

LE POLYSTYRENE après 1950	1
Le temps des sociétés chimiques	1
Pechiney (Compagnie d'Alais, Froges et Camargue)	2
Le Polystyrène Français	7
Monsanto-Boussois.....	8
R.V.A.-Progil.....	9
Kuhlmann (Lorraine-Kuhlmann).....	10
La saga du monomère	11
Le temps des pétrochimistes	13
CdF-Chimie Société Chimique des Charbonnages.....	13
De la S.N.P.A à ATOCHEM	13
Monsanto/British Petroleum	15
Les copolymères ABS	15
Le polystyrène expansible	16
Pechiney.....	16
Dispensions Plastiques	17
Monsanto	17
Shell	17
Atochem.....	18
<i>Sources documentaires (en complément de la littérature technique)</i>	18

LE POLYSTYRENE après 1950

Le temps des sociétés chimiques

Dans l'histoire française du polystyrène, la S.U.C.R.P. a joué un rôle particulier. Sans aide extérieur, avec le seul apport de la littérature ouverte, essentiellement les brevets allemands, elle a monté une petite installation (monomère et polymère), modeste certes, mais permettant de fabriquer un produit de valeur commerciale. Pour ces gens de Rhône-Poulenc tout était à découvrir. Ce rôle de pionnier explique et justifie le développement important que nous y avons consacré.

Rhône-Poulenc ayant abandonné, d'autres sociétés vont s'engager dans la fabrication du polystyrène, mais dans des conditions beaucoup plus confortables. Elles vont toutes bénéficier d'un procédé industriel déjà expérimenté, grâce à l'achat de licences. Par ailleurs la chimie du styrène, sa polymérisation, la transformation du polymère, sont maintenant bien décrits dans la littérature ouverte. Les publications sur le sujet sont devenues nombreuses. En 1952, R.H. Boundy et R.F. Boyer ont publié un volumineux ouvrage¹ qui fait la synthèse des connaissances sur le sujet. Les sociétés françaises qui ne commenceront à produire qu'à partir de cette époque, n'aborderont plus un terrain vierge.

Après la stagnation des années de guerre, la découverte des réalisations américaines va susciter un vif intérêt des sociétés chimiques.

Entre novembre 1951 et mars 1952, Pechiney, Kuhlmann, Boussois (avec Monsanto), une société suédoise, ainsi que Progil, manifestent l'intention voire leur détermination de monter une fabrication de polystyrène, sans compter Montecatini. Pourquoi tant d'intérêt maintenant ? Il y a certes le climat économique-politique. 1952, c'est la fin de l'économie de guerre, c'est le début du boom des trente glorieuses, mais il y a surtout la conviction que le polystyrène est une affaire très rentable. Le marché devient demandeur. "On disait à cette époque dans les cercles bien informés qu'il y avait beaucoup d'argent à gagner dans le polystyrène"¹. L'avenir le confirmera. A partir de 1952, les

¹ Styrene, its polymer, copolymers and derivatives, Rheinhold Pub. 1952

démarrages industriels vont se succéder dans un aimable désordre, étant entendu qu'aucune de ces sociétés ne dispose de source personnelle de monomère².

Pechiney	octobre 1952
Le Polystyrène Français	janvier 1953
Monsanto-Boussois	octobre 1953
R.V.A. (Progil)	fin 1955
Lorraine-Kuhlmann	fin 1957

Montecatini a déclaré forfait

Pechiney (Compagnie d'Alais, Froges et Camargue)ⁱⁱ

Le polystyrène fait partie du groupe des polymères (avec le PVC, les acryliques, le formiate de vinyle) auquel s'intéresse la Compagnie en cette année 1936. Il est déjà commercialisé en Allemagne, par l'I.G.Farben, et aux Etats-Unis. C'est un produit nouveau sur le plan industriel mais connu. Pour Pechiney, l'intérêt du polystyrène se situe essentiellement au niveau du matériau, car la fabrication d'un tel produit ne rentre pas dans sa logique industrielle. Le monomère styrolène s'obtient -quel que soit le procédé auquel on fait appel, si l'on exclut la voie phényléthylique- à partir de benzène et d'éthylène. Si l'éthylène, à cette époque, est obtenu principalement par déshydratation de l'alcool éthylique de fermentation, et secondairement, en plus faible quantité, à partir des gaz de cokeries, le benzène reste une exclusivité de la carbochimie. Certes on n'a pas négligé l'accès à ces sources. En 1924, Alais, Froges et Camargue- Pechiney a participé à la création de la société Huiles, Goudrons et Dérivés (HGD) avec les Houillères du Nord, dont l'objet est la valorisation des produits de distillations de la houille, mais sa position est très minoritaire (de l'ordre de 20%). En association avec ces Houillères, encore, elle exploite (ou dispose d'un accès à) deux ateliers pilotes à Lens et à Béthune, dont l'activité est basée sur l'éthylène ex-gaz de distillation de la houille.

Quoi qu'il en soit, dans le courant de l'année 1936, des recherches sont engagées sur la polymérisation du styrolène. Le monomère n'étant pas un produit commercial il faut en étudier la synthèse. Parmi les procédés connus, on s'arrête d'abord à la déchloruration du chloroéthylbenzène, en continu, en présence de chlorhydrate de pyridine. Sous réserve d'études complémentaires la synthèse est considérée comme facile à exploiter, rentable, et particulièrement intéressante si l'exploitation peut être faite dans le Nord, dans l'atelier de Béthune, par exemple, à proximité des sources de gaz riches en éthylène. C'est dans le laboratoire de Salindres que sont effectués ces travaux sur le monomèreⁱⁱⁱ.

Parallèlement, l'étude de la polymérisation est, elle, engagée dans le petit laboratoire situé au Bourget. On opère sans catalyseur, par voie thermique, dans des ballons de 500 cm³ et 1 litre (300 à 700 grammes de styrolène) aux environs de 145°C. Les contrôles portent sur le taux de substances volatiles dans la résine monomère résiduaire (notamment), la résistance et l'allongement à la rupture (sur des films coulés à partir de solutions dans le toluène), la viscosité des solutions toluéniques dont on déduit la masse moléculaire selon la méthode de Staudinger.

Conclusion: "*L'étude qui vient d'être faite conduit au mode opératoire suivant: chauffage du styrolène purifié (neutre) sans catalyseur à 145°C pendant environ 40 heures dans un récipient chemisé à l'acier inoxydable, le styrolène de départ étant additionné de 10% de toluène ou d'environ 5% de benzène; évacuation de la masse plastique à 145°C sous pression par une ouverture en bas du récipient; broyage après refroidissement; séchage pendant 22 heures à 75-80° dans un courant d'air. Le produit obtenu a de bonnes qualités mécaniques et électriques et est parfaitement incolore, transparent et incolore^{iv}.*" Dans le même temps a été essayée avec succès la coloration par ajout de colorant à la polymérisation.

² Pour être exhaustif notons qu'une petite société éphémère Cristallex (Reims) a fabriqué du polystyrène dans des conditions mal définies. Elle a cependant déposé un brevet B.F. 999.301 (20 décembre 1945): "*Procédé de préparation de polymère du styrolène*". On prépare un prépolymère par chauffage sous infra-rouge. Le sirop est ensuite coulé et la polymérisation poursuivie "par les voies habituelles"

Dès 1938, on estime « être en mesure de faire des produits donnant entière satisfaction (à la clientèle) tant du point de vue électrique que mécanique ». Dans les comptes-rendus du Comité exécutif de mai 1939 on peut lire « qu'après avoir réalisé le glycol, nous sommes sur le point de lancer le styrolène avec la participation avec Béthune . »

Ces résultats incitent à approfondir l'étude de la préparation du monomère et la fabrication du polymère, à une échelle plus importante:

- pour le monomère, un crédit est sollicité auprès du Comité Exécutif pour effectuer les essais semi-industriels dans l'atelier de Béthune où l'on étudie en particulier la chloration de l'éthylbenzène dans un appareil en fonte émaillé de 100 litres, sous l'effet de la lumière actinique, en présence de divers catalyseurs métalliques^v. Mais le souci et la nécessité d'éviter la présence de traces de chlore dans le polymère, source de corrosion du matériel de transformation, et préjudiciable, en outre, aux propriétés électriques et mécaniques, conduit à réorienter l'étude vers la déshydrogénation de l'éthylbenzène, par cracking thermique. Malheureusement les mélanges styrolène- éthylbenzène sont difficiles à séparer. Quoiqu'il en soit, dans sa réunion du mois de mars 1939, le comité exécutif déclare "qu'avec Béthune, on est sur le point de lancer le styrolène ".

- pour le polymère, Salindres s'est équipée pour procéder à des essais semi-industriels. L'exploitation de la procédure de synthèse par pyrolyse incite à étudier la polymérisation en présence d'éthylbenzène pour laquelle les résultats sont considérés comme satisfaisants, et également en émulsion, en présence d'oléate d'ammonium comme émulsifiant et d'eau oxygénée et peroxyde de benzoyle comme initiateur. Opérant avec un mélange styrolène/éthylbenzène 80/20, les conclusions sont nettes: "Vu les difficultés, on peut être assuré que les produits du commerce ne sont pas faits comme cela"^{mi}.

Ces travaux sont mentionnés dans des rapports du Laboratoire de Salindres datés de juin 1940. Le sujet est ensuite, apparemment, délaissé durant la période de guerre. Mais la question n'est pas abandonnée. En 1944, des études sont reprises en laboratoire, à Salindres, sur la synthèse du monomère par cracking de l'éthylbenzène mais aussi par déshydratation de l'alcool phényléthylique. Pourquoi faire appel à ce procédé, méthode classique, mais académique et peu industrielle, même si elle est utilisée encore, à l'époque, par Rhône-Poulenc pour fabriquer son Rhodolène, sinon justement par référence à ce que pratique cette société ?

La polymérisation, elle, fait l'objet de quelques travaux en émulsion et en suspension. Mais il s'agit là de travaux modestes, discontinus, conservant toujours un caractère exploratoire, qui ne donnent pas l'impression d'une activité importante ni d'une volonté de la Compagnie de mettre au point un procédé industriel personnel. Ou bien, peut être, se considère-t-on, (probablement en toute inconscience) comme étant suffisamment avancé techniquement sur le sujet: "*Nous connaissons à fond la fabrication d'éthylbenzène, nous connaissons très bien la polymérisation du styrolène, nous connaissons, par les rapports venant d'Allemagne, la transformation de l'éthylbenzène en styrolène*" (octobre 1946). Mais aussi faut-il tenir compte, pour aller plus loin, des opinions divergentes au sein de la Direction. Si le Directeur de la Division Chimie est particulièrement favorable au polystyrène, il n'en est pas de même du Directeur des Recherches qui juge le produit peu intéressant et sa fabrication handicapée par une concurrence américaine sévère, favorisée par la grande disponibilité du monomère, à un prix bas, aux Etats-Unis. On est fondé de penser que cette opinion du Directeur des Recherches de Pechiney était influencée par celle, négative, du Directeur de Recherches de Rhône-Poulenc; les deux hommes, en effet, entretenaient d'excellentes relations et ce dernier jugeait sans avenir une matière aussi fragile.

Cependant, une étude économique interne datée du 25 juillet 1949 conclut à l'intérêt d'une fabrication de polystyrène en France, sur la base d'un marché français de 4.000 tonnes/an, malgré les handicaps de l'époque: manque et coût des matières premières de base, benzène et éthylène nécessaires à la synthèse du monomère. Le rapport évalue le prix de revient du polymère à 147 francs le kilogramme, hors frais de granulation, coloration, etc..., que l'on ne sait pas déterminer, pour un prix de monomère de 116 francs. Les points d'incertitude sont nombreux dans ce domaine chimique

totale­ment étranger à la compétence du groupe (On ne comprend pas en particulier les écarts de prix importants, aux États-Unis, entre le prix du monomère (15 cents) et celui du polymère (27 cents)). Et la conclusion tirée est *"qu'il semble prudent d'envisager de faire appel à une aide technique américaine, avant de se lancer dans la fabrication du polystyrène, à moins de disposer d'importants moyens de recherches et de délais assez longs avant la mise en route d'une installation industrielle"*.

Or, on est pressé. Peut-être n'ignore-t-on pas l'ambition d'autres concurrents dans ce domaine. Suivant les recommandations du rapport précité suggérant les noms des trois principaux producteurs américains (Dow Chemicals, Koppers, Monsanto Chemicals) on visite ces trois sociétés durant le premier trimestre de l'année 1950, plus une autre, à peine présente sur le marché, une société anglaise, Petrocarbon, filiale de Petrochemical Ltd, ³travaillant avec le Professeur W.P.Hohenstein ou plus exactement *"associé au Professeur Hohenstein et représentant celui-ci"*. Le Directeur Général de la Compagnie d'Alais, Froges et Camargue (Raoul de Vitry) entretient de bonnes relations avec le professeur H.Mark, autrichien de naissance, directeur du département polymère au Polytechnic Institute de Brooklin après avoir quitté l'I.G.Farben et fuit l'Allemagne nazie. Collaborateur de Mark, Hohenstein étudie la polymérisation catalysée du styrolène, en suspension avec des agents protecteurs minéraux et non pas organiques comme les classiques alcools polyvinyliques et dérivés cellulosiques (Hohenstein et Mark ont publié des articles sur la polymérisation en émulsion et suspension des monomères mono et dioléfiniques^{vii}). On trouve traces de publications de Hohenstein, cosignées par un chercheur de Pechiney, dans la Revue française des Plastiques Modernes des années précédentes^{viii}.

Les procédés de Dow Chemicals et de Monsanto sont en masse; ceux de Koppers et de Petrocarbon en suspension. C'est le procédé Petrocarbon qui est retenu bien que la référence commerciale soit singulièrement réduite. Les ventes annuelles de Dow sont estimées à l'époque, à 40.000 tonnes, celles de Koppers et Monsanto à 20.000 / 25.000 tonnes sur un total américain de 92.000 tonnes. Petrocarbon dispose, à Manchester, d'un atelier pilote de 10 tonnes/mois, fonctionnant depuis deux ans, et d'un second de 2 tonnes/semaine, opérationnel depuis 6 mois. Une unité réellement industrielle est en cours de construction, à Partington. Il est prévu de l'équiper de 4 réacteurs Pfaudler verrés de 1.250 gallons. Le démarrage est envisagé pour le second semestre de l'année 1950. C'est la société Styren Product qui doit en assurer l'exploitation. Le procédé, en perles, est voisin de celui de Koppers. Le Professeur Hohenstein est d'ailleurs conseiller chez Koppers et, accessoirement (et semble-t-il plutôt confidentiellement) chez Petrocarbon, société avec laquelle il a amélioré le procédé suspension et déposé des brevets.⁴

Les conditions offertes sont favorables. De plus, Petrocarbon est associé à la société Erinoïd, une société de transformation de matières plastiques connue et compétente, située à Stroud (Gloucestershire), qui a commencé son existence en travaillant la caséine puis l'acétate de cellulose et se lance maintenant dans le polystyrène. Erinoïd reçoit les perles et les transforme en granulés colorés

L'ensemble de l'affaire est intéressant et fait sérieux, quoiqu'on soit bien conscient du fait que l'expérience tant de Petrocarbon que d'Erinoïd soit *"sans commune mesure avec celle de Dow et de Koppers"*. Mais on compte beaucoup sur la capacité des propres laboratoires de la Compagnie pour mettre le procédé au point, en France.

Le procédé est intéressant et le choix tout à fait valable sur le plan économique pour fabriquer du polystyrène standard. Mais, on s'aperçoit, après avoir traité, *"que le procédé (...) était simplement une recette de fabrication de polystyrène"*, qu'il n'y avait eu *"aucune étude systématique des innombrables facteurs intervenant dans un tel procédé"*, et que, contrairement à ce qui avait été dit, le procédé n'avait pas été étudié pour *"fabriquer différents types de polystyrène"*. Enfin pour faire bonne mesure, *"les connaissances d'engineering de Petrocarbon (se révèlent) à peu près nulles et ont même conduit à des erreurs caractérisées"*. L'accord est révisé en 1953 et, en fait, dénoncé. D'ailleurs, les

³ Petrocarbon est une société récente fondée en 1946 pour exploiter le procédé Catarole mis au point en Angleterre par des réfugiés autrichiens (Aftalion-Histoire de la Chimie)

⁴ Petrocarbon B.F. 1.036.207 26 avril 1951

résultats de Petrocarbon-Styren Product s'avéreront particulièrement mauvais. La société est reprise en 1955 par la société Shell.

Quoi qu'il en soit, le procédé Petrocarbon-Hohenstein étant retenu, un accord de principe est acquis dès le second trimestre 1950. Dès cette époque, sans se soucier d'une ratification qui n'interviendra qu'un an plus tard, les décisions sont prises:

- L'atelier de fabrication de polystyrène sera installé dans l'enceinte de l'usine de la Société des Produits Chimiques de Ribécourt (S.P.C.R.), située à Ribécourt dans l'Aisne. La S.P.C.R. est une filiale de Pechiney.

- Pour préparer cette fabrication et étudier le procédé, un atelier pilote sera monté à Salindres, comparable à celui de Manchester, équipé aussi de réacteur Pfaudler.

Visites réciproques des techniciens de Pechiney et de Petrocarbon, visite du Professeur Hohenstein à Salindres puis démarrage de l'atelier pilote en décembre 1950 avec une capacité de production de 10 à 20 tonnes/mois. Le monomère, au départ, est fourni par Petrocarbon ou via Petrocarbon. La transformation en granulé, par boudinage, est réalisée sur des machines Petrocarbon. L'action commerciale est engagée avec cette production, complétée éventuellement par un apport de Styren Product travaillant "en quelque sorte, à façon". Le polystyrène Pechiney est vendu sous le nom d'Acfolène.

Le démarrage de la production à la S.P.C.R. est prévu pour le 1^{er} août 1952.

La S.P.C.R. (Société Chimique des Produits de Ribécourt) a été créée en 1934 lorsque Pechiney a repris les activités de l'Union Chimique Française qui, elle-même, avait acquis les bâtiments de la Société Anonyme pour l'Industrie Lainière, fondée en 1924, mais absorbée 4 ans plus tard par un groupe sucrier belge^{ix}. Le souci de Pechiney en s'installant dans cette région était d'acquérir une base industrielle dans le nord de la France, près des régions charbonnières, toutes ses usines étant jusqu'à présent implantées dans le sud, et d'y monter en particulier une production de chlore. La situation de Ribécourt sur l'axe ferroviaire Paris-Bruxelles est particulièrement favorable.

En 1950, l'usine produit des sels de baryum, du sulfure de sodium, quelques dérivés chlorés tels que le chloronaphtalène, le thiogomme sous forme de thiolatex. C'est donc une usine chimique aux productions un peu disparates. Pourquoi la choisir pour y fabriquer le polystyrène? Le plan de charge de l'usine est médiocre. Les productions sont insuffisantes et peu rentables. En 1949, on est en perte sur les principaux produits qui y sont fabriqués. Avant guerre, il avait été décidé de faire de cette usine un pôle chlore avec vocation à fabriquer du chlore et des produits organiques chlorés. La construction de cette installation avait été entreprise en 1939 mais elle n'était pas achevée en 1944. Or la situation économique a fortement évolué. "*L'évolution de l'industrie du chlore conduit à ne créer que des usines importantes*". Par ailleurs "*la nationalisation de l'électricité (empêche la Compagnie), d'autre part, de fournir (comme prévu), par transit sur le réseau général, de l'énergie provenant de (ses) chutes des Alpes*". L'installation chlore n'est pas achevée et le matériel dispersé ou vendu. Mais l'usine reste orpheline d'une fabrication rémunératrice.

Il se trouve par ailleurs que le président de la Société des Produits chimiques de Ribécourt, également Directeur de la division Chimie de la Compagnie, est le plus ardent défenseur d'un engagement dans les matières plastiques en général, dans la fabrication du polystyrène en particulier. Face aux opposants de ces projets, il dispose, à Ribécourt, d'une plus grande liberté d'action.

C'est donc dans le hall prévu pour l'électrolyse du chlore que sont installés deux autoclaves Pfaudler de 1250 gallons, verrés, identiques à ceux de Styren Product. L'atelier démarre le 24 septembre 1952, en retard par rapport aux prévisions, Petrocarbon n'ayant pas respecté ses engagements de livraison. Il s'agit d'une première tranche d'une capacité de 2500 à 3000 tonnes/an. La production en 1953 est de 3.000 tonnes. D'autres tranches suivent: en 1953-54: six nouveaux Pfaudler et quatre boudineuses Petrocarbon, en 1955-1956, quatre réacteurs de 2000 gallons et des boudineuses copiées sur celles de Petrocarbon, mais fabriquée en France par la Société Française Yvroud. C'est, là,

l'état de la situation industrielle de la fin des années 50^x.

Au plan chimique, il s'agit, comme on l'a écrit plus haut, d'un procédé en suspension utilisant comme agent protecteur des gouttelettes de monomère une substance minérale, l'hydroxyapatite, (phosphate de calcium $3\{(PO_4)_2Ca_3\} Ca(OH)_2$). L'intérêt de ce dispersant, comparé aux colloïdes organiques (dérivés cellulosiques ou polyvinylpyrrolidone) est d'être aisément éliminable, après polymérisation, par un lavage acide et, mais le fait ne révélera toute son importance que beaucoup plus tard, dans la fabrication du polystyrène expansible de conduire à une distribution granulométrique des perles plus resserrée. Le procédé est voisin de celui de Koppers basé, lui aussi, sur l'hydroxyapatite^{xi}.

Avec un ratio styrène/eau de 50/50, des cycles totaux de quinze heures, la production des autoclaves est sensiblement de 1 tonne/m³/jour. La polymérisation est initiée par un peroxyde organique. Malgré sa simplicité l'opération doit être conduite avec attention pour éviter d'éventuelles ruptures de suspension qui transforment le contenu d'un autoclave en un bloc de polystyrène massif. Les perles obtenues (quelques dixièmes de millimètre de diamètre) sont séchées puis transformées en granulés, éventuellement colorées, par boudinage. Le polymère granulé est commercialisé sous le nom d'Afcolène.

Après un démarrage satisfaisant (c'est Oyonnax qui reçoit la première production), la marche de l'unité de polymérisation est considérée comme "satisfaisante" sauf pour la granulation, les boudineuses Petrocarbon se révélant non conformes aux caractéristiques prévues. Cependant on considère, s'agissant des pronostics de développement, que ceux-ci "*resteront limités tant que les importations étrangères, qui se font librement en France, ne seront pas ralenties*". On est confiant. Pourtant, avec un marché français estimé à 2.000 à 3.000 tonnes, en 1951, et les projets de Ribécourt de trois tranches; de chacune de 2.500 tonnes, à terme, une concurrence qui se profile de divers horizons, il y a quand même quelques soucis à se faire pour l'avenir, même si la reprise économique autorise des pronostics de développement plus optimistes que prévu.

Le marché du polystyrène s'accroît et se diversifie mais aussi exige des qualités nouvelles répondant davantage aux exigences des clients, une meilleure productivité à la transformation, de meilleures propriétés mécaniques, notamment la résistance au choc. Pechiney qui, rappelons-le, n'a plus d'échanges techniques avec Petrocarbon, poursuit ses propres recherches, à Ribécourt et au nouveau Centre de Recherches d'Aubervilliers qui s'est ouvert fin 1953. En 1954, est débutée à Ribécourt la fabrication de polystyrène choc par mélange mécanique sur machine Buss de polystyrène cristal et de caoutchouc synthétique type GRS. On étudie la copolymérisation avec l'acrylonitrile (Afcovyl A) Le produit est commercialisé à partir de 1955 environ. Le tableau ci-dessous qui, malheureusement, ne porte que sur deux années, donne un aperçu de la répartition des ventes selon les qualités.

Polystyrène Pechiney (Afcovyl)					
Répartition des ventes par qualité					
<i>Année</i>	Standard	Copo. SAN	Choc injection	Choc extrusion	Divers
<i>1959</i>	6427	503	1820	1844	
<i>1960</i>	6533	702	2339	2045	337

Les résultats ne sont pas particulièrement satisfaisants: on n'arrive pas, de loin, au niveau du leader en la matière, la Dow Chemical, dont la référence en qualité choc, obtenue par polymérisation en masse en présence d'élastomère, le Styron 475, fait prime sur le marché. Et Pechiney ne sait pas fabriquer par son procédé en suspension des copolymères styrène-acrylonitrile rigoureusement incolores, ce qui n'est pas le cas du Tyril de la Dow.

En juin 1959, les gens de Pechiney visitent la Dow Chemical à Midland. Après discussions un accord est signé le 11 août de la même année. Une société mixte est créée, Plastichimie (51%

Pechiney, 49% Dow Chemicals). Pechiney apporte la partie de l'usine de Ribécourt consacrée au polystyrène, Dow ses brevets et licences de fabrication. Notons que Pechiney a absorbé la Société des Produits Chimiques de Ribécourt en 1959.

Par ailleurs, l'accord porte aussi sur une production de copolymères de chlorure de vinyle-chlorure de vinylidène. Il est convenu que Plastichimie fabriquera, à façon, selon les procédés de la Dow Chemicals, dans un atelier à construire selon les directives américaines, certaines formules de ces copolymères, les monomères étant livrés par Pechiney. Cette fabrication est intégralement enlevée par la société Dow moyennant, pour Plastichimie une rétribution forfaitaire de 10%. Par cet accord, la Dow Chemical s'assure d'une base de production en Europe, avec un fabricant de chlorure de vinylidène et Pechiney trouve un débouché pour son chlorure de vinylidène dans un marché jusqu'à présent inaccessible^{xii}.

Au niveau de la fabrication du polystyrène, l'accord avec Dow se traduit par

- Une réduction de l'activité "suspension". On garde seulement quatre réacteurs de 2.000 gallons, réservés aux qualités standards et colorées,

- La construction de deux "trains" de polymérisation de 1 tonne/heure, complétée ultérieurement par un 3^{ème} train. Démarrage du 1^{er} train en novembre 1961.

Cet accord prévoit que le monomère provient des usines hollandaises de la Dow d'où il est acheminé par voie ferroviaire ou fluviale.

Selon le procédé Dow, la polymérisation est effectuée en masse, en continu, par voie thermique. Le caoutchouc (polybutadiène 5 à 6%) est dissout dans le styrolène contenant également un peu d'éthylbenzène (10% environ). La solution est envoyée dans un prépolymériseur où elle est maintenue jusqu'à un taux de transformation de 40% environ. On assiste alors, si les conditions d'agitations sont bien respectées, à la formation d'un système biphasique: une phase dispersée de caoutchouc greffé par le styrène au sein d'une matrice de polystyrène. C'est cette structure biphasique (la dimension et la distribution des particules discrètes) qui conditionne la résistance au choc. Le sirop passe ensuite dans deux polymériseurs où se poursuit la polymérisation (140 à 180°C) jusqu'à un taux de conversion de 80%. Puis la masse est transférée dans un dévolatiliseur où sont éliminés le styrène non polymérisé et l'éthylbenzène. Le polystyrène est ensuite extrudé en jonc et granulé.

La société Plastichimie ne vit pas longtemps. Les accords sont dénoncés, semble-t-il par Dow, en 1969. Pechiney-Saint-Gobain, héritière de Pechiney, rachète sa part de Plastichimie pour ce qui concerne le polystyrène, tandis que Dow transfère sa production de copolymère de chlorure de vinylidène dans ses installations personnelles de Hollande.

Le Polystyrène Français

Un groupe de financiers suédois, associé à Schwob d'Héricourt, cherche à installer une ligne de production identique à celle qu'ils exploitent en Suède. Ils fondent la société "*Le Polystyrène Français*", montent leur atelier à Saint Nazaire, selon le procédé Koppers (donc en suspension), fabriquent et commercialisent le polystyrène sous la marque "Polyfrance". Le monomère provenant de Koppers est acheminé par voie maritime. Les premières livraisons de polymère, en janvier 1953, portent sur 150 tonnes. La capacité déclarée de l'installation est de 500 tonnes/mois. En pratique la production oscille autour de 2.000 tonnes/an. Ce tonnage est-il considéré comme médiocre et la rentabilité de l'investissement inférieure à celle escomptée ? Toujours est-il que, dès 1955, l'usine est à vendre. C'est la société Huile, Goudrons et Dérivés, filiale des Houillères, qui se porte acquéreur. L'installation de Saint Nazaire est démontée et réinstallée à Vendin-Le-Vieil (Pas de Calais). Elle est exploitée par H.G.D, sous la marque Gedex, jusqu'en 1969, date à laquelle l'unité est reprise par CdF-Chimie. D'après un encart publicitaire de 1965 la société fabriquait également des copolymères Styrene-acrylonitrile et des produits type ABS.

La société H.G.D. (Huiles, goudrons et Dérivés) a été fondée en par les Houillères du Nord et Pechiney à une époque où cette dernière société se rapprochait des sources de produits hydrocarbonés. En 1929, H.G.D. absorbe la Société Chimique de la Drôme et rassemble ses sources de produits phénoliques sur son site de Vendin-le-Vieil.

La vocation initiale de la société est la séparation de tous les produits dérivés des goudrons de houille et leur valorisation comme produits chimiques ou bases de produits chimiques. Les produits primaires lourds, résultant de la distillation, sont directement commercialisés : liants routiers, goudrons spéciaux, huile de créosotage pour l'imprégnation des bois etc.; les produits légers, dérivés du benzène, du naphthalène et autres hydrocarbures aromatiques condensés, dérivés du phénol, pyridine, huile de coumarone sont valorisés comme produits pour l'industrie chimique. Certains sont transformés sur place. Ainsi la carte commerciale comporte une liste de produits organiques: anhydride phtalique, phtalates, cyclohexane, dérivés chlorés des hydrocarbures aromatiques, formol, peroxyde de benzoyle. À partir du début des années 30, la société s'intéresse aux matières plastiques, une branche de ses activités qu'elle va développer petit à petit. Au début ce sont les résines de coumarone-indène, résines formo-phénoliques, formo-crésoliques (vernis d'imprégnation et poudres à mouler sous la marque Gédélite), copals synthétiques (Gédopal, Gédosol).

Avant 1940, H.G.D. exploite trois usines: Vendin le Viel (Pas de Calais), Jouy aux Arches (Moselle) et Saint Fons (Rhône). D'après les archives de Rhône Poulenc, H.G.D. a envisagé de mettre sur le marché du polystyrène, avant 1940. Une publicité, datée de juin 1939, confirme que la société propose " *des polymères vinyliques: Gédolène et Gédovyl*" (polystyrène et PVC probablement). Au compte-rendu du Comité exécutif de la Compagnie d'Alais, Froges et Camargue de mai 1939, on lit que le Président d'A.F.C., également administrateur de H.G.D. a entendu parler, pour la première fois, au Conseil d'H.G.D. " *de la fabrication de styrolène que la Société vient de réaliser en participation avec Lens* (les Houillères de Lens; ndlr)". Mais on ne trouve nulle part ailleurs de référence de produits commercialisés. Le rapport du Groupement des Producteurs de Matières Plastiques daté de 1940^{xiii} signale que la société à la velléité de produire du polystyrène. Mais un autre document de la même organisation, daté de 1944^{xiv}, n'en fait plus mention.⁵

L'installation de l'atelier du Polystyrène Français de Saint Nazaire, à Vendin-le-Vieil, en 1956, a dû susciter quelques discussions entre les deux partenaires actionnaires Pechiney et les Houillères du Nord dont les positions industrielles étaient divergentes les années précédentes. On ne connaît pas la teneur de ces discussions.

Monsanto-Boussois

Boussois entre en scène. Cette importante société verrière est confrontée à la concurrence des fabricants d'objets et pièces en polystyrène, notamment pour l'industrie automobile. Boussois n'a aucune compétence en chimie. Or il se trouve que la société américaine Monsanto Chemicals qui produit du polystyrène, aux Etats-Unis, sous le nom de marque Lustrex, souhaite s'implanter en Europe⁶. Elle cherche un partenaire. Elle s'est tournée d'abord vers l'Union Chimique Belge mais le marché belge est trop étroit. Sur les conseils du baron Janssen, président de l'U.C.B., Monsanto s'adresse à Boussois dont les relations avec l'U.C.B. sont bonnes. Par ailleurs, Monsanto et Boussois se connaissent: la société américaine, en son temps, a aidé la société verrière à s'installer au Brésil. Les deux sociétés tombent d'accord pour fonder une société mixte. On prévoit une production de 3.000 à 3.500 tonnes/an " *soit dans le Nord, soit à Montereau, soit à Saint-Etienne*". Pechiney n'apprécie guère ce nouvel arrivant. On fait remarquer, fort courtoisement, à Boussois qu'avec Monsanto, il fait entrer un loup américain dans la bergerie française. Moins courtoisement, Boussois manifeste qu'elle n'apprécie pas d'être mise à l'écart des discussions en cours avec les Houillères du

⁵ P. Dubois (Industrie des Plastiques Modernes 1 (1) 5 1949) attribue le nom de Gédolène à un polystyrène produit en France, mais sans citer le nom du fabricant

⁶ La société américaine Monsanto est impliquée depuis longtemps dans les matières plastiques: résines phénoliques, cellulosiques (acétate et dérivés nitrés) en plus, évidemment, du polystyrène. Elle étudie, à cette époque, la fabrication du polyéthylène (qui semble aussi intéresser Boussois).

Nord, Kuhlmann, et Pechiney pour la fabrication du monomère. Après quelques hésitations, Boussois signe l'accord avec Monsanto, dans le courant de l'année 1952, une nouvelle qui laisse le représentant de Kuhlmann "un peu ébranlé".

La société prend le nom de Monsanto-Boussois La production prévue est de 3600 tonnes/an. L'atelier est implanté à Wingles (Pas-de-Calais) dans une ancienne verrerie de la Société Boussois. Il s'agit d'une ligne de production de l'usine Monsanto (Cincinnati) surcapacitaire. Le procédé est en masse. Il est économique et le polymère cristal est excellent. Mais le produit fondu sort sous forme de ruban qu'il faut broyer et les premiers exploitants se plaignent que cette opération conduise à une importante proportion de fines (60 à 66%) qui ne peuvent être utilisées que pour la fabrication de produits colorés. Le matériel étant disponible, car inemployé aux Etats-Unis, le montage de l'installation est extrêmement rapide ("109 jours"). L'entrée en production a lieu en octobre 1953 avec du monomère d'importation puis, ultérieurement de Mazingarbe et Carling. Le polymère est commercialisé sous le nom américain: Lustrex^{xv}.

Monsanto-Boussois démarre sur le marché français avec une gamme confirmée, en particulier avec les qualités haute-fluidité (additifs du type acide stéarique et stéarate de butyle), pour cadences rapides, qui font défaut à Pechiney et au Polystyrène Français, l'un et l'autre ne disposant que de qualités standards. La société développera au fil des ans des formules à tenue au choc améliorée, par mélange mécanique avec du GRS, puis par addition à la polymérisation. La première ligne de résine choc, en continu (Résine C, élastomère ajouté dans l'étape de prépolymérisation) démarre en 1959. La production de copolymère styrène-acrylonitrile commence en 1961 ainsi que la production de résine ABS. Jusqu'en 1969 c'est, en tonnage global, le premier vendeur de l'hexagone, devant l'usine de Ribécourt. Sa capacité de production est alors de 56.000 tonnes. En 1975, le polymère cristal est fabriqué en continu.

À partir de 1962, date à laquelle Boussois a cédé ses parts, la société est la propriété de Monsanto.

R.V.A.-Progil

R.V.A. (Résines et Vernis Artificiels), la filiale matières plastiques de la Société Progil, est, à l'origine, et pendant les premières années de son existence, essentiellement orientée vers les résines thermodurcissables (formophénoliques, urée-formol). Avec l'apparition des produits thermoplastiques, elle cherche à rentrer dans ce nouveau domaine. Ses premières tentatives avec le chlorure de polyvinyle et l'acétate de polyvinyle sont vaines. En 1945, sa direction s'intéresse au polystyrène et au matériel allemand de polymérisation en continu. Il dépose auprès du Comité de Coordination qui assure la répartition des matières premières contingentées une demande d'attribution pour une production de 1 tonne/jour, probablement à toutes fins utiles.

Cette demande n'est suivie d'aucune réalisation industrielle. Mais R.V.A. est déterminée à saisir toutes les occasions susceptibles de se présenter; une association est envisagée avec un groupe d'investisseurs suédois sous la houlette de Schwob d'Héricourt. De son côté, Pechiney propose un projet d'accord: la Société est prête à fournir à R.V.A. du polymère tant que le marché français ne permet pas à Progil de monter une installation personnelle. En définitive, R.V.A., après une tentative infructueuse auprès de la Dow Chemicals, se tourne vers la B.A.S.F. qui propose son procédé à moindre coût et, en outre, la fourniture éventuelle de monomère. L'accord porte sur la cession du know-how, l'assistance technique au démarrage, l'accès aux éventuels perfectionnements. Le procédé est celui mis au point et développé par l'I.G.Farben, en masse, comportant les étapes successives de prépolymérisation, polymérisation, dévolatilisation, puis extrusion et granulation. La Direction espère que cet accord sera suivi plus tard d'un second portant sur le polystyrène expansible. Elle sera déçue: Kuhlmann aura la préférence.

L'atelier est installé à Vaise (Un atelier pilote de 80 t/mois avait été monté à Clamecy, auparavant^{xvi}). Il entre en fonctionnement en 1955 avec une capacité de production de 2400 tonnes/ans

sur trois chaînes, rapidement portée à 3 600 tonnes (1958), puis 6 000 tonnes en 1960. L'usine fabrique du polystyrène cristal et coloré et également du polystyrène choc obtenu par mélange mécanique avec un élastomère GR-S.

En 1962 les activités sont reprises dans le cadre d'une nouvelle société, Plastugil, qui regroupe la fabrication du polystyrène de Vaise, et celles des résines ABS de la société Ugine, de l'usine de Villers-Saint Sépulcre dans l'Oise. Les laboratoires de Vaise s'intéressent à la préparation de copolymères et mettent au point une production de copolymères de styrène /acrylonitrile 75/25 (Styvacryl) et styrène/méthacrylate de méthyle 60/40 (Méthacrylène) par un procédé personnel original. Il s'agit d'une polymérisation en masse, en continu, à température élevée et taux de transformation limité. Le copolymère styrène/acrylonitrile est surtout utilisé pour la fabrication de résines ABS par mélange mécanique avec un élastomère. Le Méthacrylène était destiné à remplacer le polyméthacrylate de méthyle, cher, pour des emplois moins nobles mais moins exigeants, et à étendre le marché des méthacrylates fabriqués par la société filiale d'Ugine, Ugilor. L'installation pilote a démarré en 1964. En 1966 elle produit 1000 tonnes de copolymère Styrène/Acrylonitrile, 200 tonnes de copolymère Styrène/méthacrylate de méthyle.

Le procédé de copolymérisation, en masse, a donné lieu à plusieurs brevets⁷. Dans le brevet de base est revendiqué *"un procédé consistant à faire passer entre deux parois diathermiques, sous la forme de couches minces, le ou les monomères à polymériser, pendant 15 minutes à 3 heures de préférence au voisinage d'une heure"*. Dans la pratique, le mélange réactionnel de Styrène et d'acrylonitrile est injecté sous une pression de 20 bars en continu, dans une enceinte réactionnelle constituée par l'espace annulaire (50 mm) de deux cylindres concentriques maintenus à 155°C. Le cylindre intérieur tourne. Le taux de transformation est limité à 65%. Le sirop est envoyé dans un dévolatilisateur. Les monomères sont recyclés⁸.

En 1969, les activités de Plastugil sont regroupées avec celles d'Ugine-Kuhlmann dans le cadre d'une nouvelle société Plastimer: la fabrication de polystyrène de Vaise est arrêtée; celle des copolymères est transférée à Villers-Saint Sépulcre où sont fabriqués des résines ABS et des caoutchoucs nitrile. Plusieurs raisons expliquent la décision d'arrêter la fabrication du polystyrène sur le site de Vaise:

- la capacité de production de l'usine est faible, environ 5% de la production nationale, face à celles des concurrents les plus importants: Plastichimie, Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine.

- la situation géographique est devenue défavorable. L'urbanisation de Vaise et de ses alentours interdit toute extension du site industriel.

- enfin, Vaise est éloigné des centres de production du monomère. Certes le projet de création d'un complexe pétrochimique au Nord de Lyon, près de Villefranche aurait modifié considérablement les données du problème. Mais styrène et beaujolais ne faisant pas bon ménage, le projet a été abandonné.

Kuhlmann (Lorraine-Kuhlmann)

En 1939, Rhône-Poulenc suspectait les Etablissements Kuhlmann de vouloir produire du polystyrène. Effet d'annonces mis à part, rien n'autorise à penser qu'il y ait eu un début d'étude. Par contre, après la guerre, vers 1952, Kuhlmann affiche officiellement sa volonté de fabriquer du polymère. La société participe aux discussions relatives à la constitution d'une société de monomère aux côtés de Pechiney et des Houillères du Nord, puis s'en retire brutalement.

⁷ B.F. 1.206.795 (16 mai 1958) " *Procédé de polymérisation en masse continue de dérivés vinyliques*". Brevets d'addition 91.206 du 26 octobre 1964, 91.207 du 9 avril 1965, 91.557 du 14 décembre 1966. Un brevet a également été déposé sous le N°1.484.663 (11 février 1966) sur les *"interpolymères thermoplastiques de styrène et de méthacrylate de méthyle à résistance au choc exaltée"* sous le nom de la Société Plastugil, héritière de R.V.A.

⁸ Entretien avec M.Ernest Fivel

Quelques années plus tard, Kuhlmann s'associe avec les Houillères du Bassin de Lorraine. La Société Lorraine-Kuhlmann (absorbée par Courrières-Kuhlmann en 1965) est fondée pour fabriquer du polystyrène dans un atelier de l'usine Kuhlmann de Dieuze (Moselle), une ancienne saline royale. Le monomère (procédé Koppers) est fourni par les Houillères (complexe pétrochimique de Carling). La polymérisation est effectuée en suspension, en discontinu, selon le procédé Koppers (phosphate de calcium) exploité à l'usine Beaverfulls près de Pittsburg. Les premiers autoclaves ont une capacité de 12/14 m³. Les premiers échantillons de polymère sortent de l'atelier fin 1957 (Lorkalène). La capacité initiale est de 5.000 tonnes/an. Le site est évidemment équipé d'un atelier de coloration. Une qualité choc est fabriquée par mélange mécanique de polystyrène standard et de caoutchouc GRS sur Banbury.

Vers 1970 est installée une nouvelle fabrication de polystyrène choc par un procédé masse-suspension. Le styrolène, contenant en solution du polybutadiène, est polymérisé en masse, la réaction étant conduite sous agitation jusqu'à l'inversion de phase : le polybutadiène greffé par le styrène se présente alors sous forme de particules discrètes, dont la taille est conditionnée par les conditions d'agitation, dispersées dans une solution de polystyrène dans le monomère. Le sirop est alors dispersé dans l'eau en présence de l'agent dispersant/protecteur; la polymérisation est conduite ensuite jusqu'à son terme. L'atelier se développe rapidement. La capacité est portée à 100.000 tonnes en 1970.

En 1971, les Houillères de Lorraine devenues Société Chimique des Charbonnages (S.C.C) prennent le contrôle intégral de l'atelier.

La saga du monomère

Aucun des producteurs de polystyrène précités ne dispose d'une source personnelle de monomère, ni des produits de base, benzène et éthylène. Aucun n'a la capacité d'en produire. L'approvisionnement en styrolène est donc un problème vital. Or en France, en 1952, il n'y a aucun producteur national

Pour Pechiney, l'idée de confier cette fabrication à la future filiale Naphtachimie est évoquée, sans plus. Les sources de styrène se trouvent dans l'industrie carbochimique et c'est avec les Houillères du Bassin du Nord et du Pas de Calais que l'on prend langue. Ce choix apparaît naturel puisque, comme indiqué précédemment, des liens existent entre ces sociétés, Société des Mines de Lens et diverses autres (cf. la création de la Société Ammonia, en 1932, et de la société H.G.D.). Mais avant d'aboutir, il faudra plusieurs années d'une histoire faite de rebonds, à laquelle participe un nombre d'acteurs plus important que prévu. En attendant donc l'issue de discussions laborieuses dans lesquelles elle joue un rôle moteur, Pechiney se fournit à l'étranger, sur contrat, en commençant par Hüls.

Kuhlmann manifeste le premier son intérêt pour participer à l'association avec Pechiney et les Houillères du Nord pour l'exploitation en commun d'un atelier de fabrication du monomère. Ces dernières sont "*maintenant*" décidées à monter un atelier de styrolène par cracking de l'éthylbenzène, de 2500 à 5000 tonnes/an; elles ont d'ailleurs en cours des discussions avec la société américaine Koppers pour acquérir une licence de leur procédé. Les participations seraient de 50%, 25%, 25%, respectivement pour les Houillères, Kuhlmann et Pechiney, ces deux sociétés s'engageant à enlever la totalité du styrolène produit, équitablement, la société à créer ne faisant d'autres bénéfices que ceux destinés au remboursement des emprunts contractés. Rappelons que Kuhlmann et Pechiney ont en commun, à cette époque, un projet de création d'une usine pétrochimique (future Société Naphtachimie). Est-ce la conséquence de l'annonce de l'arrivée de Monsanto associé avec Boussois ? Toujours est-il que Kuhlmann décide de renoncer à sa participation dans l'entreprise monomère et à son projet polymère. Du moins temporairement: elle le réactualisera quelques années plus tard pour le polymère, avec les Houillères de Lorraine, cette fois.

Au sein de l'association styrolène, Kuhlmann laisse une place vacante que Pechiney ne veut pas occuper, mais ne tient pas non plus à voir occupée par n'importe qui. En mars 1952, on apprend que

Progil, par sa filiale R.V.A., se trouve être en "*rapport avec une affaire suédoise, la plus grosse affaire de cellulose de ce pays*". Cette société a monté en Suède un atelier de polystyrène "*qu'elle a augmenté de façon exagérée l'an dernier. Il y a trois chaînes de polymérisation utilisables; une ou deux seraient disponibles pour la France. L'affaire dispose, en plus, de techniciens entraînés et d'une expérience commerciale indéniable puisqu'elle a vendu du produit à l'exportation, notamment en France, pendant toute l'année dernière. La décision du transfert d'une partie de l'atelier est prise.*" De son côté, "*R.V.A. est amené à s'intéresser au polystyrène qui entre dans la gamme des matières plastiques. Il est normal qu'une association Progil-RVA-Suédois soit créée. Progil se considère engagé dans cette affaire et peu libre de dire oui ou non.*" De plus, les Suédois ont prévu d'installer une fabrication de monomère à Donges, à proximité de l'atelier de polymérisation, à Saint Nazaire, car ils "*estiment que l'on ne peut tenir, à la longue, une position solide sur le polymère qu'à la condition de disposer du monomère*".

Ces compléments d'information, Pechiney les recueille au cours d'une conversation à laquelle participent un groupe de suédois, un représentant suédois de la banque Worms (la banque de Progil) et les directeurs de Progil et R.V.A.. Compte tenu du retrait de Kuhlmann, Progil, dans l'optique de l'association avec les Suédois, manifeste son souhait de prendre la place laissée vacante. Puis, pour des raisons inconnues, Progil se retire de l'association avec les Suédois; ceux-ci poursuivent leur projet avec un financier français, Schwob d'Héricourt.

La situation est compliquée. Des nombreuses discussions, il résulte :

- que si Pechiney ne veut pas être seule dans l'association avec les Houillères, Boussois, elle, est fort intéressée à accéder à une source de monomère, mais ne veut pas entrer dans cette association, sauf "*s'il le fallait*",
- que le groupe suédois souhaiterait y rentrer mais que les Houillères-Pechiney n'en veulent pas,
- que l'on tente de réconcilier les Suédois et Progil, afin que l'association puisse entrer dans l'affaire styrolène,
- que le ministère de tutelle des Houillères s'en mêle pour aider les Suédois
- et, qu'enfin, Progil prend la place de Kuhlmann avec l'accord de tout le monde, y compris de Koppers, bailleur de la licence monomère.

Le temps passant, le projet et les termes du contrat évoluent. Après "*deux ans et neuf mois de discussions*", on arrête un protocole d'accord, en date du 10 juillet 1953. Il est prévu de fabriquer le monomère dans un atelier situé à Mazingarbe. La capacité prévue est passée à 10.000 à 14.000 tonnes/an, à partager entre les Houillères, Progil et Pechiney, sachant que Pechiney et Progil réservent leur part pour leurs propres fabrications de polystyrène et que les Houillères ont la charge des ventes à des tiers. Les Houillères "*prennent l'engagement de ne pas s'intéresser à la production de polystyrène pour moulage tant que la production française de polystyrène pour moulage restera inférieure à 9.000 tonnes/an*". Engagement peu contraignant car, dès 1955, deux ans après la date de signature de ce protocole, et avant que l'unité de styrène soit entrée en fonctionnement, la production française dépasse 10.000 tonnes. Mais la clause est significative et prémonitoire car, nulle part, jusqu'à présent n'avait été évoquée une éventuelle entrée des Charbonnages dans le développement en aval, vers la polymérisation

C'est donc à Mazingarbe (Pas de Calais) qu'est installée cette première fabrication française de styrolène. L'atelier est situé à coté de celui de la Société Ethylène Plastique qui fabrique du polyéthylène par le procédé I.C.I., sous haute pression. Il entre en fonctionnement au milieu de l'année 1956. Les deux unités exploitent l'éthylène provenant de la cokéfaction des charbons. La société exploitante prend le nom d'Ethylsynthèse. Le capital est réparti entre les Houillères du Nord et du Bassin de Calais (50%), Pechiney (25%), Progil (25%). Le procédé de synthèse, comme on l'a indiqué précédemment, est de Koppers, le catalyseur de la Dow Chemicals. La capacité initiale prévue est de 12.000 à 14.000 tonnes/an. Deux ans plus tard, une extension des installations est décidée. Une seconde usine est construite à Lillebonne, en Basse Seine, en 1959. A cette occasion Monsanto-Boussois fait son entrée dans le capital.

Le développement de la production de monomère va être subordonné ensuite à deux faits majeurs: la croissance beaucoup plus importante que prévue de la demande en polymère et l'apparition des abondantes sources pétrochimiques. En 1969, l'unité d'Ethylsynthèse de Mazingarbe est arrêtée, comme la plupart des autres usines carbochimiques, au profit de la nouvelle installation de Lillebonne. Entre temps, en 1959, les Houillères du Bassin de Lorraine avaient démarré sur le site de Carling une plate-forme chimique comportant une unité de styrolène de 15.000 tonnes d'abord alimentée par les gaz de cokerie, relayée ensuite par des produits d'origine pétrolière, suite au démarrage d'un vapocraqueur de 120.000 tonnes (passant rapidement à 200.000 tonnes.) construit en collaboration avec les Saarbergwerke. Carling prend une place prépondérante: la capacité croît régulièrement: 20.000 tonnes en 1962, 30.000 en 1964, 50.000 en 1969, 100.000 en 1970.

Le temps des pétrochimistes

En 1970, le paysage du polystyrène et de ses dérivés a singulièrement évolué comparativement à la situation de 1952, date de la première production industrielle significative. Des producteurs nationaux (on exclut Monsanto) qui se bouscuaient en 1952, il ne reste que Pechiney (devenu Pechiney-Saint Gobain). Le Polystyrène Français, H.G.D. et R.V.A./Plastugil ont disparu, Lorraine-Kuhlmann est absorbée par les Charbonnages. Il est vrai que si, entre 1956 et 1969 la production française a été multipliée par 10, la rentabilité n'a pas suivi. Le rapport des prix polymère/monomère qui était de l'ordre de 2 n'est plus que de 1,4/1,5. L'intérêt est du côté du monomère.

Ainsi progressivement, la place est prise par deux groupes, producteurs de monomère, la Société Chimique des Charbonnages, société regroupant les activités chimiques des Houillères françaises et la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine dont la progression est spectaculaire depuis 1964.⁹

CdF-Chimie Société Chimique des Charbonnages.

En 1968, les activités chimiques des Charbonnages de France, celles des Houillères du Nord et du Pas de Calais, des Houillères de Lorraine, de leur filiale H.G.D. sont regroupées au sein de la Société Chimique des Charbonnages (S.C.C.). Une filiale, CdF-Chimie assure la commercialisation des produits de la S.C.C., et s'agissant du polystyrène de la totalité de la production des ateliers de Dieuze (dans le cadre de la Société Chimique de Dieuze) et de Vendin-le-Vieil. On a vu précédemment que les Houillères ont fortement investi dans l'unité de vapocraqueur de Carling, abandonnant, par là-même, la voie carbochimique au profit de la voie pétrochimique. En 1978, une unité de styrène de 150.000 tonnes entre en production à Carling

La Société Chimique de Dieuze filiale à 99% de CdF-Chimie est créée en février 1971. A cette époque la capacité de l'atelier est de 25.000 tonnes. L'équipement comporte quatre réacteurs de 8 m³, deux de 10 m³ et un de 40 m³. Le produit est commercialisé sous le nom de Gedex^{xvii}.

Les lignes de polystyrène de Dieuze sont définitivement arrêtées en 1991, le polystyrène de CdF-Chimie étant passé chez ATOCHEM. Cette même année, à Carling, devenue ATO, sont démarrées deux lignes de polystyrène masse continue, cristal et choc de 2 x 65000 tonnes/an, remplaçant les unités suspension.

De la S.N.P.A à ATOCHEM

La S.N.P.A (Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine) a été fondée le 10 novembre 1941 avec les participations de l'Etat (50%), l'O.N.I.A. (Office National des Industries de l'Azote), la C.F.P. et d'autres sociétés : Saint Gobain, Pechiney, Rhône-Poulenc. Cette fondation s'inscrit dans le cadre des

⁹ Le phénomène de fermeture des usines carbochimiques touche les grandes usines de la région du Pas de Calais Ethylène Plastique (polyéthylène), Ethylsynthèse (styrène), Marles Kuhlmann (oxyde d'éthylène), Finalens (Ammoniac)

recherches pétrolières portant sur la région sud-ouest de la France, travaux fortement encouragés par la découverte du gaz, à Saint Marcet, en juillet 1939. La S.N.P.A. est, à l'origine, une société d'exploration pétrolière. Fin 1949, elle découvre de l'huile près de Lacq et, deux ans plus tard, du gaz. Le gisement est très important. Pour l'essentiel, ce gaz est composé d'hydrocarbures saturés (méthane, éthane, propane, butane) accompagnés d'essences légères, aromatiques, dont le benzène. La présence d'une proportion importante inhabituelle d'hydrogène sulfuré (15%) pose à l'origine de graves problèmes en raison de sa propension à corroder les aciers (corrosion fissurante). Le gaz de Lacq désulfuré est d'abord utilisé comme combustible. Puis à partir de 1959, un vapocraqueur étant installé et l'éthane étant transformé en éthylène, la S.N.P.A. s'installe vendeuse d'éthylène; elle alimente l'usine voisine d'Éthylène Plastique qui fabrique du polyéthylène. Mais elle a d'autres ambitions.

A proximité de Lacq, s'installent des ateliers chimiques où sont transformés directement ou indirectement les composants du gaz et de ses dérivés: Aquitaine Chimie, Azolacq, Méthanolacq, Acétalacq, Vinylacq, les Usines de Melle.

Disposant d'éthylène et de benzène, la S.N.P.A., peut s'engager dans la production de matières plastiques, polyéthylène et polystyrène, et, d'une façon plus générale, s'installer dans la chimie des polymères. En 1963, débute l'exploitation d'une unité de polymérisation du styrène confiée à la Société Aquitaine Plastique, filiale de la S.N.P.A.. Le styrène est polymérisé en suspension selon un procédé acheté à la société américaine Cosden. A côté de la polymérisation en suspension est installée également une petite tranche de polymérisation en masse qui apparaît plutôt expérimentale. L'usine est installée à Mont, à proximité de Lacq. La production débute au premier semestre 1963. On y fabrique bien évidemment styrène et polymère, commercialisé sous le nom de Lacqrène, mais aussi, à partir de 1954, des copolymères styrène-acrylonitrile Lacqsan. La société déclare également produire des résines ABS qui ne sont, en fait, que des mélanges mécaniques de copolymères Styrène-acrylonitrile et de polybutadiène. La capacité initiale est de 10.000 tonnes en suspension, 2.000 tonnes en masse et 3.000 tonnes pour les copolymères. Disposant de crédits d'investissements généreux, les capacités sont développées rapidement entre 1963 et 1969. La société assure, alors, un peu plus du tiers de la production nationale.

En 1968-1969, le nouveau groupe pétrolier français Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine /ERAP (Entreprises de Recherches et d'Activités Pétrolières¹⁰) et le groupe historique Compagnie Française des Pétroles/Compagnie Française du Raffinage, décident de mettre en commun leurs activités pétrochimiques et les programmes industriels qu'ils avaient envisagés de mener séparément. Un groupement d'intérêt économique dénommé Atochimie est créé entre l'Union Chimique Elf-Aquitaine (SNPA (80%-ERAP 20%) et Total Chimie (50% CFP-50% CFR)). ATO est organisé en 4 branches: ATO Chimie (production des grands intermédiaires pétroliers), ATO Plastiques pour celle des matières plastiques: polyamide, polystyrène, polyoléfines et ATO Emballage, ATO Bâtiment pour l'aval.

La jeune société Atochimie entreprend la réalisation simultanée de deux ensembles industriels, deux unités de craquage à la vapeur, sur deux sites Gonfreville l'Orcher, en basse Seine, à proximité de la Raffinerie de Normandie de la C.F.R., Feyzin près de Lyon, celle-ci destinée essentiellement à alimenter les industries chimiques régionales et l'usine ATO de Balan. C'est à Gonfreville que démarre en 1972 une unité de 200.000 tonnes de styrène et de 56.000 tonnes de polystyrène, en suspension, toujours avec la technique Cosden. Avec les 50.000 tonnes de Mont, le groupe dispose donc d'une capacité de 106.000 tonnes de polystyrène. Et il n'entend pas s'arrêter là. Il est prévu de la porter à 90.000 tonnes en 1975 pour Gonfreville.

En 1978, le procédé suspension est arrêté et remplacé par un procédé en masse personnel mis au point par la société, en réacteurs agités pour le polystyrène cristal, en prépolymériseur agités et réacteurs pistons pour le polystyrène choc.

¹⁰ L'E.R.A.P. (Entreprises de Recherches et d'Activités Pétrolières) a regroupé, en 1966, toutes les activités pétrolières publiques.

L'importance des deux groupes chimiques croit au fil des années, le groupe ATO par croissance interne, le groupe des Charbonnages par acquisition des derniers sites de fabrication.

A Pechiney-Saint -Gobain certains estiment depuis 1970 que, faute d'intégration au niveau du monomère, l'affaire n'est plus viable à terme. La place n'est plus aux petites productions mais aux producteurs de masse, maître de l'accès aux matières de bases. Il faut attendre quelques années encore, 1977, pour que l'atelier de polymère masse de Ribécourt (devenu Rhône-Poulenc), tombe dans l'escarcelle des Charbonnages. La production est alors légèrement inférieure à 50.000 tonnes. Par cette acquisition CdF-Chimie devient le premier producteur français de l'époque avec une capacité totale de 110.000 tonnes. La fabrication est poursuivie jusqu'en 1982. Elle est alors arrêtée; l'atelier est démantelé. La production de Ribécourt est assurée par l'usine de Carling.

Monsanto/British Petroleum

Le mouvement qui affecte l'hexagone n'est que le reflet national de l'importance prise par la pétrochimie en général. Ainsi touche-t-il également la société Monsanto. La société semble prospère ; elle dispose de deux usines: à Wingles et à Vendin-le-Vieil. Elle a élargi sa production au polystyrène expansible. En 1979, Monsanto, qui n'est pas pétrolier, vend ses actifs français à la British Petroleum Chemical. L'approvisionnement en styrène est assuré alors par la filiale Forth Chemical (2/3 British Petroleum-1/3 Monsanto)

Les copolymères ABS

Toutes les Sociétés productrices de polystyrène ont également fabriqué des copolymères, en particulier à base d'acrylonitrile. Mais il est peut être utile de mentionner à part les copolymères spéciaux que sont les ABS (Acrylonitrile-Butadiène-Styrène).

Les résines ABS sont des mélanges de copolymères greffés obtenus par greffage du mélange des monomères styrènes et acrylonitrile sur des particules de polybutadiène, en émulsion aqueuse, avec des copolymères styrène-acrylonitrile. Le système, après moulage est hétérogène, biphasique. Grâce aux particules greffées qui assurent une dissipation de l'énergie, ces produits présentent, parmi d'autres qualités, une excellente résistance au choc. Les paramètres de synthèse sont très nombreux : les résines ABS constituent une famille de produits aux propriétés très variées et dans une certaine mesure ajustables au gré du fabricant. Outre les qualités standard la carte commerciale comporte des qualités spéciales: ignifuge, à tenue thermique améliorée (copolymère avec alphaméthylstyrène)...

L'origine des résines ABS est américaine. Deux procédés voisins se sont développés concurremment. Dans celui de la Société Naugatuck (U.S.Rubber), le copolymère styrène-acrylonitrile préparé extemporanément est mélangé par voie mécanique à un polymère greffé obtenu par polymérisation du mélange de styrène et d'acrylonitrile sur une émulsion de polybutadiène de caractéristiques définies (marque Kralastic). Le procédé de la Société Borg Warner (marque Cycolac) ne comporte pas de mélange mécanique. Les deux monomères sont aussi polymérisés sur un latex de polybutadiène mais dans des conditions qui permettent d'optimiser la proportion de chaînes styrène-acrylonitrile greffées et non greffées qui se produisent nécessairement.

En 1960, la Société Ugine, qui cherche des débouchés pour sa production d'acrylonitrile, achète la licence de fabrication du Kralastic et installe une fabrication dans son usine de Villers-Saint Sépulcre (Oise). Les produits sont commercialisés sous le nom de marque Ugikral.

Kuhlmann, dans son centre de recherches de Levallois étudie la mise au pont d'un produit type ABS. Il s'agit d'un procédé personnel, original (polymérisation en continu) qui est monté à Dieuze. Le produit est commercialisé sous le nom de Lorkaryl. Après la reprise des activités polystyrène de Dieuze (dont les Lorkaryl sont exclus) par les Charbonnages, la chaîne de fabrication est déplacée à Villers-Saint Sépulcre. Avec la constitution de Plastimer les activités Ugikral et Lorkaryl sont regroupées. Les produits sont commercialisés sous la seule marque Ugikral. C'est alors le seul

producteur français. Sa gamme commerciale^{xviii} comprend, outre les qualités standard pour injection, extrusion, thermoformage:

- des qualités choc, grand choc, choc à basse température,
- des qualités choc-chaleur (température de déformation supérieure à 110°C,
- des qualités spéciales pour galvanoplastie, ignifugée, pour feuilles mates etc.

En 1979, la capacité est portée à 50.000 tonnes; Les installations sont reprises par la S.C.C. en 1983 puis... cédées à Borg Warner/ General Electric.

Pechiney-Saint Gobain a étudié un procédé de fabrication de résines ABS dans son centre de recherches d'Aubervilliers. Après avoir mis au point un procédé personnel, sans aucun apport extérieur, par greffage d'un mélange de styrène et d'acrylonitrile sur un latex de polybutadiène de granulométrie définie, un atelier d'une capacité nominale de 300 tonnes/mois est monté à Ribécourt (après un court développement pilote à l'usine de Saint Auban, en 1968) et démarré en 1969. Face à une concurrence importante (Plastugil, Kuhlmann, sans compter les produits d'importation de la Borg-Warner), l'arrêt de cette petite fabrication est décidé. Il est négocié avec la Société Plastimer qui, en contrepartie, se désengage de la production de divers latex. Pendant un certain temps, l'atelier de Ribécourt continuera à fabriquer et à commercialiser le latex de polybutadiène de base pour être gréffé par des producteurs de résines ABS, notamment Plastimer (usine de Villers-Saint Sépulcre) et Mazzucchelli en Italie.

Monsanto a commercialisé une résine ABS probablement fabriquée par mélange mécanique d'élastomère et de copolymère styrène-acrylonitrile..

Atochimie n'a produit à Mont, comme on l'a noté précédemment, que des mélanges mécaniques. Mais la société a acquis un procédé émulsion, tardivement, par le rachat de l'usine d'Arco Ibérica, près de Barcelone (1986)

Le polystyrène expansible

Pechiney

Au début des années 50, la Dow Chemical dépose plusieurs brevets sur des matériaux cellulaires à base de thermoplastique¹¹. Un " agent normalement gazeux " est dissout sous pression dans la résine thermoplastique. Le mélange malaxé est extrudé. La baisse de pression en sortie de l'extrudeuse détermine une vaporisation de l'agent expansif et la formation d'alvéoles donc d'une masse allégée qui est conformée en sortie de la machine d'extrusion. Elle est commercialisée généralement sous forme de plaques destinées surtout à l'isolation. La Dow Chemical produit et vend elle-même ces matériaux, à partir de 1954, sous le nom de marque Styrofoam.

Par ailleurs, on sait que l'incorporation d'hydrocarbures légers (pentane ou coupe pétrolière) à un moment choisi du cycle de polymérisation du styrène en suspension permet d'obtenir des perles qui, à une certaine température s'expandent. Chauffées dans un moule, à la vapeur, ces perles dont la température de transition vitreuse est sensiblement abaissée par l'action légèrement plastifiante des hydrocarbures, se ramollissent, s'expandent par élimination de ces hydrocarbures gazeux, se collent entre elle en formant des masses alvéolaires qui occupent tout le volume intérieur du moule. Les conditions opératoires permettent de régler la densité du matériau expansé. Celle-ci peut être très faible, quelques kilogrammes par m³, si nécessaire. Le polystyrène expansé est la base de matériau allégé destiné aux applications emballages et à l'isolation thermique (mais il présente le défaut d'être très inflammable et combustible). Ces deux applications requièrent des exigences différentes notamment en terme de granulométrie. Après la polymérisation dont les conditions sont optimisées pour obtenir les meilleures qualités de soudure, les perles sont essorées, séchées, tamisées et classées en coupe granulométrique selon l'application de destination, puis conditionnées par un mûrissage qui

¹¹ Brevets français déposés par la Dow Chemicals Company : 1.026.836, 1.049.479, 1.079.968, 1.089.319

permet de régler la quantité de l'hydrocarbure restant.

C'est la Société B.A.S.F. qui, la première, a développé ce type de produit sur la base de brevets déposés en France en juillet 1954 (B.F. 1.105.744, 1.105.745). De son côté, le laboratoire de recherches de Pechiney met au point un procédé d'incorporation du pentane sensiblement voisin, mais toutefois limité aux produits de la polymérisation en suspension du styrène en présence d'agents dispersants protecteurs minéraux (B.F. 1.179.397 du 7 juin 1957), c'est à dire au procédé exploité à Ribécourt. La différence porte sur le traitement thermique après introduction de l'hydrocarbure léger au-dessus de la température de ramollissement. Le procédé, quoique satisfaisant techniquement, n'est pas développé pour des raisons de politique industrielle. Cent tonnes sont fabriquées en 1958, puis la production est arrêtée: on ne souhaite pas affronter la B.A.S.F. sur ce terrain et courir le risque d'une procédure à l'issue incertaine. Le temps passant, ces craintes s'estompent d'autant plus que le brevet de la société allemande tombe dans le domaine public. Et, en 1969, profitant de la désaffectation de l'atelier de copolymère de vinylidène repris par la Dow Chemicals, de nouveaux autoclaves de polymérisation en suspension dédiés à la fabrication de polystyrène expansible sont installés. La capacité en place, au début, est de 7500 tonnes/an.

Le procédé de la Société Pechiney (devenue Pechiney-Saint-Gobain entre-temps) s'avère particulièrement intéressant, plus rentable que celui de la B.A.S.F.. On démarre modestement avec un seul client, Saint Gobain, qui monte des installations continues en France et en Allemagne. Le procédé s'avère très souple; il permet d'optimiser plus aisément la fabrication pour produire les ratios grosses perles (qualité isolation) /petites perles (qualité emballage) les plus favorables, compte tenu des demandes de la clientèle. C'est un avantage par rapport au procédé B.A.S.F. utilisant un colloïde organique (polyvinylpyrrolidone), cher, conduisant à une large distribution granulométrique des perles, donc à des fractions non utilisables directement. Le procédé est vendu au Canada, au Venezuela, au Japon et en URSS (pour un atelier de 100.000 tonnes équipé de réacteur de 50m³)

L'atelier de polystyrène expansible, en suspension, est conservé par Rhône Poulenc après la vente de l'atelier de polymérisation en masse. A la fin de l'année 1982, on peut lire dans la presse spécialisée que Rhône-Poulenc envisage de se dégager de cette activité insuffisamment rémunératrice au profit de CdF-Chimie. En fait, c'est la société canadienne Huntsman, qui l'acquiert puis la cède à la société également canadienne Nova. Sa capacité est alors de 75.000 tonnes/an.

Dispersions Plastiques

En avril 1958, Kuhlmann (en droit, la Française des Matières Colorantes) s'associe avec la Société B.A.S.F pour fonder la société Dispersions Plastiques. Cette filiale est destinée à fabriquer des dispersions à base de résines acryliques, dans un premier temps, puis, dans un deuxième temps (fin 1959) du polystyrène expansible selon le procédé allemand, à Villers-Saint Paul (Oise), sous la marque "Styropor". La production atteint 40 000 tonnes en 1965. En 1982, l'unité est vendue à CdF-Chimie; la B.A.S.F., qui ne veut pas être partenaire d'une société nationalisée, cède sa part. La fabrication est arrêtée en 1984 pour manque de rentabilité. Comme on l'a vu plus haut, en effet, le procédé est lourd et cher à l'exploitation, sauf à pouvoir valoriser les produits hors normes.

Monsanto

Sous le nom de Montepore, Monsanto commercialise du polystyrène expansible fabriqué dans son usine de Wingles (peut-être aussi à Vendin-le-Vieil). La production démarre sur la base d'une capacité de 35.000 tonnes/an, pour applications isolation et emballage.

Shell

Fin 1977, Shell démarre la production de polystyrène expansible (Styrocell), en France, dans son usine de Berre, en 1978; avec une unité de 50.000 tonnes/an, en suspension. Elle exploite, déjà, à Carrington, en Angleterre, depuis les années 50, une installation de 50.000 tonnes. L'équipement de Berre comprend quatre réacteurs de 50 m³.^{xix}

Dans le même temps Shell achète la société Isobox-Barbier, un des plus gros transformateurs de l'hexagone.

L'affaire est cédée à Nova Chemicals à la fin de la décennie.

Atochem

La société a acheté une licence de polystyrène expansible à un petit producteur (Fiesse) et piloté le procédé, mais elle ne s'est pas lancée dans une fabrication industrielle.

Sources documentaires (en complément de la littérature technique)

* *Entretiens avec MM. Benard (correspondance), Fivel, Jouven (correspondance), de Lesquin (correspondance), Vernet.*

* *Archives de la Société Pechiney (Siège et Centre de Recherches d'Aubervilliers)*

-
- i Fivel E. Polystyrène Collection Techniques de l'Ingénieur J6020
 - ii Sauf mention spéciale les textes entre guillemets, en italiques, sont des extraits du courrier de Paul Jouven, directeur à Pechiney de la Division 3(chimie) (Archives de la Société Pechiney)
 - iii Cie des Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Froges et Camargue Rapport L.C.2 (2 décembre 1936) ; rapport L.C.16, 5 avril 1937
 - iv Laboratoire du Bourget 26 août 1937
 - v Cie des Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Froges et Camargue Rapport L.C. 40 (8 juin 1938)
 - vi Cie des Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Froges et Camargue Rapport L.C. 82 (20 juin 1940)
 - vii W.P.Hohenstein , H.Mark J.Pol.Sci. 1 (2) 127 1946
 - viii Plastiques Modernes (4 412 (1948), 5 31(1949)
 - ix Bruter B. Histoire de l'usine de Ribécourt
 - x Bruter B op cit; Entretien avec M.Vernet
 - xi Fivel E. op.cit.
 - xii Archives Pechiney, Comité de Gestion, réunion du 15 septembre 1959
 - xiii Archives Nationales Roubaix fond 56 AS 1 Industrie des matières plastiques 1944
 - xiv Archives Nationales Roubaix fond 56 AS 1 Groupement des producteurs de matières plastiques 1940
 - xv Ind.Plast.Mod. 6 (12) 5 1954; Revue d'entreprise
 - xvi Archives Crédit Lyonnais DEEF 49836
 - xvii O.Mat.Plast. 688 1971
 - xviii O.Mat.Plast. 56 1980
 - xix Plast.Mod.Elast. 48 septembre 1978