

GRANDE et PETITE HISTOIRE du POLYESTER P.E.T.



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

INTRODUCTION

L'histoire du polymère polyester est fortement liée à l'histoire plus générale du développement de la chimie macromoléculaire et des fibres synthétiques au XX^{ème} 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 donnés quelques indications, tirées de plusieurs mémoires défilantes, sur les dates et les sites d'implantation des activités polyester dans le groupe RHONE POULENC, activités presque 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 bateau par exemple)

1 – LA LONGUE MARCHÉ QUI A CONDUIT A LA DÉCOUVERTE DU POLYESTER.

Wallace Hume CAROTHERS est connu dans le monde entier (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 HARWARD, 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 abondante et d'équipements performants. Après une négociation avec STINE qui l'autorisait à poursuivre des recherches à HARWARD, 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 de la masse moléculaire de la cellulose qui se cachait derrière son analyse élémentaire. A l'époque où CAROTHERS débutait ses travaux chez DU PONT, un grand problème agita 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 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 RX et sur divers tests physiques.

Dès son entrée en fonction CAROTHERS repris 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 :



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 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 ils 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 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 histoiredont 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 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 déposaient 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 expliqua 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 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 – 10 filaments (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 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.



Wallace Hume CAROTHERS



J.R. WINFIELD et J.T. DICKSON EN 1942

2 – UN PEU DE TERMINOLOGIE ET QUELQUES DÉTAILS POUR PARAÎTRE SAVANT.

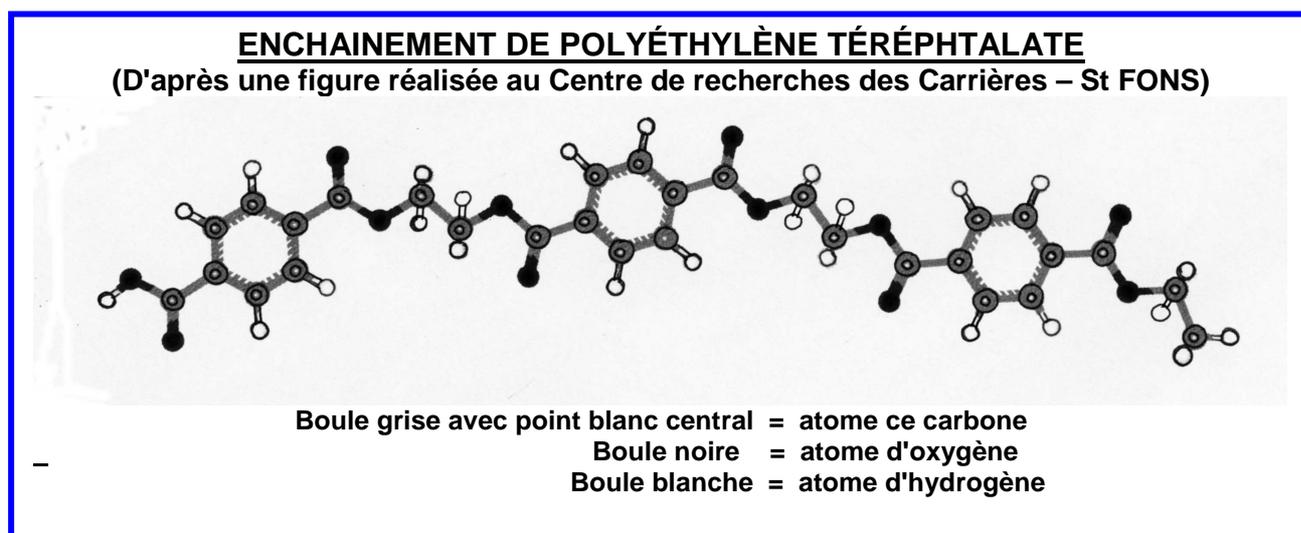
Le goût pour les abréviations ne datant pas d'aujourd'hui, le polyester qui entrainait en fabrication fut rapidement connu sous le sigle de **PET** qui est en fait l'abréviation de **PolyÉthylène Téréphtalate**, alors que la norme ISO recommande **PETP** (**Poly(Ethylène TéréPhtalate)**). Certains ont utilisé abusivement l'abréviation générale **PES** que la norme attribue au groupe des polyesters. Le terme de Poly(Téréphtalate 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_2OH) 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 – 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



3 – 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 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 $-CH_3$ 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 l'on ne savait pas ensuite purifier. Il faut savoir 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.

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 $-CH_3$ et un groupement $-COOH$) dans une installation située près de MANCHESTER et duquel était retiré de toutes petites quantités d'acide téréphtalique sous-produit dans une installation écossaise. La capacité de cette installation fut portée rapidement 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 méthylique 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 élimine dans un premier temps du méthanol recyclable. La suite de la polycondensation conduisant au polymère est 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 par-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 du pétrole brut (En général réforming catalytique). 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 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 par ICI de la séparation des isomères par cristallisation fractionnée. Le procédé par isomérisation viendra plus tard.

4 – 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 seul 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, production industrielle d'un vide profond (env. 150 Pa = env. 1 mmHg), granulation d'un polymère solide, extrusion et refroidissement d'un polymère fondu, technologie de perçage des filières, 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 :

- Chez DU PONT d'abord, en 1952, sur une installation pilote importante installée à SEAFORD qui à la fin de cette année avait déjà produit environ 450 tonnes de fil et plus de 1 000 tonnes de fibre. Cette installation fut suivie par le lancement, courant 1953 sur le site de KINGSTON, de quatre lignes de production de fibre et d'une ligne de production de fil. Le polymère était produit en autoclaves discontinus mais dès 1952, c'est à dire au moment même du démarrage de la production industrielle, DU PONT entamait les études pour la mise au point d'un procédé de polycondensation continu.
- Chez ICI, démarrage sur le site de WILTON, courant 1952, d'une production de polymère et de *Térylène* fil et fibre d'une capacité totale de 5 000 tonnes/an.

5 – LE DÉVELOPPEMENT DU POLYESTER A TRAVERS LE MONDE DANS LES ANNÉES 1960 et 1970.

DU PONT ayant acquis les brevets pour une exploitation aux Etats-Unis, ICI restait le seul détenteur pour le reste du monde. ICI entama alors dans les années 60 une vaste politique de créations de filiales, de cessions de licence, de joint-venture et de ventes de procédé. On peut citer :

- Comme créations de filiales : ICI Canada, ICI India, ICI Australia,
- Comme cessions de licence : à HOECHST en RFA, à AKU(AKZO) en Hollande, à **RP RHODIACETA en France** (sur laquelle nous donnerons quelques détails plus loin), à TOYOBO et à TEIJIN au Japon,
- Comme constitutions de JV : En Afrique du Sud et surtout aux USA avec CELANESE, avec la constitution de FIBERS Industries, pour pénétrer le marché américain et concurrencer DU PONT
- Comme ventes de procédé : en Pologne, en URSS et en Chine.

Il n'est pas dans notre propos de développer les technologies de la polycondensation et des transformations du PET sous forme de fils et fibres textiles, de fils techniques, de monofilaments, de non-tissés ou de films mais on ne peut passer sous silence l'apparition dans les années 70 de deux faits nouveaux :

- La mise au point par des groupes pétrochimiques comme AMOCO de procédés économiques d'oxydation du para-xylène et surtout de purification de l'acide téréphtalique brut pour obtenir du **PTA (Pure Terephthalic Acid)**. Le procédé de purification mis au point est assez pointu et consiste essentiellement en une hydrogénation des entités incomplètement oxydées et une recristallisation dans l'eau sous haute pression (et haute température) dans des réacteurs résistant à la corrosion due à la forte acidité développée par l'acide téréphtalique dans ces conditions.

Cette apparition d'un acide téréphtalique pur changea complètement le visage des méthodes de polycondensation et de nombreux procédés nouveaux "d'estérification directe" firent progressivement leur apparition, conduisant plus économiquement à un polymère de meilleure qualité. La manipulation du méthanol issu du DMT était supprimée, la quantité d'éthylène glycol à mettre en jeu était réduite par rapport au procédé initial et les seuls sous-produits étaient essentiellement de l'eau et de l'éthylène glycol en excès. On peut dire que depuis les années 80 la majorité des nouvelles installations de polycondensation du PET utilisent un procédé d'estérification directe. En 2001 la production mondiale du monomère DMT était de 4 770 000 tonnes alors que la production du monomère PTA avoisinait les 23 000 000 de tonnes (avec, il est vrai, d'autres utilisations mineures que la production de PET)

- Le lancement du polyester PET pour la réalisation de bouteilles macromoléculairement biorientées. C'est un chercheur de DU PONT, Nataniel WYETH, qui, dans le milieu des années 70, étudiait les techniques de production de flacons en plastiques, ne se trouvait pas satisfait des résultats obtenus avec les polyoléfines qu'il utilisait, surtout du point de vue de la résistance mécanique. C'est un de ses collègues, Frank GAY, qui lui suggéra de tester le PET. Le succès fut long à arriver mais il dépassa toutes leurs espérances. Le délai, assez long, puisque la production ne démarra réellement qu'à partir de 1985/1986, était justifié par des modifications des procédés pour obtenir un polymère de haute viscosité particulièrement incolore et surtout dépourvu de sous-produits susceptibles de donner un mauvais goût aux liquides contenus, par la mise au point des techniques de moulage/soufflage, par la définition du rapport optimal [poids de matière/caractéristiques mécaniques] mais également par le déplacement du marché des polymères déjà utilisés pour fabriquer des flaconnages plastiques. Aujourd'hui, le polyester pour bouteille est produit annuellement par millions de tonnes.

Pour la petite histoire, RHONE POULENC fut en Europe un pionnier dans la mise au point d'un polymère pour bouteilles. Des études furent menées sur un pilote continu 45 kg/h entre 1975 et 1977 en liaison avec une société française : CARNAUD Interplastique. Une petite production fut même engagée à l'usine de BELLE ETOILE avec un catalyseur au germanium (très cher !) qui conduisait à un polymère de haute qualité particulièrement lumineux puis avec un catalyseur plus conventionnel à l'antimoine. Hélas le marché fut jugé sans avenir, c'est du moins la version officielle, et la production fut abandonnée au début des années 80 !!! (Aujourd'hui la Société indépendante TERGAL Fibres, à GAUCHY en France, a une grosse majorité de sa production de polyester en qualité "bouteilles")

Pour les curieux encore, on peut préciser qu'une bouteille en PET est classiquement obtenue en deux étapes :

- Moulage d'une "préforme" à partir d'un polymère amorphe. La préforme se présente comme un tube fermé à un bout, d'une quinzaine de cm de long et d'environ 25 mm de diamètre. L'extrémité ouverte constitue le col définitif, avec éventuellement un filetage, de la future bouteille. Le poids de matière engagée est de 30 à 35 grammes pour une bouteille de 1 litre.
- Soufflage à chaud de la préforme dans un moule pour obtenir la taille définitive de la bouteille. La température est de 90 à 110°C, c'est à dire supérieure à la température de transition vitreuse du polymère (Tg). Une tige métallique descend pour pousser le fond de la préforme sur le fond du moule alors que dans le même temps on souffle de l'air comprimé pour assurer un bon placage sur les parois de ce moule. Le soufflage est extrêmement rapide et de l'ordre du dixième de seconde. On obtient une orientation bi-axiale importante et une cristallisation très fine qui confèrent une bonne résistance mécanique à la bouteille (résistance aux chocs et résistance à la pression interne provoquée par les eaux gazeuses)

6 – 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.

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

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

Par comparaison, on relevait en 2000 les productions mondiales suivantes de fils et de fibres :

- Polyamides environ 4 000 000 tonnes.
- Polyacrylonitrile environ 2 500 000 tonnes.
- Polyoléfines pour textiles environ 3 000 000 tonnes.

- o Coton environ 19 000 000 tonnes.
- o Laine environ 1 350 000 tonnes.

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

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



Polycondenseur continu travaillant sous vide pour la production de polyester PET

(Appareil Karl Fisher)

7 – 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 ainsi qu'on peut en juger ci-après. 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 FONTS qui, en octobre 1954 produisait industriellement les premières tonnes de PET et c'est sous la marque TERGAL que le produit fut commercialement lancé dans ses applications textiles

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. Ce n'est qu'en 1965, alors que VISCOSUISSE allait démarrer une usine polyester à WIDNAU, sans transfert de technologie de la part de ICI, que la licence fut concédée.

Avant la création d'AVENTIS le groupe s'est totalement désengagé des polyesters :

- o soit par arrêt/démantèlement des installations (par exemple site de BELLE ETOILE)
- o 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)
- o soit par association (par exemple J.V. dans les fils industriels à EMMENBRUCKE avec la Sté FERRARI pour créer la Sté TERSUISSE)
- o 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.

Dans les tableaux qui suivent nous indiquerons plus particulièrement pour les matières premières téréphtaliques et les polymères les sites concernés, les années de démarrage et le type d'installation ainsi que la capacité nominale au démarrage, ces capacités ayant évidemment évolué en hausse dans le temps. En ce qui concerne les applications des polymères polyesters de type PET dans le groupe, seuls les noms des sites impliqués seront cités.

Le lecteur excusera les erreurs de dates et de capacités mais la mémoire des acteurs interrogés s'est montrée pour le moins très volatile !

7-1 – Matières premières téréphtaliques

(Les diols nécessaires à la préparation des polyesters comme l'éthylène glycol, le butane diol, provenaient tous de sociétés pétrochimiques extérieures au groupe)

Années de démarrage	Type d'installation	Capacité nominale (t/an)
Site de BELLE ETOILE St FONTS – France – Sté RP Produits Intermédiaires		
Septembre 1958	Unité de préparation de DMT dite DMT C (par oxydation nitrique du p-xylène puis estérification par le méthanol) – arrêtée en 1974	13 500
1964	Unité de récupération de DMT dite RID par régénération de déchets – remplacée en 1974 par une installation plus moderne de même capacité – arrêt en 1981	2 500
Février 1962	Unité de préparation de DMT dite DMT K (Katzschmann) arrêt en 1977.	15 000
Février 1963	Unité de préparation de DMT dite DMT R (procédé RP sous pression) arrêt en 1968	10 000
1968	Unité de préparation de DMT dite H (procédé Katzschmann) arrêt en 1997.	2 550
Site de CHALAMPE – France – Sté RP Produits Intermédiaires		
1973	Unité de préparation d'acide téréphthalique brut – 50% de la production étant purifiée en PTA, 50% étant estérifiée en DMT (arrêtée quelques années plus tard)	100 000
Site de PAULINIA – Brésil – Sté RHODIACO		
1977	Unité de préparation de PTA en JV avec AMOCO	80 000
1992	Augmentation progressive de la capacité jusqu'à 130 000 t/an après le démarrage Démarrage d'un projet d'extension de l'unité pour porter la capacité à 260 000 t/an.	

Pour la petite histoire encore, il faut également citer 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 de préparation de l'acide téréphthalique à partir du toluène. Cette matière première était très bon marché au moment du lancement des études car sans utilisations importantes dans l'industrie chimique, contrairement au benzène et aux xylènes.

Au moment de la fin de la mise au point finale du procédé, la décision de supprimer le plomb (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.

7-2 – Production de polymères polyesters saturés type PET.

Années de démarrage	Type d'installation	Capacité nominale (t/an)
Site de BELLE ETOILE St FONTS – France – Sté RP Produits Intermédiaires		
1954 – 1955	* Polycondensation discontinue POLY I à partir de DMT – 1 ^{ère} tranche de 8 ensembles interéchange/poly de 2 000 l montés progressivement	13000
1971 – 1972	Dans les années qui suivirent, montage de 2 nouvelles tranches de 8 ensembles chacune portant la capacité discontinue à environ 39 000 t/an * Polycondensation semi-continue POLY II à partir de DMT (interéchange en continu et poly discontinue avec 8 réacteurs de 2 000 l.	16 000
1973	* Polycontinue POLY III à partir de DMT	21 000
Remarque : En 1979 la capacité de production du site était d'environ 75 000 t/an.		
Site de VAULX EN VELIN – France – Sté RP Fibres.		
1972	* Pilote industriel de polycontinue à partir de PTA – polymère pour fils industriels	2 500
Site de GAUCHY – France – Sté RP Fibres.		
1972 – 1973	* Polycontinue DGT I à base de PTA – procédé RP.	19 000
1975 - 1976	* Polycontinue DGT II à base de PTA – procédé R"P.	20 000
Site de St MAURICE de BEYNOST – France – Sté RP FILM.		
1969 ?	* Polydiscontinue à base de DMT – 5 ensembles interéchange/poly de 2 500 l.	25 000
1989	* Polydiscontinue à base de DMT – 1 ensemble interéchange/poly de 5 000 l. sur une technologie vendue par VISCOSUISSE.	12 000
Remarque : Une polycontinue à base PTA y a été installée vers 1995 après la cession de RP Film à TORAY		
Site de FRIBOURG – Allemagne - Sté RHODIA A.G.		
1974 ?	* Polydiscontinue à base de DMT – 3 ensembles interéchange/poly de 2 000 l.	9 000
Site de BLANES – Espagne - Sté RP FIBRAS		
1961 ?	* Polydiscontinue à base de DMT – 8 ensembles interéchange/poly de 2 500 l.	21 000
Site de EMMENBRUCKE – Suisse – Sté VISCOSUISSE		
1984 - 1985	* Polycontinue à base PTA sur procédé TOYOBO pour hautes viscosités	14 000
Site de WIDNAU – Suisse - Sté VISCOSUISSE		
1970	* Polydiscontinue à base de DMT PEPOWI 1 – 7 ensembles avec poly de 3 000 l..	15 000
1972 à 1974	* Polydiscontinue à base de DMT PEPOWI 2 – 4 ensembles avec Poly de 5 000 l.	18 000
Site de SANTO ANDRE – Brésil – Sté RHODIA BRAZIL		
1962	* Polydiscontinue à base DMT transformée ensuite en PTA – 4 ensembles 2 000 l.	10 000
1969	* Polydiscontinue à base DMT transformée ensuite en PTA – 4 ensembles 2 000 l.	10 000
1973	* Polycontinue à base PTA type GAUCHY – procédé RP.	19 000
Site de CABO – Brésil - Sté RHODIA NORDESTE		
1974 ?	* Polydiscontinue à base de PTA – 3 ensembles estérifieur/polymériseur de 2 000 l.	9 000
1974	* Polycontinue à base de PTA type GAUCHY – procédé RP	20 000

Notes

1 - Le procédé RP de polycondensation continue à base de PTA qui a fait l'objet de réalisations industrielles a été étudié entre 1967 et 1972, d'abord dans les laboratoires de RP St FONS, puis sur un petit pilote du centre de recherches de LYON-VAISE et enfin sur un pilote continu 45 kg/h au centre de recherches de LYON-VENISSIEUX. Il se caractérise par une estérification entre le PTA et l'éthylène glycol sous une pression de plusieurs atmosphères, à l'opposé des procédés concurrents, ce qui autorise une récupération notable d'énergie sur la vapeur d'eau réactionnelle sous pression. A la même époque, la Sté VISCOUISSE étudiait également un procédé continu d'estérification directe à base PTA mais ces travaux n'ont pas eu de suites.

2 - La conception du réacteur horizontal de polycondensation, travaillant à 290°C sous vide profond et ayant à agiter un polymère fondu dont la viscosité finale pouvait atteindre 300 à 400 Pa.s (3 000 à 4 000 poises), a été menée en liaison avec la Sté HOECHST (Allemagne) à une époque où une collaboration s'était instituée dans le domaine du polyester, préfigurant, avec plusieurs dizaines d'années d'avance, la création d'AVENTIS.

3 - Il convient de souligner, 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 pendant le processus de polycondensation pour modifier et contrôler l'aspect visuel, l'affinité tinctoriale, le glissant, la résistance aux frottements, la ténacité, l'aptitude à la cristallisation, l'état de surface, l'aptitude anti-microorganismes, la résistance au feu, le caractère anti-statique, la résistance au boulochage,..... etc

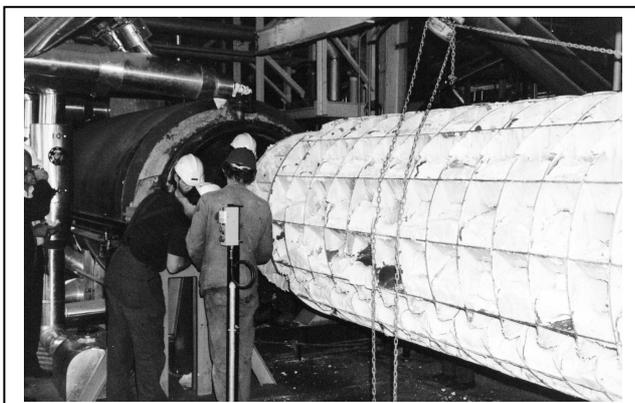
7-3 – Ventes de procédé. (Préparation de polymère à l'exclusion des procédés "textiles" ou autres)

Années de démarrage	Type d'installation	Capacité nominale (t/an)
Sté THAI MELON POLYESTER – site de RANGSIT – Thaïlande (d'abord en JV avec RP)		
1976 - 1977	Polycontinue à base de DMT Après la dissolution du JV, montage d'autres installations discontinues et continues pour porter la capacité à environ 100 000 t/an – site aujourd'hui arrêté	20 000
Site de LIAO YANG – Chine		
1980	3 lignes polycontinues à base de DMT (à notre connaissance toujours en activité)	75 000
Sté MISR RAYON – Site de KAHR el DAWAR – Egypte		
1980 - 1981	Polycontinue à base DMT (toujours en activité)	29 500

7-4 – Transformation des polymères dans le groupe RP et associés. – Sites utilisant les polyesters essentiellement produits dans le groupe

- **Fils textiles** : Site de BESANÇON (F) c'est la première usine du groupe à obtenir des fils polyester dès 1955 à partir du polymère fabriqué sur le site de BELLE ETOILE St Fons. Autres sites : VALENCE (F) – FRIBOURG (D) – BLANES (E) – WIDNAU (S) - SANTO ANDRE (Br) – HUMENE (Slovaquie)
- **Fibres textiles** : Sites de BESANÇON (F) - GAUCHY (F) – SANTO ANDRE (Br) – RECIFE (Br)
- **Fils techniques** : Sites de VALENCE (F) – VAULX en VELIN (F) - EMMENBRUCKE (S) – SANTO ANDRE (Br)
- **Monofilaments** : Sites d' ALBI (F) – EMMENBRUCKE (S) – WIDNAU (S)
- **Non-tissés pour tapis ou géotextiles** : Sites de VALENCE (F) – BEZONS (F) – COLMAR (F) – SAO JOSE DOS CAMPO (Br)
- **Polymères spécial bouteilles** : Sites de BELLE ETOILE (F) – GAUCHY (F)
- **Film** : Site de St MAURICE de BEYNOST.

M. VOURLAT à GAUCHY en 1972 →



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



**Détournement de propriété intellectuelle par un auteur inconnu
(du rédacteur), concernant l'usine polyester de GAUCHY (RP Fibres)
à partir d'un dessin de Jacques FAIZANT paru dans LE POINT en 1985**

