

PETITE ET GRANDE HISTOIRE DU POLYESTER PET

(polyéthylène téréphtalate ou polytéréphtalate d'éthylène)

Paul ANTIKOW, ingénieur ESCIL est entré à la société Rhodiacéta en 1955 au service Procédés. Il a fait toute sa carrière dans cette société, laquelle s'est ensuite appelée Rhône-Poulenc Fibre puis Rhône-Poulenc Textile. De 1987 à 1994, il a terminé sa carrière à RPT comme responsable des recherches textiles.



BELLE ETOILE St FONTS (France) – Le premier site du groupe RP qui a fabriqué industriellement du polyéthylène téréphtalate PET (Marque TERGAL) – photo 1978

L'histoire des polymères polyester linéaires est fortement liée à l'histoire plus générale du développement de la chimie macromoléculaire et des fibres synthétiques au XX^e siècle. A ce titre elle justifie ce modeste article, surtout destiné aux anciens d'un grand groupe chimique dont les activités se sont, pour une part, tournées durant plusieurs décennies vers les polymères. Ce n'est cependant qu'à la fin du texte que seront données quelques indications, tirées de plusieurs mémoires défilantes, sur les dates et les sites d'implantation des activités polyester dans le groupe RHONE POULENC, activités pratiquement toutes arrêtées aujourd'hui.

Précisons enfin qu'il ne sera question que du polymère saturé utilisé essentiellement dans des applications textiles de toutes natures et pour la confection de films et de corps creux (bouteilles) à l'exclusion des résines polyester insaturées polymérisables (pour les coques de bateaux par exemple).

La longue marche qui a conduit à la découverte du Polyester

Wallace Hume CAROTHERS est connu dans le monde entier (au moins des chimistes des macromolécules !!) comme l'inventeur du nylon et accessoirement du caoutchouc synthétique néoprène. Il est nettement moins connu comme l'un des pionniers de la chimie macromoléculaire, auteur d'études scientifiques de base établissant la nature chimique des polymères et de travaux fondamentaux identifiant les réactions de polycondensation entre réactifs difonctionnels.

Historiquement la première préparation d'un "polyester" fut rapportée par un nommé LOURENKO en 1863 qui n'avait aucune idée de la nature de la réaction qu'il avait mise en œuvre ni de la structure du produit obtenu. Il n'y eut évidemment aucune suite.

Revenons donc à CAROTHERS dont les travaux qui nous intéressent résultent d'une décision de la firme américaine DU PONT de NEMOURS de lancer, à la fin de 1926 et à l'instigation de son directeur des recherches chimiques C.M.A. STINE, un programme de recherches fondamentales sur les produits polymères. STINE proposa la constitution de plusieurs groupes d'étude, chacun chargé d'un aspect de la question : chimie organique, catalyse, études physiques, ... etc. Après approbation du Comité Exécutif de DU PONT, le programme fut lancé avec une allocation de 25 000 \$ par mois à partir d'avril 1927. Comme il n'y avait pas de scientifiques connaissant déjà ces questions, une rallonge fut attribuée pour financer des programmes de formation. (Que ceux qui eurent à gérer des "zomans" – UVR – dans des centres de recherches se souviennent qu'il leur en coûtait annuellement l'équivalent d'environ 100 000 \$ par chercheur!).

Au cours de l'été 1927 le Docteur STINE recruta les responsables des groupes d'études dans les milieux universitaires et industriels, mais il ne trouvait personne pour prendre la tête du groupe de préparation des polymères. Finalement il réussit à convaincre en novembre 1927 un jeune maître de conférence de 31 ans, Wallace CAROTHERS enseignant à

Harvard, d'accepter le poste. CAROTHERS était autant attiré par la liberté intellectuelle qu'il trouvait à l'Université que par l'opportunité de mener une recherche industrielle dotée d'une équipe nombreuse et d'équipements performants. Après une négociation avec STINE qui l'autorisait à poursuivre des recherches à Harvard, il commença à travailler chez DU PONT à Wilmington en février 1928.

Il faut rappeler que dès le début du siècle les chimistes se posaient des questions sur les raisons pour lesquelles des composés considérés comme voisins présentaient des propriétés totalement différentes. La cellulose par exemple, qu'on trouve dans tous les végétaux, a pour analyse élémentaire $C_6H_{10}O_5$, alors que sa décomposition donne du glucose de formule $C_6H_{12}O_6$... une petite molécule d'eau de différence mais des propriétés qui diffèrent complètement. On ne se doutait pas que pour la cellulose une très grande masse moléculaire se cachait derrière son analyse élémentaire. A l'époque où CAROTHERS débutait ses travaux chez DU PONT, un grand problème agissait les milieux scientifiques de la chimie organique : quelle était la taille des molécules issues des premières réactions de polymérisation et quelle était la nature des forces qui les liaient entre elles ? Etaient-elles de même nature que celles qui liaient les atomes dans des molécules simples comme l'alcool méthylique par exemple ?

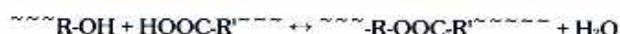
Hermann STAUDINGER, un chimiste allemand (1881–1965 – prix Nobel 1953) avait le premier, quelques années auparavant, lancé le concept de "macromolécule" ou "molécule géante", et il venait de démontrer de façon probante que les polymères étaient effectivement constitués par de très longues chaînes linéaires et que seules les forces de valence classiques intervenaient à l'intérieur de ces chaînes. Cependant les adversaires de STAUDINGER affirmaient avec force que les polymères n'étaient constitués que par de relativement petites molécules liées entre elles par des forces physiques pour former des agrégats, des micelles ou des colloïdes, et ce en s'appuyant sur des résultats de rayons X et sur divers tests physiques.

Dès son entrée en fonction CAROTHERS reprit les idées de STAUDINGER et dans un de ses premiers rapports il écrivait :

"Un aspect de nos travaux sera l'étude des réactions entre des substances xAx et yBy dans lesquelles A et B sont des radicaux divalents et x et y des groupes fonctionnels capables de réagir entre eux. Lorsque A et B sont de petite taille, les réactions conduisent à la formation de cycles, et plusieurs de ces cycles ont été synthétisés par cette méthode. Par contre avec des tailles plus importantes de A et B, la formation de petits cycles devient impossible. Il doit alors se former de très grands cycles ou de très longues chaînes. Il doit être possible de découvrir quelles réactions se produisent et obtenir des substances de masse moléculaire très élevée".

Les travaux qui furent menés dans les années qui suivirent, furent le sujet de nombreux articles que DU PONT laissait publier. Ils établirent les mécanismes de la polycondensation catalysée entre diols et diacides, avec départ d'eau, comme méthode d'obtention de polyesters de masse moléculaire élevée. Ces résultats complétaient ceux déjà connus sur l'obtention de polymères par réaction d'addition entre des produits de type $R=R$ avec ouverture de la double liaison pour donner des chaînes de type $-R-R-R-R-R-$ mais par un mécanisme qui n'avait pas encore été explicité.

Dans ses premières expériences, CAROTHERS ne dépassait pas des masses moléculaires (en masse) de l'ordre de 5 000. Son collaborateur Julian HILL eu l'idée simple (Bon sang mais c'est bien sûr !) d'appliquer la loi de déplacement de l'équilibre en éliminant du milieu réactionnel l'eau résultant de la réaction entre les groupements alcooliques et les groupements acides, cette réaction étant régie par un équilibre :



On rappelle que l'enchaînement $-R-COO-R'$ caractérise le groupe **ESTER**. Lorsque plusieurs de ces enchaînements se succèdent à la manière des wagons d'un train, on parle alors de **POLY ESTER**.

C'est ainsi qu'en chauffant à 200°C sous vide un mélange de triméthylène glycol et d'acide triméthylène dicarboxylique (accord avec la nomenclature chimique officielle non garanti !) ils obtinrent un polymère visqueux d'une masse moléculaire de 12 000 environ. En plongeant un tube de verre dans la masse fondue, on pouvait tirer des filaments qui étaient étirables à froid. Dans son rapport trimestriel d'avril-juin 1930, CAROTHERS écrit "On peut estimer qu'il s'agit du premier exemple d'une fibre artificielle obtenue à partir d'un matériau synthétique analytiquement homogène".

Hélas pour lui, CAROTHERS et son équipe n'étudiaient que les polyesters aliphatiques (**R** et **R'** n'étant que des chaînes purement linéaires) et les polyesters obtenus ne dépassaient pas des points de fusion compris entre 80 et 100°C. De plus les polymères se montraient plus ou moins solubles dans l'eau bouillante ce qui constituait une caractéristique évidemment inacceptable pour des fibres devant entrer dans des tissus destinés à être teints et lavés. L'équipe de CAROTHERS est alors au bord du découragement, mais sous l'impulsion du Docteur E.V. BOLTON, successeur du Dr STINE, une orientation précise leur est donnée : trouver un polymère dont le point de fusion dépasse 180°C.

CAROTHERS et son équipe d'une quarantaine de chimistes explorèrent donc plusieurs types de polymères, obtenus par polycondensation, pouvant présenter des points de fusion élevés, et ils se tournèrent vers la classe des **polyamides**, ce qui conduisit en 1938 à la mise au point du nylon 66. Mais ceci est une autre histoire... dont CAROTHERS ne connut pas l'aboutissement car, à la suite d'une dépression nerveuse, il se suicida le 29 avril 1937.

Il devait s'écouler plusieurs années avant que deux chimistes anglais, J.R. WINFIELD et J.T. DICKSON trouvent le moyen de préparer un polyester filable de point de fusion élevé (environ 260°C) : le polyéthylène téréphtalate. Il est d'ailleurs piquant de noter que, après l'abandon par DU PONT des travaux sur les polyesters, des chercheurs de CAROTHERS avaient préparé dans leur coin du polyéthylène téréphtalate, mais ce n'était qu'une résine collante et non filable.

L'histoire de Rex WINFIELD est intéressante car elle montre de quelle liberté pouvait jouir un chercheur à cette époque. A la fin de ses études à Cambridge et après deux années passées auprès de C.F. CROSS, le co-inventeur de la viscose (en 1891), WINFIELD entra comme chimiste au laboratoire central de recherche de la CALICO PRINTERS ASSOCIATION (CPA) près de Manchester. CPA était une société d'impression et de finissage textile loin du monde des polymères.

Depuis son passage chez CROSS, WINFIELD était resté très attiré par le sujet des fibres synthétiques et à partir de 1929 il suivait avec attention toutes les publications de CAROTHERS. Son intérêt décupla avec l'annonce par DU PONT du lancement industriel du nylon 66 fin 1938 et par le démarrage d'un pilote de production de nylon 6 par l'I.G. FARBEN près de Berlin en 1939. Au début de la Deuxième Guerre mondiale, WINFIELD reçut de la CPA l'autorisation d'engager, avec son collaborateur DICKSON, un programme de recherche de 6 mois au départ dans le domaine des fibres synthétiques.

Les résultats furent très rapides et après plusieurs vérifications, WINFIELD et DICKSON déposèrent le 29 juillet 1941 le brevet BP 578 079 pour un polymère filable, polymère que WINFIELD baptisa plus tard Térylène. Pour arriver à ce résultat les deux chercheurs avaient eu l'idée de remplacer les diacides aliphatiques utilisés par CAROTHERS, par un diacide aromatique : l'acide téréphtalique (un noyau benzénique avec deux fonctions acide placées en para).

WINFIELD a expliqué plus tard en 1951 "C'est DICKSON qui eu l'idée de faire réagir l'acide téréphtalique avec l'éthylène glycol, en utilisant un réacteur en verre chauffé dans un bain d'huile à 200°C pour éliminer l'excès initial de glycol et pousser les réactions à leur terme. Nous obtenions une masse solide et opaque qui suggérait une microcristallinité. En augmentant la température avec précaution nous sommes arrivés vers 260°C à une masse visqueuse et peu colorée de laquelle on pouvait tirer des fils montrant une faible mais néanmoins nette aptitude à un étirage à froid".

Curieusement le brevet ne fut pas enregistré au nom de la CALICO PRINTERS, qui se montra officiellement non intéressée, mais aux seuls noms de WINFIELD et DICKSON. En fait, il fut expliqué plus tard que CPA ne voyait pas l'intérêt de voir son nom sur un brevet dont le sujet ne correspondait pas à ses activités, mais qu'il s'agissait effectivement d'un sujet intéressant qu'il serait toujours possible de récupérer du fait que les inventeurs étaient ses employés !

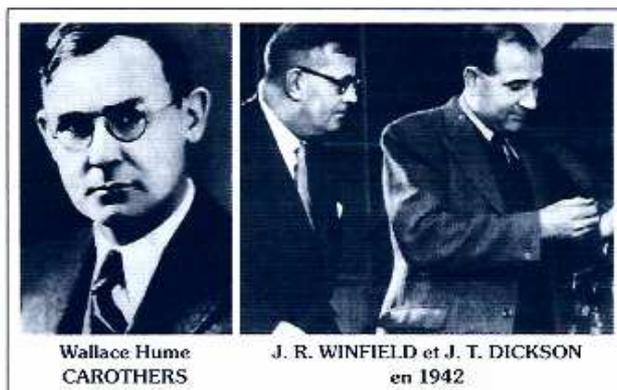
La première expérience cruciale à laquelle se livrèrent WINFIELD et DICKSON fut de placer quelques filaments étirés dans de l'eau bouillante puis dans une solution aqueuse fortement alcaline chaude, pour constater une bonne résistance à ces traitements.

Du fait de l'état de guerre, le ministère anglais des Approvisionnements s'opposa en 1942 à la publication du brevet et repris à son compte, et avec l'aide de WINFIELD, l'étude des propriétés du nouveau polymère dont l'existence fut tenue secrète pour le grand public jusqu'à la fin de la guerre. La CPA n'ayant pas les moyens, ni la vocation, de développer un produit complètement hors de ses compétences, un premier contact eu lieu en décembre 1943, sous la houlette du ministère des Approvisionnements, avec la Dyestuffs Division de I.C.I. à Manchester. (I.C.I. = Imperial Chemical Industries). Il s'ensuivit en février 1944 un accord commercial et juridique par lequel CPA cédait tous ses droits à ICI moyennant royalties.

ICI repris donc à son compte la mise au point du polyester et le 13 décembre 1944 fut extrudé un fil composé de 5 filaments dont le titre total était de 30 deniers (30 deniers représentent un fil qui pèse 30 grammes pour une longueur de 9 000 mètres). Ce fil fut ensuite étiré (pour orienter les macromolécules dans le sens de l'axe des filaments et pour induire une cristallisation) puis retordu pour lui donner une cohésion, avant de faire l'objet d'une évaluation comme produit textile.

En février 1945 une délégation de ICI rendit visite à DU PONT à Wilmington avec dans ses bagages un échantillon de 10 g d'un fil de 40 deniers composé de 10 filaments élémentaires (40/10) qui venait d'être obtenu. Un accord de coopération portant sur les brevets et le développement fut signé. DU PONT avait l'exclusivité du polyester pour les USA et il se lança alors dans son développement sous le nom d'abord de *Fibre V* puis sous le nom de *Dacron* à partir de mars 1951. Quant à ICI, il lança à partir de juillet 1946 à Fleetwood un pilote de filage industriel du Térylène d'une capacité théorique de 50 tonnes/an en utilisant du polymère en granulés (chips) fabriqué sur le site de Hundersfield.

Le développement du polyester dans le monde allait alors commencer avec l'annonce publique de sa découverte faite le 5 octobre 1949.



Un peu de terminologie et quelques détails pour paraître savant

Le goût pour les abréviations ne datant pas d'aujourd'hui, le polyester qui entra en fabrication fut rapidement connu sous le sigle de PET qui est en fait l'abréviation de PolyÉthylène Téréphtalate, alors que la norme ISO recommande PETP (PolyÉthylène TéréPhtalate). Certains ont utilisé abusivement l'abréviation générale PES que la norme attribue au groupe des polyesters. Le terme de PolyTéréphtalate d'Éthylène a également été employé. On l'a baptisé très souvent 2GT ce qui signifie que le diol utilisé comporte 2 groupements $-CH_2-$ dans sa chaîne (l'éthylène glycol s'écrit en effet HOH_2C-CH_2-OH) et qu'il est lié à un groupement Téréphtalique symbolisé par T.

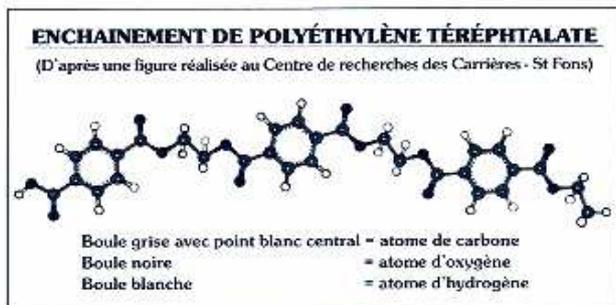
C'est ainsi que plus tard on a préparé, entre autres, du 3GT, ou PTT (PolyTriméthylène Téréphtalate) avec un diol à 3 groupements $-CH_2-$, et du 4GT, ou PBT (PolyButylène Téréphtalate) avec un diol à 4 groupements $-CH_2-$, le butanediol.

Les masses moléculaires moyennes en nombres (M_n) de ces polymères peuvent faire sourire les spécialistes du PVC ou des polyoléfines, qui parlent en centaines de mille sinon en millions, car elles varient de 15 000 à 20 000 pour les applications textiles et les films et de 25 000 à 40 000 pour les applications techniques et les bouteilles. Ces masses moléculaires sont en effet suffisantes pour assurer une bonne viscosité à l'état fondu (de 100 à 1 000 Pa.s à 285°C soit de 1 000 à 10 000 poises pour les anciens) et donc une bonne travaillabilité à l'extrusion tout en maintenant des propriétés mécaniques acceptables. On peut rappeler, pour ceux qui ont oublié un peu leur cours de chimie, qu'en comparaison la masse moléculaire conventionnelle de l'eau est de 18 et que

celle de l'alcool éthylique contenu dans les boissons alcoolisées (abus dangereux !) est de 46.

La figure ci-après représente un morceau d'une chaîne macromoléculaire de polyéthylène téréphtalate. Les chimistes avertis pourront reconnaître les cycles benzéniques hexagonaux. On notera que la position des atomes d'hydrogène sur les carbones de liaison entre les groupements ester a été légèrement modifiée pour les rendre plus visibles. On a :

- noyau benzénique-COO-CH₂-CH₂-OOC-
- noyau benzénique-COO-CH₂-CH₂-OOC-
- noyau benzénique-COO-CH₂- ...etc



Le problème de la matière première téréphtalique

Lorsque ICI démarra ses premières productions de PET en pilote, l'approvisionnement en éthylène glycol ne posa guère de problème. C'était un produit connu, largement utilisé par exemple pour le refroidissement des moteurs d'avions. Mais il n'en était pas de même pour l'acide téréphtalique qui était à l'époque rare, cher et d'une pureté douteuse. Il se présentait, et se présente, sous la forme d'une poudre blanche, infusible et insoluble dans tous les solvants connus de l'époque. Sa purification posait donc un problème... insoluble ! Ce ne fut que bien plus tard, à partir du milieu des années 70, comme nous le verrons plus loin, que sa fabrication en grande quantité, et avec une bonne pureté, fut possible. En première approche pourtant, sur le papier, la façon la plus simple d'obtenir de l'acide téréphtalique consiste à oxyder les deux groupements -CH₃ du para-xylène en groupements acide -COOH. Or en 1945 le para-xylène n'était pas disponible en quantité notable et on ne disposait pas d'un procédé d'oxydation suffisamment sélectif pour conduire à un bon rendement en acide téréphtalique que, de plus, on ne savait pas ensuite purifier. Il faut se souvenir en effet que les polycondensations sont des processus délicats et qu'une haute pureté des réactifs est nécessaire si l'on désire atteindre des masses moléculaires élevées. (Pureté souvent supérieure au niveau pharmaceutique).

Heureusement la Dyestuffs Division de ICI (la division Colorants) produisait déjà pour ses synthèses de l'acide paratoluïque (un noyau benzénique avec en para un groupement -CH₃ et un groupement -COOH) dans une installation située près de Manchester. De toutes petites quantités d'acide téréphtalique en était retirées comme sous-produit dans une installation écossaise. La capacité de cette installation fut rapidement portée à 20 tonnes/an alors qu'une installation pilote d'également 20 tonnes/an était montée à Huddersfield avec un démarrage en 1947. Cependant deux problèmes subsistaient :

- On ne savait toujours pas purifier l'acide téréphtalique. On se tourna alors très rapidement vers son diester méthyl-

lique dit DMT (Di Méthyl Téréphtalate) qui était, lui, facilement cristallisable dans le méthanol et distillable sous vide. Il devint alors possible d'obtenir des polymères peu colorés et d'une masse moléculaire satisfaisante en remplaçant, au début du procédé de polycondensation, la réaction directe [diacide + diol] par une réaction dite "d'interéchange d'ester" [diester méthylique + diol] au cours de laquelle on éliminait dans un premier temps du méthanol recyclable. La suite de la polycondensation conduisant au polymère restait identique à la voie directe. La première production de DMT débuta chez ICI dès 1947 à Grangemouth dans une usine pharmaceutique qui disposait d'installations vacantes et en utilisant l'acide téréphtalique impur en provenance d'Huddersfield.

- On ne disposait pas de quantités importantes de para-xylène. Dès la fin de la guerre, ICI persuada l'ANGLO IRANIAN OIL COMPANY de tenter la séparation des xylènes (ortho - méta - para) des mélanges issus de traitements en raffinerie (en général par réformage catalytique) du pétrole brut. Les essais furent engagés sans grand enthousiasme à la raffinerie d'Abadan qui, après maintes difficultés, obtint des résultats positifs. C'est ainsi qu'en 1948 un tanker rempli d'un mélange de xylènes quitta le golfe. Comme il approchait des côtes anglaises, on s'aperçut qu'aucune demande d'importation n'avait été déposée. Un héros inconnu bouleversa la bureaucratie anglaise et la licence fut délivrée le jour même où le bateau accostait.

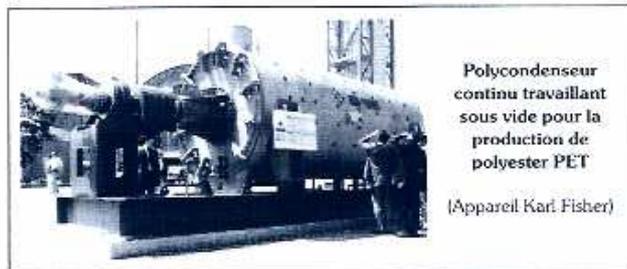
Peu de temps après la raffinerie d'Abadan fut nationalisée par les Iraniens (on se souvient du Dr MOSADEGH) mais le contenu du tanker fut suffisant pour alimenter le programme de développement du Térylène jusqu'à la mise au point par ICI en 1952 de la séparation des isomères par cristallisation fractionnée. Le procédé par isomérisation viendra plus tard.

Les toutes premières réalisations industrielles

Les débuts du polyester PET lient très fortement les technologies de préparation du polymère et les technologies du filage et de l'étirage des fils. En effet seules les utilisations textiles étaient alors envisagées et il convenait d'obtenir des fils et des fibres de bonne qualité. Tout était donc à inventer par les producteurs de polyester, et les ingénieries eurent du pain sur la planche : agitateur pour milieu très visqueux, réacteurs (batch puis continus) étanches au vide à chaud, production industrielle d'un vide profond (env. 150 Pa = env. 1 mmHg), chauffage de matériels de grandes dimensions par fluide caloporteur à 300°C, extrusion et refroidissement d'un polymère fondu, granulation d'un polymère solide, technologie de perçage des filières d'extrusion, élaboration des ensimages donnant du glissant et de la cohésion aux fils, recueil des fils extrudés sur des bobines, étirage de nappes de fils, coupe en continu d'une nappe de fils à des longueurs compatibles avec la réalisation de mélanges avec la laine et le coton, etc. Dans tous ces domaines, sauf dans le cas de la production de vide, les travaux concernant le polyamide 66 déjà en production et le polyester, s'épaulaient mutuellement. Ce n'est que bien plus tard que des sociétés spécialisées proposèrent clés en main aux producteurs de fils et de fibres toutes les technologies nécessaires.

Les deux premiers sites de production industrielle du polyester démarrèrent presque simultanément des deux côtés de l'Atlantique :

teille (résistance aux chocs et résistance à la pression interne provoquée par les eaux gazeuses).



Polycondenseur continu travaillant sous vide pour la production de polyester PET

(Appareil Karl. Fisher)

Les polyesters dans le groupe RHONE-POULENC

Le groupe RHONE-POULENC s'est très tôt et très fortement engagé dans la préparation de monomères téréphtaliques, de polymères polyesters saturés et dans un grand nombre de transformations de ces polymères en produits textiles et techniques. Dès 1953, les premiers polymères étaient préparés en ballons de verre au Centre de recherches de LYON-VAISE à la suite des missions chez ICI en Angleterre. C'est le site de BELLE ETOILE St FONS qui, en octobre 1954 produisit industriellement les premières tonnes de PET et c'est sous la marque TERGAL que le produit fut commercialement lancé dans ses applications textiles après filage à l'usine de BESANCON dès 1955.

Pour la petite histoire on peut rappeler la saga du procédé PRP, étudié en commun par RHONE-POULENC et PHILIPS PETROLEUM entre 1975 et 1977. Il s'agissait d'un procédé original et astucieux de préparation de l'acide téréphtalique à partir du toluène. Cette matière première était alors très bon marché lorsque les études furent lancées, car sans utilisations importantes dans l'industrie chimique, contrairement au benzène et aux xylènes.

Au moment de la mise au point finale du procédé, la décision de supprimer le plomb (sous forme de plomb tétraéthyle) comme antidétonant dans les essences, avec son remplacement par du toluène, fit s'envoler le prix de ce dernier en rendant absolument non rentable le procédé PRP qui fut donc abandonné.

Pour la petite histoire encore, on notera que la société de la Viscose Suisse, qui n'a été intégrée dans le groupe RP qu'en 1962 en prenant le nom de RP VISCOSUISSE, avait dès 1947, et à plusieurs reprises plus tard, essayé d'obtenir une licence de ICI pour la préparation du polymère. Ce n'est qu'en 1965, alors qu'elle allait démarrer une usine polyester à Widnau, sans transfert de technologie de la part de ICI, que la licence fut concédée.

Nous n'entrerons pas dans les détails des quantités produites et des dates de démarrage des différentes unités mais on constatera par les chiffres approximatifs qui suivent l'importance que le polyester avait pris dans notre groupe entre 1955 et 1995 :

- **Matières premières téréphtaliques** (DMT et PTA) : environ 225 000 t/an entre Belle Etoile (F), Chalampé (F) et Paulinia (Br)
- **Polymère polyester à partir de DMT** : environ 200 000 t/an entre Belle Etoile (F), St Maurice de Beynost (F), Fribourg (D), Blanes (E), Widnau (S) et Santo André (Br)
- **Polymère polyester à partir de PTA** : environ 105 000 t/an entre Vaulx en Velin (F), Gauchy (F), Emmenbrücke (S), Santo André (Br) et Cabo (Br)

- **Ventes de procédés** : des procédés de polycondensation continus ont été installés pour une capacité totale d'environ 125 000 t/an en Egypte, en Thaïlande et en Chine.

Tous ces polymères étaient transformés en fils et fibres textiles, en fils techniques, en monofilaments, en film et en non-tissés dans des usines en France, en Allemagne, en Suisse, en Espagne, en Slovaquie et au Brésil. Seul le polymère pour bouteille était mis en œuvre par des clients.

On remarquera, mais nous ne nous attarderons pas sur le sujet, que les polymères polyester ont été rarement préparés "à l'état pur" et qu'ils ont fait l'objet de multiples modifications, selon les usages finaux, par incorporation de nombreux additifs, essentiellement pendant le processus de polycondensation, pour modifier et contrôler l'aspect visuel, l'affinité floculaire, le glissant, la résistance aux frottements, la ténacité, l'aptitude à la cristallisation, l'état de surface, l'aptitude antimicroorganismes, la résistance au feu, le caractère anti-statique, la résistance au boulochage, etc.

Dès avant la création d'AVENTIS et de RHODIA, à partir du milieu des années 90, le groupe a commencé à se désengager totalement des polyesters :

- ◊ soit par arrêt/démantèlement des installations (par exemple site de BELLE ETOILE)
- ◊ soit par cessions (par exemple le site de Widnau vendu à un groupe libanais ou la vente des parts majoritaires (88,4%) dans la société RHODIA-STER au Brésil au groupe italien GRUPPO MOSSI & GHISOLFI)
- ◊ soit par association (par exemple J.V. dans les fils industriels à Emmenbrücke avec la Sté FERRARI pour créer la Sté TERSUISSE)
- ◊ ou enfin par création de sociétés indépendantes (par exemple en France la Sté TERGAL Fibres à Gauchy et la Sté SETILA à Valence).

RHODIA n'a donc plus aucune activité dans le domaine : the game is over.



Démontage d'un réacteur de polycondensation continu en 1987 à GAUCHY suite à un incident.

M. VOURLAT à GAUCHY en 1972

Le polyester aujourd'hui face aux autres fibres synthétiques et naturelles

On est bien loin des premières installations de polycondensation pour lesquelles la capacité de production s'exprimait en milliers de tonnes par an. Une ligne de polycondensation en continu produit couramment aujourd'hui entre 100 et 350 tonnes par jour et elle est directement vendue aux producteurs par des ingénieries spécialisées comme ZIMMER AG, INVENTA-FISHER ou CHEMTEX. L'autre évolution majeure est le déplacement géographique des sites de production : si quelques pays du monde occidental gardent une production notable de polyester comme les USA, l'Allemagne et l'Italie, une grande part a basculé en Asie : Taiwan, Corée du Sud, Japon, Inde, Chine, ... ainsi qu'également en Turquie.

Les deux tableaux qui suivent donnent une idée des développements des polyesters de type PET dans le monde. Le pluriel est utilisé car il se produit de petites quantités de PTT et de PBT.

Voir tableau 1

Par comparaison, on relevait en 2000 les productions mondiales suivantes de fils et de fibres, le coton restant la grande fibre naturelle par son tonnage :

- polyamides	environ 4 000 000 tonnes.
- coton	environ 19 000 000 tonnes.
- polyoléfines pour textiles	environ 3 000 000 tonnes.
- laine	environ 1 350 000 tonnes.
- polyacrylonitrile	environ 2 500 000 tonnes.

Voir tableau 2

Il sera intéressant de suivre dans l'avenir l'évolution d'un nouveau polymère, lancé en 2002 par la firme américaine DOW CARGILL, issu de biotechnologie à partir de matières premières végétales dont surtout le maïs, (et donc renouvelables) : le PLA (Poly Lactic Acid) qui strictement parlant est un polyester partiellement biodégradable, et qui se pose ouvertement en concurrent futur du PET lorsque ses caractéristiques, notamment son point de fusion, se seront améliorées.

Tableau 1 - Production mondiale et utilisations des polyesters de type PET

<i>En tonnes annuelles</i>	2000	2002 (prévisions)	2006 (prévisions)
<i>Fils et Fibres</i>	17 259 000	20 290 000	24 900 000
<i>Bouteilles</i>	5 797 000	7 870 000	10 750 000
<i>Films</i>	1 386 000	1 620 000	1 970 000
<i>Autres usages</i>	763 000	870 000	990 000
TOTAUX	24 442 000	30 650 000	38 610 000

Tableau 2 - Principaux producteurs mondiaux de polyester de type PET en 1999/2000

Sociétés	Pays de production	Capacité en t/an
<i>KoSa</i>	<i>Canada - USA - Mexique</i>	465 000
<i>WELLMAN</i>	<i>USA - Irlande</i>	450 000
<i>NAN YA</i>	<i>USA - Taiwan</i>	430 000
<i>YIZHENG</i>	<i>Chine</i>	380 000
<i>TEJIN</i>	<i>Japon - Indonésie - Thaïlande</i>	320 000
<i>DU PONT</i>	<i>USA - Mexique - Allemagne - UK - Chine</i>	285 000
<i>RELIANCE</i>	<i>Inde</i>	275 000
<i>TUNTEX</i>	<i>Thaïlande - Chine - Taiwan</i>	255 000
<i>SAM YANG</i>	<i>Corée du Sud - Pakistan</i>	245 000
<i>FAR EASTERN</i>	<i>Taiwan</i>	240 000