L'émulsion constitue en soi une famille distincte car les applications mettent en œuvre les propriétés particulières apportées par la nature micronique du milieu dispersé).

- Polymérisation en solution. (PAV 7 – Annexe 7)

Elle est conduite dans l'acétate de méthyle ou l'éthanol, à l'ébullition, en présence de peroxyde de benzoyle comme initiateur. Elle ne pose pas de problème majeur sinon que dans le procédé Wacker, la masse n'étant pas agitée, des surchauffes sont possibles. On introduit donc une agitation. Dès juillet 1937, des préparations sont faites à l'atelier demi-Grand. Les conditions sont définies pour obtenir trois types de produits correspondant à la gamme des polyacétates de l'I.G. Farben vendus sur le marché français: haute viscosité (180 à 200 cPs), moyenne viscosité (35 à 40 cPs), basse viscosité (7 à 10 cPs) (résines H, M, B). On opère dans l'alcool méthylique pour les qualités de basse masse moléculaire, dans l'acétate de méthyle pour celles de hautes masses. En septembre 1937 on a produit environ 300 kg de résines en solutions et échantillonné 92 clients.

- Polymérisation en suspension. (PAV 6 - Annexe 6)

Chez Wacker, le procédé est encore en phase d'expérimentation (Résines UW). C'est, a priori, un procédé très intéressant car, d'une part, il doit permettre de fabriquer des polymères de masses moléculaires très élevées dont les solutions seraient trop visqueuses pour être manipulables, d'autre part, le produit est obtenu sous forme de perles ("granules" dans le langage des gens de la S.U.C.R.P.), faciles à séparer du milieu de polymérisation aqueux, par simple essorage ou filtration, que l'on peut mettre en solution aisément, ensuite, pour les besoins de la commercialisation. Le

¹⁵ La polymérisation reste un sujet d'étonnement pour les Lyonnais qui notent *"Très important pour la réussite de la polymérisation est la qualité de l'acétate de vinyle et il semble qu'il y ait là un grand mystère. Autrefois les opérations de polymérisation partaient souvent au plafond, l'acétate était trop actif. Aujourd'hui l'acétate fabriqué d'après le même procédé est beaucoup moins actif et on ne sait pas d'où cela vient."*

procédé consiste, en effet, à disperser le monomère dans l'eau, en présence d'alcool polyvinylique jouant le rôle de dispersant et d'agent protecteur, sous forme de gouttelettes qui progressivement, par chauffage en présence d'un initiateur, se polymérisent en microbilles, de diamètres variables selon les conditions opératoires, toujours à l'échelon millimétrique. Ce procédé n'est pas nouveau, même s'il fait l'objet d'un brevet de Wacker: on s'interroge d'ailleurs quant à la liberté d'exploitation que ce dernier confère face aux brevets de I.G. (BF 798.036 du 20 novembre 1934) qui utilise un copolymère styrolène-anhydride maléique comme colloïde protecteur, d'I.C.I. (E.P. 444.257 du 17 septembre 1934) mettant en œuvre l'alcool polyvinylique, mais à des taux beaucoup plus élevés (0,1 à 10% au lieu de 0,01 à 0,05%).

Le problème pratique reste la stabilité de la suspension (qui se "coupe" avec comme conséquence une prise en masse, dans le réacteur, du polymère gonflé de monomère) et l'adaptation à tous les polymères quelle que soit leur viscosité (car les perles de faible viscosité ont tendance à coller entre elles, surtout à température élevée). Le procédé Wacker d'origine est effectivement peu fiable: les prises en masse sont fréquentes; elles se produisent, en général, 30 minutes après le début de la dispersion. Dans ce procédé l'acétate de vinyle est d'abord polymérisé en masse dans un réacteur, sans agitation, avec le peroxyde de benzoyle comme initiateur, et l'acétaldéhyde comme limiteur de chaîne. Le collodion visqueux obtenu est dispersé ensuite dans l'eau en présence d'alcool polyvinylique d'indice de saponification supérieur à 100, sous agitation. Il est essentiel, d'après Wacker, de pré polymériser le monomère jusqu'à l'obtention du collodion le plus visqueux possible mais cependant encore dispersable en gouttelettes. Le laboratoire de Saint Fons apporte des modifications sur la préparation du collodion, effectuée, ici, sous agitation, et sur les caractéristiques de ce collodion, essentiellement sa viscosité déterminée sur un prélèvement effectué sous vide. Cette viscosité mesurée par le temps de chute d'une bille d'acier de 3,17 mm de diamètre, sur une longueur de 150 mm qui doit être supérieur à 40 secondes.

Les essais au demi-grand débutent en novembre 1937. La polymérisation en suspension est pratiquée régulièrement à partir de février 1938, en qualité moyenne viscosité. Courant 1939, le produit est fabriqué à l'atelier au niveau du réacteur de 650 litres. L'appareillage permet de produire 220 kg/jour et, avec quelques modifications, 300 kg/jour.

La polymérisation en suspension présente cependant quelques faiblesses lorsque la masse moléculaire du polymère est faible ou moyenne (i.e. Faible viscosité en solution), cas des qualités B ou M. Lors du séchage et du stockage les perles s'agglomèrent et se prennent en bloc "*ce qui enlève une grande partie de l'avantage de la polymérisation en granules*". De plus, comme on l'a indiqué plus haut dans le cas des qualités de très faible poids moléculaire, cette facilité d'agglomération se manifeste déjà dans le réacteur où les "coupures" sont fréquentes.

- Polymérisation en masse (PAV 7 - Annexe 7).

Elle est entreprise plus tardivement. Le monomère, additionné d'une petite quantité d'acétaldéhyde (1,27 à 3,4%), est polymérisé à température de reflux en présence de peroxyde de benzoyle (0,02 à 0,1%). La polymérisation conduit à une masse visqueuse. Une fois achevée, on élimine, sous vide, acétaldéhyde et monomère résiduaire. La température est montée à 125°C et le produit coulé dans des plateaux d'aluminium enduits au préalable d'une légère couche de stéarine pour éviter l'adhésion. La résine se refroidit dans ces plateaux et s'en détache ensuite sans aucune difficulté sous forme de plaques transparentes et incolores qui sont concassées. En juin 1939, la capacité est de 3 tonnes/mois sur la base d'une opération /jour.

C'est le procédé dit "plaque" que l'on exploite ensuite sans problème à partir de la fin de l'année 1938 pour la production de polymère de masse moléculaire faible.

- Situation commerciale en 1948

A cette date, Rhône-Poulenc propose la carte suivante :

Rhodopas type	viscosité ¹⁶	mode de polymérisation
B	10 cPs	solution, plaque
M	40	solution, suspension, plaques
H	200	solution, suspension
HH	450/600	solution, suspension
HHH	5000/6000	suspension
U150	20.000/25.000	suspension

Selon la viscosité le point de fusion évolue entre 65°C et plus de 200°C. Pour les très hautes masses moléculaires le produit se décompose avant fusion.

Cette série constitue une bonne gamme couvrant les caractéristiques des échantillons des produits concurrents dont on a pu disposer (I.G.Farben (Mowilith NN, N, H, 115, HX), Wacker (Vinnapas B5, B17, B60, U1.5, U30) Société Française Nobel (Gomme 25008), Shawinigan (Gelva 2.5, Gelva7, Gelva 20, Gelva 45), R.V.A.- Progil (Ervinyl 0, Ervinyl 1), Etablissements Kuhlmann (Résovyll NC, NM, ND, NNF)¹⁷.

La répartition des ventes selon les qualités est la suivante:

B	6,1%
M	32,8%
H	53,5%
HH	7,6%

dont 68% en solution et 32% solide.

Durant cette première année complète de production (1938), on a fabriqué 3230 kg par les deux procédés "solides" (granule et plaque) et 870 kg (compté en sec) en solutions vendues en l'état, pour un marché français potentiel estimé à 40 tonnes. Le seul débouché important est, alors, celui des apprêts pour chapeaux. Pour cette application on vend à Gignoux et Barbezat, Apprêts Star, Mélior, Meyer. On essaye de pénétrer dans le marché des papiers adhésifs (Deschamp et Prévost), des encres, (avec quelques petits ordres (Delarue et Defaix), du textile (Société des Tissages de Vallereuil) des peintures et vernis (Fabrikoid, Duclair), du papier (papier Pergs).

En juin 1939, la capacité de production est de :

5 tonnes/mois (extensible à 10 t/m avec 2 opérations/jour). Pour la qualité suspension, 3 tonnes/mois à 6 t/m, pour la qualité plaque.

La production elle-même, augmente rapidement jusqu'en 1941. Elle s'abaisse l'année suivante en raison des difficultés d'approvisionnement en matières premières

3.4 Evolution des fabrications de Rhône-Poulenc

- Situation industrielle en 1948

Toutes les fabrications sont à Saint Fons

**Rhodopas en granules.*

La fabrication est assurée par deux autoclaves de 2.000 litres en aluminium, selon la formule suivante:

-l'acétate de vinyle: 750 Kg
-le Rhodoviol: solution à 10% :1,2 litres

¹⁶ La viscosité est exprimée en centipoise pour une solution à 20% dans le mélange acétate d'éthyle (15)-alcool éthylique à 95° (85), à 20°C.

¹⁷ Les références sont dans l'ordre des viscosités croissantes

-peroxyde de benzoyle: 0,2 kg

-acétaldéhyde :5kg

La polymérisation dure de 8 à 12 heures entre 70 et 92°C. Capacité mensuelle 30 tonnes

**Rhodopas en plaques*

La polymérisation est effectuée dans un appareil de 1500 litres. La formule contient les mêmes composants que dans la polymérisation en granules (monomère, acétaldéhyde, peroxyde de benzoyle) mais en proportion variable selon les références)

La polymérisation dure 8 heures à 70-120 °C. La masse est coulée sur des plateaux puis broyée. Capacité 23 tonnes/mois

**Rhodopas en solution (alcool, acétate d'éthyle ou mélange)*

L'atelier dispose de deux polymériseurs: 650 litres et 1500 litres pour qualité HH 40 AB

Capacité maximum 39 tonnes /mois.

Situation industrielle en 1961

La production est maintenant répartie sur trois sites Saint Fons, Roussillon (à partir de 1961), Chalampé (depuis 1960). Roussillon et Chalampé ont une vocation de production de gros volumes basée sur des procédés confirmés. L'atelier de Saint Fons est, en principe, d'avantage dédié aux petites fabrications et à celles en cours de développement, mis à part les produits en solution qui reste son apanage exclusif.

Roussillon

- Polymérisation en plaques. Toute la capacité installée (75 tonnes/mois) est destinée à la production de Rhovinal. Pour l'avenir on prévoit une extension à 200 tonnes/mois, dont 130 pour le formal avec 4 polymériseurs de 1500 litres de Saint Fons

Saint Fons C

- Polymérisation en plaques. La capacité actuelle est de 140 tonnes/mois (6 polymériseurs de 1500 litres). Elle doit être ramenée à 50 tonnes/mois de produits pour essais avec 2 polymériseurs de 1500 litres

- Polymérisation en granules. La capacité actuelle est de 30 tonnes/mois (6 "polymériseurs " de 1500 litres). Elle doit être ramenée à: 40 tonnes /mois de produits pour essais avec 2 polymériseurs de 1500 litres

- Polymérisation en solution. Sa capacité (50 tonnes/mois) est doublée.

Chalampé

- Rhodopas en granules. Capacité : 180 tonnes/mois (6 "granuleurs") ; doit passer à 280 tonnes (10 autoclaves). Le colloïde protecteur est le Natrosol

Situation industrielle après 1961

La production de Saint Fons, comme prévu, est allégée au profit de Chalampé et de Roussillon, l'atelier de Saint Fons étant réservé aux fabrications de faible tonnage ou expérimentales. La polymérisation en plaques est transférée à Roussillon intégralement en 1969.

Ensuite c'est le désengagement total de l'atelier de Saint Fons (plaques en 1975, suspension en 1976) et de l'usine de Chalampé (1979)

3.5 Production

Le tableau PAV 8 (Annexe 8) donne les volumes de production sur la période 1938-1980

3.6 Les différentes qualités et les applications

Au fil des années, la gamme de ces Rhodopas ne s'élargira pas beaucoup à l'exception importante d'un homopolymère de basse viscosité (type BB), destiné principalement à l'application

gomme à mâcher¹⁸. L'accès à une bonne qualité commerciale demandera plusieurs années de perfectionnement : l'absence totale de goût exige une maîtrise des composants chimiques résiduels: initiateur, monomère, limiteur de chaîne, impuretés diverses. Les premiers essais pour échantillonnage et petites ventes débutent en 1948 (1948: 1,4 tonnes); 1949: 19 tonnes; 1950: 62 tonnes; 1951: 106 tonnes. Il s'agit de qualité "en plaque" où la polymérisation est conduite en présence d'acétaldéhyde avec le peroxyde de benzoyle comme initiateur. En fin d'opération l'acétaldéhyde restant est chassé par entraînement à la vapeur. La formule évoluera, au fil des années, vers un système en solution dans l'isopropanol, avec peroxyde de lauroyle, sans acétaldéhyde. A côté de l'homopolymère pour gomme à mâcher sera développé un copolymère acétate de vinyle-acide crotonique pour formulations cosmétiques, par le procédé en plaque d'abord, en suspension à partir de 1970.

Dès l'origine les applications concernent:

- les vernis. Les polyacétates de vinyle possèdent un bon pouvoir liant vis à vis des charges et pigments.

- les apprêts pour feutre, paille, tissus.

- les adhésifs: collage sur métaux, bois, liège

Une partie de production est vendue à des sociétés comme Pechiney, la Société Française Nobel qui transforment elles-mêmes le polyacétate en produits dérivés, alcool polyvinylique, acétal. Mais une proportion très importante reste captive. Elle transformée par la S.U.C.R.P elle-même comme il est loisible de le constater à l'examen des chiffres suivants couvrant la période 1954 - 1966.

S.U.C.R.P. Polyacétate de vinyle (1954-1966)											
	Consommation interne					Ventes					
	Plaques		suspension		Total	BB (chewing gum)	H	à Nobel	à Pechiney	Consommation interne + ventes	% consom interne
	Saint Fons	Roussillon	Saint Fons	Chalampé							
1954	433		540		783	283	452	279	82		
1955	533		712		1245	288	335	174	24		
1956	585		895		1480	342	317	156	95		
1957	641		1142		1783	424	239	157	30		
1958	619		1341		1960	486	363	204	70	2970	
1959	515		1548		2063	543	279	34	106	2940	
1960	774		1013	1110	2897	430	328	0	119	3847	75
1961	1079		820	1670	3569	435	432		118	4500	79
1962	981	189	560	1787	3517	432	400		180	4330	81,2
1963	421	700	534	2280	3935	455	432		140	4918	80
1964	471	818	853	2561	4703	464	370		?	5580	84,2
1965	421	767	718	2777	4683	423	349		184	5528	84,7
1966	491	798	712	3161	5162	493	394		?	6001	86,1

4- Les émulsions vinyliques

4.1 Les émulsions vinyliques à Rhône-Poulenc

Dans le compte-rendu de la visite de la délégation de la S.U.C.R.P. au Consortium für Elektrochemische Industrie, à Munich, du 2 au 23 janvier 1937, les émulsions vinyliques sont citées comme une nouveauté "*dont on espère beaucoup*", qui fait l'objet du brevet BF 801.034. On sait simplement que, pour ce type de fabrication, l'alcool polyvinylique est utilisé comme émulsifiant.

¹⁸ La société Canadian Electroproduct Cy a déposé un brevet de gomme à mâcher se substituant avantageusement à la gomme de sapotiller en 1927 (BF 643.420 du 7 novembre 1927, priorité américaine du 8 novembre 1926) "*obtenue par le traitement d'un ester vinylique au moyen d'un aldéhyde*". On ne parle pas de polymérisation mais il est indiqué que par chauffage du mélange, par exemple acétate de vinyle-acétaldéhyde, celui-ci se transforme en gomme (Egalement BF 643.419)

Les essais du Consortium en sont donc à leurs débuts. Et ce n'est que plusieurs mois plus tard, lors d'un second voyage, que le Directeur des Recherches peut rapporter de Burghausen une formule que Wacker exploite au laboratoire, à l'échelle du ballon de 2 litres.

Selon le protocole opératoire de Wacker, à une solution d'alcool polyvinylique d'indice de saponification 120 (15 parties) dans 135 parties d'eau, on ajoute sous vive agitation, par portions, durant 30 minutes, 300 parties d'acétate de vinyle, puis 3 cm³ d'eau oxygénée à 30% : chauffage au bain-marie, à reflux, jusqu'à cessation du reflux soit environ 3 heures. "*On confectionne des émulsions à 30, 40, 50, 60 et même, paraît-il, à 70% L'émulsion la plus courante est celle de 50%; elle sert à coller le bois et est employée surtout pour coller les modèles de fonderie. L'émulsion à 60%, additionnée de quelques plastifiants sur la nature desquels on n'est pas encore bien fixé, sert pour coller les contreforts de chaussures.*"

Dès le retour de cette mission, les Lyonnais procèdent aussitôt à un essai et reproduisent sans peine un échantillon à 65% d'extrait sec, donné par Wacker. Au cours des mois suivants, de petites quantités sont fabriquées à l'atelier demi-grand (56 kg à 50% d'extrait sec, en janvier 1938) qui sont échantillonnées auprès de plusieurs clients. Pour répondre à des réclamations sur la stabilité des émulsions, quelques modifications du mode opératoire sont apportées: réduction du taux d'alcool polyvinylique de 4 à 3% mais surtout ajout d'un tensioactif, le Nekal, au taux de 1 à 2%. Il s'agit là de palliatif, et c'est à une refonte complète de la formule que l'on souhaite procéder.

Rhodopas 5000 et 6000

Un nouveau protocole est mis au point dans les laboratoires de Saint Fons. Il permet d'obtenir des dispersions parfaitement stables, même en milieu dilué; les films obtenus après séchage sont transparents. Les essais sont conduits au niveau demi-grand (réacteur de 100 l) dans le courant du 3^{ème} trimestre 1938. Le premier essai de fabrication (réacteur de 650 litres) a lieu en janvier 1939: la capacité de production est alors de 350 kg/jour.

À part la présence de Nékal (0,1%), les composants chimiques sont ceux de la formule Wacker, initiateur: eau oxygénée, émulsifiant: alcool polyvinylique d'indice de saponification de 120/140 et de viscosité 12 à 15 secondes¹⁹. C'est le mode opératoire qui diffère: l'acétate de vinyle monomère est introduit en deux parties, en deux temps:

- Première partie à froid avec la totalité des autres constituants, puis, après montée en température à 58°C et polymérisation,

- Introduction de la seconde partie à la température d'ébullition.

Par ce procédé la réaction est bien maîtrisée. L'émulsion obtenue est stable. Elle sort de l'autoclave à 52% d'extrait sec ramené à 50%, après dilution (Rhodopas 5000). Une formule à 60% est également mise au point (Rhodopas 6032 devenant 6000). L'intérêt, insoupçonné à cette époque, de cette procédure, est de conduire à une dispersion de particules de 0,6 à 2 microns de diamètre, donc à des "grosses particules", particulièrement favorables à certaines applications (colles notamment), qui va lui apporter une renommée durable. Le procédé initial conduisait, lui, à une dispersion de particules de diamètre plus fin.

Dès 1938, une petite production est assurée par l'atelier demi-grand (328 tonnes sont produites durant cette année), relayée par l'atelier de Saint Fons en 1940, avant d'être transférée à l'usine de Roussillon. Fin décembre on installe un réservoir de 40 m³ pour le monomère et met en place les appareils pour l'émulsion vinylique. C'est en janvier 1941, en effet, que démarre la fabrication de l'émulsion vinylique selon la formule précédente, à un niveau industriel, en réacteur de 3 m³ (production de 1,7 à 2 tonnes par opération). Le premier mois 12.946 kg d'émulsion de Rhodopas 6000 et 5.314 kg d'émulsion plastifiée sont fabriqués.

Le Rhodopas 6000 (ou du moins son protocole de préparation) va constituer la base unique puis, ensuite, l'essentiel de la gamme des dispersions de la S.U.C.R.P. Pendant près de quinze ans,

¹⁹ Temps de chute verticale sur 25 cm, d'une bille d'acier de 3,17 mm de diamètre, dans une solution aqueuse à 10% d'alcool polyvinylique, à 20°C".

déclinée en un nombre très réduit de qualités, ce sera la seule émulsion fabriquée. Certes, la formule fera l'objet de travaux complémentaires mais, durant les dix premières années, moins pour l'adapter à ses applications ou répondre aux besoins du marché que pour en améliorer les conditions de fabrication. Il est vrai que, durant cette période de guerre et d'immédiat après-guerre, le problème essentiel est celui de la pénurie.

Au début de ces années 1940, on est confronté à deux problèmes inattendus, l'un d'exploitation proprement dit: la formule mise au point conduit "*à un encrassement rapide des polymériseurs, obligeant à des arrêts fréquents pour des nettoyages pénibles*", l'autre de droit d'exploitation: on craint de tomber sous la dépendance d'un brevet de I.G. Farben (B.F.798.036) qui mentionne l'emploi d'alcool polyvinylique. Wacker n'épouse guère ces scrupules mais pour Rhône-Poulenc il en va différemment; ce n'est pas dans l'habitude de la maison de passer outre. Il faut rechercher donc d'autres agents émulsionnants que l'alcool polyvinylique. Pour des raisons qui n'apparaissent pas dans les textes, c'est la gélatine qui est retenue. Sans modification du protocole opératoire, la production démarre à Roussillon à partir du 10 avril 1941. La gélatine est achetée à la maison lyonnaise Coignet. Mais, en ces temps de restrictions, la gélatine se fait rare: on cherche à s'en procurer partout...y compris auprès de I.G. Farben. Pour réduire la consommation, des formules mixtes gélatine-alcool polyvinylique sont étudiées en essayant d'optimiser les ratios des deux constituants en fonction de leur disponibilité, de leur prix et de leur efficacité. Ces variations sur ce même thème durent jusque 1949, date à partir de laquelle la gélatine est abandonnée. Entre temps, l'eau oxygénée est remplacée comme initiateur par le persulfate ...et l'encrassement a disparu.

Jusqu'en 1950 environ, à part quelques adaptations mineures pour répondre à un besoin d'un client particulier, l'émulsion Rhodopas 6000 demeure unique à la gamme S.U.C.R.P., et essentiellement pour les applications colles. Durant la période 1940-1950 l'objectif essentiel a été de produire, les contraintes venant moins des réclamations du client que des nécessaires adaptations aux problèmes d'approvisionnement en tous genres. À partir de 1950, la situation change: le Laboratoire d'Applications va devoir répondre à deux sollicitations du marché,

- d'une part, une diversification autour de la formule 6000 et l'amélioration de la qualité qui, jusqu'à présent, compte tenu de la période de guerre, n'était pas un problème majeur. Ces demandes portent sur le comportement rhéologique, la tenue à l'eau (la présence de fortes quantités d'alcool polyvinylique apporte une grande sensibilité à l'eau des films, et en particulier des joints de colle), la résistance au gel.

- d'autre part, l'apparition de nouvelles formules pour de nouveaux marchés. Ainsi trouve-t-on, en clientèle des émulsions dont la taille des particules ($< 0,5\mu\text{m}$) est significativement plus petite que celles du Rhodopas 6000, et qui conviennent mieux pour certaines applications, en particulier pour les peintures, dites en émulsion. Ce marché s'est développé beaucoup aux Etats-Unis, juste après la guerre, principalement avec des latex de copolymères butadiène-styrène et s'ouvre maintenant aux latex d'acétate.

L'engagement dans ces nouvelles voies est timide et les résultats mitigés. L'addition d'alcool allylique améliore favorablement la rhéologie des latex (formule type A). Pour la résistance à l'eau le traitement des dispersions au glyoxal est positif. On étudie également l'emploi d'alcool polyvinylique butyralisé pour améliorer la tenue au gel (formules type B). Mais les résultats sont inégaux et, dans ce dernier cas, les essais poussés jusqu'au stade industriel, à l'usine de Roussillon, ne sont pas concluants.

Dès 1950, on essaye de remplacer l'alcool polyvinylique par la gomme arabique. Pourquoi la gomme arabique ? Il semble que ce soit pour répondre au souhait d'un client hollandais, utilisant des produits anglais de ce type, dont on veut saisir le marché. Une formule est mise au point, en 1952, avec un système gomme arabique/Ekazol NH40 et persulfate comme initiateur, la polymérisation étant réalisée en deux étapes mais avec un ratio de 1/10 entre la première et la deuxième étape. Par rapport au Rhodopas 6000, c'est une formule à fines particules. Les résultats obtenus en clientèle ne sont pas satisfaisants. Mais on continue l'étude de cette dispersion fine et la petite production expérimentale est commercialisée sous le nom de Rhodopas AG. La mise au point apparaît difficile, en partie à cause de l'inconstance de la qualité de ce produit naturel (des traitements au carbonate de

soude sont nécessaires). L'essai d'extrapolation au niveau industriel, à Roussillon, en 1956, est un échec.

A cette date, la carte commerciale officielle de la S.U.C.R.P. est composée de 4 références:

* Rhodopas 6000 (extrait sec 56%, diamètre des particules 1 à 2 µm). Applications préconisées: colles, peintures, sols sans joint, textile, enduction, agglomérant.

* Rhodopas 5425. C'est un Rhodopas 6000 plastifié avec 25% de phtalate de butyle, à 54% d'extrait sec, mis au point en 1951. Caractéristiques et applications préconisées identiques à celles du Rhodopas 6000.

* Rhodopas 6000 RH: produit identique au Rhodopas 6000, mais traité au glyoxal, il donne des films de meilleure tenue à l'eau.

* Rhodopas 6000 AG, à la gomme arabique (extrait sec 51%, diamètre des particules 0.5µm). Applications recommandées: apprêts pour textile, enduction de papier, papiers peints.

Les productions correspondantes sont les suivantes:

Rhodopas 6000	5591 tonnes
" 6000 RHG	241 "
" 6000 AG	23 "
" 5425	205 "

et la répartition des ventes par applications:

Colles	3822 tonnes
Enduits papier, tissus	719 "
Peinture, vernis	471 "
Parquets sans joint	356 "
Boîtes de conserves	130 "
Divers	542 "
Total	6040 "

C'est dire que la production concerne, pratiquement, un seul marché avec un seul produit de base.

La montée en puissance de la concurrence

L'année 1956 apparaît comme une année charnière sur la base d'un constat prenant en compte:

- les difficultés rencontrées dans les récentes tentatives de mise au point
- l'élargissement du marché des émulsions de polymères vinyliques et vinylacryliques à des secteurs très prometteurs comme celui des peintures,
- l'émergence d'une concurrence nationale jusque là presque inexistante.

On ne peut mieux faire que de citer les commentaires de la division commerciale dans son rapport d'activité pour l'année 1956.

"Le simple examen des chiffres montre (...) un accroissement important de nos ventes, tout au moins en ce qui concerne les acétates de polyvinyle et leurs dérivés. (...) En réalité, la situation n'est pas aussi rassurante qu'elle le paraît et, si nous avons jusqu'à présent profité de l'absence de concurrence sérieuse sur le marché français, les réactions de l'exportation font ressortir les faiblesses de notre position..."

En ce qui concerne les émulsions Rhodopas la situation se présente différemment suivant les applications:

1°) Colles (62% de nos ventes)

2°) Enduction (12% de nos vente)

Le marché nous est acquis à l'heure actuelle et doit pouvoir être conservé. Il faudra cependant surveiller la concurrence: Hoechst-Nobel qui n'est pas encore apparue sur le marché.

Pour ces usages les réclamations sont rares et, en général explicables par des difficultés passagères

de fabrication.

3°) Peintures

Bien que nous fournissions quelques fabricants de peinture, nous pouvons dire que ce débouché qui sera très important nous échappe. De l'avis de fabricants tels que : Valentine, Van Malderen...certaines Mowilith, et en particulier, la DV SO₂, sont mieux adaptées à cette application. Nous n'avons rien à proposer de comparable et il est peu probable que nos nouvelles émulsions AG, à grains fins, modifient cet état de chose. On peut évidemment faire des peintures avec nos émulsions mais il sera difficile de lutter contre des produits prévus spécialement pour cet usage et dont la compatibilité avec les pigments et la lessivabilité seront supérieures.

4°) Apprêts

Là aussi la résistance à l'eau et à la décantation de nos émulsions est critiquée.

5°) Recouvrement de fromages

Malgré les accords qui nous lient avec les fromageries Bel, cette application n'est pas encore au point.

En résumé, si nous devons conserver les colles, les applications nouvelles des émulsions vinyliques sont pour nous fort compromises et la concurrence fera naturellement porter ses efforts sur ces débouchés" (570605).

Effectivement la concurrence arrive. Ce sont :

* Pechiney qui a acheté une licence à une petite société américaine, Polyco (absorbée par Borden), licence couvrant non seulement des polyacétates de vinyle (et copolymères) pour colle et peinture, mais également des formules butadiène-styrène; Pechiney démarre sa production d'Afcolacs à l'usine de Ribécourt dans l'Oise, en mars 1956.

* Saint-Gobain, qui dispose d'une petite fabrication de latex de polyacétate de vinyle à la gomme arabique à Montluçon (Emultex) selon une licence Revertex

* La Société Nobel et surtout le groupe Hoechst-Nobel (Société Polysynthèse), en cours de constitution, qui va devenir opérationnel en 1957-1958 et bénéficier de tout l'acquis de la société allemande Hoechst, sans compter les Beckacite, Gerland, Rousselot, SERS, Valentine, Calvé et autres Organosynthèse, pour l'instant clients en polymère d'acétate de vinyle mais dont certains commencent à polymériser ou envisager de polymériser dans leurs propres usines. La S.U.C.R.P. peut apprécier la politique de ses clients d'après ses facturations puisqu'elle est la seule productrice d'acétate de vinyle monomère en France.

Face à cette situation, l'organisation est modifiée; les tâches et leur répartition sont plus clairement définies. Les activités du Laboratoire d'Application de l'atelier de Saint Fons-C sont scindées en deux: la polymérisation est maintenue sur le site de Saint Fons, sous le sigle RTR (Recherches Techniques Résines), la transformation affectée à Vénissieux au sein du nouvel Atelier d'Application de Vénissieux (AAV).Ce mouvement sera effectif en 1957.

Au niveau des recherches techniques, dès la fin 1957, les résultats obtenus sont déjà intéressants. On peut reprendre l'échantillonnage interrompu de Rhodopas 6000 AG; les services de recherches ont fabriqué du vinylsulfonate (décrit dans les FIAT) et contre-typé les émulsions type DV de Hoechst. Enfin une nouvelle formule, non prévue au programme, est expérimentée: c'est un copolymère acétate de vinyle, maléate de butyle, acide crotonique, vinylsulfonate, base d'un système qui se développera sous la dénomination de Rhodopas 5000 SMR.

Pendant les dix années qui vont s'écouler avant la constitution de la Société REDIS et la fusion des gammes émulsions de la S.U.C.R.P. et de Pechiney-Saint-Gobain, sans négliger la formule 6000 classique, l'activité des recherches se porte principalement sur les émulsions à fines particules visant essentiellement le marché peinture. On ne décrira pas ici toutes les formules synthétisées conduites jusqu'au stade pilote, voire industriel, puis abandonnées par nécessité. On se bornera à citer les ci-dessous les principales qualités produites industriellement, à Roussillon, en 1967, juste avant la création de la société Redis.

Rhodopas	6000	12036 t.		homopolymère classique
"	6000 RHG	72 "		traitée glyoxal
"	5000 E	283 "		sur alcool polyvinylique 25-140
"	5000 AG	146 "		sur gomme arabique
"	5420 Z	62 "		5400 B + plastification spéciale
"	5425	1895 "		6000 plastifié
"	5000 SMR	2223		Copolymère maléate de butyle
"	5000 M	891		"
"	5200 SMR	242		"
"	5500 M2	179		Copolymère maléate butyle et octyle
Production totale		19.062 t		

Durant cette période des systèmes seront mis au point dont le développement se fera ultérieurement ; c'est le cas des copolymères acétate-versatate de vinyle. Par contre, pour des raisons différentes, ni le copolymère acétate de vinyle-éthylène sur lequel on avait fondé beaucoup d'espoirs, ni les copolymères acétate de vinyle-esters acryliques en concurrence avec les produits Pechiney-Saint-Gobain, ni les copolymères à base de propionate de vinyle, débouchés espérés des surplus d'acide propionique, ne verront le jour industriellement.

Evolution de l'outil industriel, à l'usine de Roussillon.

On a vu que le premier réacteur de 3 m³ avait été installé à Roussillon en 1941. A partir de 1950 d'autres réacteurs du même type sont opérationnels: 1 en 1950, 2 en 1953, 2 en 1954, puis 3 entre 1954 et 1959, complétés par deux polymériseurs "omnibus" en 1959. En juillet 1960, est démarré un appareil de 14 m³, à chargement automatique. C'est le premier d'une série.

Production : voir tableau PAV 9 (Annexe 9)

Evolution des ventes (jusqu'en 1966)

Le tableau PAV 10 de l'annexe 10 précise les principaux débouchés connus durant la période 1950-1966. Il faut noter la part croissante occupée par le marché des enduits et des peintures après 1956 et, à partir de 1960, le décollage assez spectaculaire des applications liées à l'industrie du bâtiment (additif pour ciment)

La création de la Société Redis

A partir de 1968, l'atelier de polymérisation en émulsion est géré par la Société Redis qui a en charge également l'atelier de l'usine Pechiney-Saint-Gobain de Ribécourt. Il s'ensuit, comme conséquence, une harmonisation des gammes des deux sites et la suppression de certaines références, une réorganisation de la vente et un changement d'appellation des produits (par exemple le Rhodopas 6.000 devient Rhodopas A010)

La production des émulsions de polyacétate de vinyle a été définitivement arrêtée à l'usine de Roussillon en 1986 et transférée à l'usine de Ribécourt.

4.2 Les émulsions vinyliques à Pechiney

En 1954, la Direction de Pechiney décide de monter une installation de production de dispersions aqueuses de polyacétate de vinyle, obtenu par polymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle monomère. Pour démarrer, un procédé est acheté à la société américaine Polyco installée près de Boston. La société Polyco fabrique aussi des dispersions de copolymères d'acétate de vinyle et d'esters acryliques, de copolymères styrène-butadiène et de l'alcool polyvinylique, dans trois lieux différents. L'intérêt de ces latex est leur pouvoir liant, leur capacité à faire adhérer des charges entre elles, à les fixer sur un support (minéral ou organique). L'application se fait à partir de la dispersion aqueuse. Par évaporation et séchage, les particules de polymère coalescent en formant une phase

continue, insensible à l'eau. Les émulsions de polyacétate de vinyle sont fabriquées depuis longtemps par Rhône-Poulenc: elles sont préconisées surtout pour l'industrie des colles. Aux Etats-Unis elles ont beaucoup de succès notamment pour la fabrication de peinture.

La licence de Polyco a été payée comptant; le contrat ne liait Pechiney que pour deux ans. Une petite installation, composée de deux autoclaves de 4 m³ est montée à Ribécourt. A partir de 1956, sont fabriquées des émulsions de polyacétate de vinyle et de copolymères acétate de vinyle-maléate de butyle, acétate de vinyle-esters acryliques, puis à partir de 1957 de copolymère de butadiène et de styrène, riches en butadiène. Afcolacs est la marque de commercialisation.

En 1959, l'équipement comprend deux réacteurs de 2 m³, 1 de 4 m³, 2 de 10 m³ avec une extension de capacité prévue à 1200 t/mois. La capacité de production est de 5.000 t/mois en 1974 avec des réacteurs de 30 m³. Par la suite, l'usine de Ribécourt deviendra la structure d'accueil des fabrications d'émulsions vinyliques provenant de Rhône-Poulenc (usine de Roussillon) et de Saint-Gobain (usine de Montluçon).

4.3 Les émulsions vinyliques à la Compagnie de Saint-Gobain

En 1953, Saint-Gobain crée, avec la société anglaise Prodorite, la Société l'Anticorrosion, L.A.C., (participation de Saint-Gobain 2/3, Prodorite 1/3) pour promouvoir en France, les produits des deux sociétés dans le domaine de l'anticorrosion. Sans grands moyens, la société végète. En 1958, Saint-Gobain revend la moitié de sa participation à la société Gerland.

Pour compléter la gamme de L.A.C, on est amené, en 1954, à prendre langue avec la société anglaise Revertex pour acquérir une licence de fabrication du Plasolém, mélange de latex de caoutchouc et de ciment. Cette société est connue pour avoir mis au point et développé un procédé de concentration des latex d'hévéa pour en faciliter le transport (Stabilisation par un colloïde alcalin, en présence d'ammoniaque puis évaporation)^{viii}

On en profite pour signer également un accord de principe donnant à Saint-Gobain, pour la France et ses territoires coloniaux, les droits de fabrication d'une émulsion de polyacétate de vinyle mise au point par la société anglaise, émulsion qui a beaucoup de succès, en Angleterre, dans le marché en pleine expansion des peintures vinyliques.

Le développement de l'Emultex est prévu en deux temps, d'abord l'approvisionnement directement d'Angleterre du latex d'acétate que l'on plastifie sur place en France: un atelier provisoire de 60 t/mois est construit à cet effet, puis la construction d'un atelier définitif d'une capacité de 100 à 200 tonnes/mois.

Où installer ces équipements ? Le marché est essentiellement situé dans la région parisienne. Mais les équipements et infrastructures que la Compagnie de Saint-Gobain possède à Aubervilliers ne sont pas adaptés. Reste Saint Fons et Montluçon. Pour différentes raisons : éloignement par rapport à Paris, manque de bâtiment à Saint Fons, ...et par souci de discrétion ("*s'agissant d'une fabrication qui nous fera concurrencer Rhône-Poulenc, il n'est pas indiqué de s'installer à Saint Fons où l'on peut être assuré d'avoir des fuites par le personnel ouvrier*"), c'est Montluçon, l'ancienne verrerie reconvertie à la polymérisation en émulsion du chlorure de vinyle, qui est retenu.

Emultex : Production (en tonnes)		
1955 : 0	1958 : 840	1961 : 622
1956 : 131	1959 : 945	1962 : 36 (arrêt)
1957 : 393	1960 : 1286	

La production démarre en 1956 avec un latex de polyacétate de vinyle homopolymère, plastifié au phtalate de butyle et d'éthyle, utilisant la gomme arabique comme émulsifiant.

La production de ce latex, unique émulsion vinylique de Saint-Gobain, sera transférée à l'usine Pechiney-Saint-Gobain de Ribécourt, six ans plus tard, en 1962.

4.4 Les émulsions vinyliques à la Société Française Nobel .

Fin 1956, un projet d'accord est signé entre la Société Française Nobel et les Farbwerke Hoechst (représentés en France par la société Peralta). Le holding, La Société Centrale de Dynamite, dont fait partie la Société Nobel Française, est déjà liée à Hoechst dans la Société Industrielle pour la Fabrication des Antibiotiques (SIFA) pour "*la fabrication et l'importation éventuelle de divers produits pharmaceutiques en France*" depuis 1948. "*Compte tenu du développement du marché français des émulsions de polyacétate de vinyle, Hoechst désire augmenter en France la production réalisée par son agent Peralta, actuellement limitée sur ce marché par le contingentement des importations. Elle a demandé son concours à notre société qui est en train de réaliser un programme d'extension de ses installations actuelles de ses fabrications vinyliques, à Stains.*"

Le 12 avril 1957 est constituée la nouvelle société Polysynthèse. La fabrication est installée dans l'usine Nobel du Vert Galand.

Le 18 juin 1957, la Société Française Nobel est absorbée par la Société Bozel-Malétra

Le tableau des ventes d'acétate de vinyle par Rhône-Poulenc (Annexe 5) nous apporte quelques indications quant aux achats de monomère, même si, au fil des années, Rhône-Poulenc perd son exclusivité. Il est clair que Polysynthèse devient un acteur important dans l'industrie des émulsions vinyliques.

Sources:

**Archives Rhône-Poulenc: Besançon (SAMGRP) Dossiers 87BE3362 C3610, 86BE37 C534, 86 BE50, 86BE3469 C46119-118, 86BE3470, 92BE1134 E701087, 87BE3362 C46106, 86BE3470 C46120; 86 BE3471*

*Roussillon 250, 260, 265-269
Centre de Recherches de Lyon*

**Archives des sociétés Pechiney, Saint-Gobain, Société Française Nobel.*

-
- i Kaufman Trans.J. Plastics.Inst.365 1967
 - ii Kaufman op.cit.
 - iii Archives de la Société Pechiney (siège et Centre de Recherches d'Aubervilliers)
 - iv Archives de la Société Pechiney (courrier Jouven)
 - v Archives de Rhône-Poulenc. Note du 6 septembre 1945
 - vi Archives de la Société Saint-Gobain 661.45
 - vii Archives de la Société Saint-Gobain 431202
 - viii Kautschuk 1 2 1937