

L'ACETATE de CELLULOSE : ORIGINES et PREMIERS DEVELOPPEMENTS INDUSTRIELS.....	1
Les origines	1
Les débuts de la recherche industrielle dans le monde	2
1900-1905.	4
1905-1914 (1918).....	5

L'ACETATE de CELLULOSE : ORIGINES et PREMIERS DEVELOPPEMENTS INDUSTRIELS

Les origines

En 1865, Paul Schutzenberger¹ présente à l'Académie des Sciences un mémoire "*sur l'action de l'acide acétique anhydre sur la cellulose, l'amidon, les sucres, la mannite et ses congénères, les glucosides et certaines matières colorantes végétales*". Il y décrit une "*matière solide, blanche, amorphe, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans l'acide acétique hydraté*" qui, sous l'action de la potasse, régénère la cellulose. Cette substance est la "*cellulose acétique*" $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. Schutzenberger vient juste d'entrer au collège de France, chez Balard, comme préparateur. On pourrait s'étonner d'un si tardif intérêt pour les dérivés de substitution acétiques des polyoses alors que la découverte de la cellulose nitrée remonte à 1833, celle des polyglucosides à 1845ⁱ, et que la nitrocellulose, en 1865, connaît des applications modestes, certes, mais réelles avec les collodions pharmaceutiques et photographiques, pour ne parler que du domaine civil. Mais si la nitration de la cellulose est un acte chimique qui ne requiert pas des conditions opératoires particulières délicates et des réactifs rares, il n'en va pas de même pour l'acétylation. L'acide acétique réagit difficilement avec la cellulose. Comme l'avait montré Berthelot l'acétylation exige beaucoup de temps, des températures élevées pour un rendement faible. La réaction chimique est plus complexe et exige l'emploi d'un réactif peu courant, l'anhydride acétiqueⁱⁱ.

Le mérite de Schutzenberger est d'utiliser comme agent d'acétylation l'anhydride acétique. Ce dernier, constate-t-il, réagit quantitativement avec les fonctions alcool. La réaction est analytique : elle permet d'identifier la présence et la quantité de fonctions alcools dans "*les principes immédiats organiques*". C'est une méthode générale d'étude et de synthèse des esters acétiques des polyholosides qui permet à Schutzenberger d'apporter sa contribution à l'identification de la structure chimique de la cellulose. Il juge que la cellulose est un triol et l'acétate de cellulose, un triester. Il assigne à la cellulose la formule :



Franchimont, Cross, Bevan s'appuieront également sur ce moyen analytique pour consolider leurs hypothèses sur la structure de la cellulose.

Les motivations de Schutzenberger sont essentiellement académiques. Après 1870, il ne publie plus rien sur ce thème.

¹ Paul Schutzenberger, né à Strasbourg, fait partie de la lignée des grands chimistes que l'Alsace a produits au cours du 19^{ème} siècle. Menant à la fois des études de médecine qu'il conduira à leur terme et des études de chimie, il est d'abord professeur à l'Ecole Professionnelle de Mulhouse où il travaille personnellement sur les colorants. Il est ensuite préparateur au collège de France chez Balard, puis directeur adjoint du laboratoire des Hautes Etudes récemment créé par Duruy (Sainte-Claire Deville est alors le directeur en titre). En 1878, il est professeur de chimie minérale au Collège de France. En 1882, le conseil municipal de Paris l'appelle pour prendre la direction de la nouvelle Ecole Municipale de Physique et de Chimie. Voir notice sur la vie et les travaux de Paul Schutzenberger (FRIEDEL Charles, *Bull. Soc. Chim.* 19 1898).

Dans la procédure décrite en 1865, une partie de cellulose est traitée par six à huit parties d'anhydride acétique, en tube scellé, à 180°C, durant une à deux heures. On obtient "*un sirop épais, brun foncé, par suite de l'altération partielle de la matière organique*". Tous les travaux ultérieurs, académiques ou industriels vont viser à améliorer les conditions opératoires, c'est-à-dire abaisser la température de réaction, réduire le rapport anhydride/cellulose, éviter ces altérations et améliorer le rendement en triacétate. Franchimont apporte une première contribution. Reprenant les travaux de Schutzenberger, plusieurs années plus tard, il introduit dans le milieu réactionnel un déshydratant, l'acide sulfurique, une idée qui rappelle celle de Schönbein 20 ans plus tôt. La réaction est rapide, à froid ; le produit est bien du triacétate, mais souillé de produits secondaires, de dérivés acétylés de polyosides inférieurs, voire de sucres. Franchimont étudie le remplacement de l'acide sulfurique par un agent chimique moins agressif : le chlorure de zinc. Comme l'acide sulfurique, ce dernier exerce aussi un rôle catalytique, à chaud, mais sans provoquer apparemment de réactions secondaires. Franchimont note que l'acétylcellulose est complètement soluble dans le chloroforme et que les solutions se comportent comme le collodion de nitrocelluloseⁱⁱⁱ.

À la même époque, en 1875, Aimé Girard², un élève de Pelouze, présente une première communication sur ses recherches concernant la cellulose^{iv}. Il constate que celle-ci, sous la forme de papier ou de tissu, voit ses propriétés s'altérer dans le temps, particulièrement en présence d'agents agressifs extérieurs. À la limite, la structure chimique est détruite et la cellulose transformée en sucres. Mais, sans atteindre ce stade ultime décrit plus tôt par Braconnot, Girard observe que, dans certaines conditions douces, les acides minéraux apportent une transformation se traduisant simplement par une friabilité des fibres cellulosiques. Il appelle hydrocellulose le produit obtenu par l'un des trois procédés suivants : traitement à froid avec les acides concentrés, à chaud avec des acides dilués, en phase gazeuse. Le terme d'oxycellulose est réservé à une cellulose ayant subi un traitement oxydant léger. Selon Girard, l'hydrocellulose est une cellulose hydratée, "*une espèce particulière, un hydrate de carbone intermédiaire entre la cellulose native et sucres*". L'intérêt de l'hydrocellulose est sa réactivité beaucoup plus importante que celle de la matière d'origine vis-à-vis des réactifs chimiques notamment l'anhydride acétique. "*Chauffée en tubes scellés à 180°C avec sept ou huit fois leur poids d'anhydride acétique, comme l'a conseillé M. Schutzenberger, la cellulose ordinaire et l'hydrocellulose se comportent de façons différentes ; cette dernière se dissout presque instantanément aussitôt que la température de 180°C est atteinte, tandis que deux ou trois heures sont nécessaires pour obtenir la dissolution de la cellulose*". (...) "*En opérant en vase ouvert (...) et en faisant simplement bouillir à 138°C, dans un appareil à reflux, l'anhydride acétique au contact, d'un côté de l'hydrocellulose, d'un autre, de la cellulose normale, j'ai pu transformer la première en un sirop visqueux, à peine coloré, précipitant par l'eau, etc., en trois ou quatre jours, tandis que, dans les mêmes conditions, la cellulose normale résistait, sans se dissoudre, à l'action de l'anhydride acétique*"^v. Girard apporte un moyen de préparation rapide d'un acétate de cellulose relativement pur, exempt de produit de dégradation.

Les débuts de la recherche industrielle dans le monde

L'acétate de cellulose ne suscite un certain intérêt que plus tard, vers les années 1890. D'académique, la recherche devient industrielle. De française, elle devient anglaise. La recherche prend, en effet, un caractère plus pratique avec l'intervention de Charles Frédéric Cross et Edward Bevan. Cross spécialiste du chanvre et du jute, Bevan chimiste dans une fabrique de papier, se connaissent depuis les bancs de l'université. Ils s'associent en 1882 pour fonder un laboratoire d'expertise et d'études au service des tribunaux et des industriels. Le laboratoire est installé à New Court dans le centre de Londres. Au-delà de leurs activités d'ingénieur-conseil (ils sont les auteurs de plusieurs ouvrages dont l'un sur l'industrie papetière), ils consacrent une partie de leur temps à effectuer des recherches sur la cellulose, ne négligeant ni les réflexions théoriques (la structure chimique est toujours discutée), ni les éventuelles applications pratiques. Ils recherchent, en particulier, les moyens de dissoudre la cellulose pour pouvoir la mettre en forme et déposent un

² Aimé Girard (1830-1898), le premier président de la Société Chimique de Paris, était, à l'époque de ces travaux, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers. Voir notice sur la vie et les travaux d'Aimé Girard (LINDET M. L. *Bull.Soc.Chim.***19** 1898).

premier brevet sur le xanthogénate de cellulose, en 1892 (brevet viscosé) et un second, en date du 11 décembre 1894, sur la préparation de l'acétate de cellulose. Ce dernier, le premier au monde sur le sujet, est déposé en France (BF 243.546), Allemagne et Grande-Bretagne. Il décrit un procédé de préparation qui diffère sur deux points essentiels de celui de Schutzenberger : le réactif acétylant et l'état de la cellulose de départ. Cross et Bevan n'emploient pas l'anhydride acétique, mais le chlorure d'acétyle (que Schutzenberger avait cité pour l'écartier en raison de la formation d'acide chlorhydrique, agent de dégradation hydrolytique) qu'ils font réagir avec un mélange "*d'hydrate de cellulose*" et d'acétate de zinc. Cet "*hydrate de cellulose*" est l'hydrocellulose de Girard ou bien une cellulose régénérée à partir d'une solution aqueuse dans le chlorure de zinc concentré, d'une solution cuproammoniacale ou d'une solution de xanthate de cellulose (viscosé). L'intérêt de ce brevet sur l'acétate de cellulose est double. D'une part, il préconise l'emploi de l'hydrocellulose pour la synthèse ; d'autre part, il décrit les applications potentielles supputées de ce nouveau produit ininflammable. Ce sont celles de la nitrocellulose : pellicules, blocs, succédané du collodion, vernis. L'utilisation d'un hydrate de cellulose ou d'une hydrocellulose, expérimentée et recommandée précédemment par Franchimont, est reprise par d'autres chercheurs au cours des années suivantes. La réaction est grandement facilitée : elle est aisée et permet de préparer rapidement des quantités importantes d'ester acétique, mais il s'avérera qu'elle a des conséquences néfastes sur les propriétés, conséquence d'une masse moléculaire probablement beaucoup plus faible que celle de la cellulose d'origine.

Pratiquement, la procédure revendiquée dans ce premier brevet est la suivante. L'hydrocellulose est mélangée avec une solution concentrée d'acétate de zinc (156 parties d'acétate de zinc pour 100 parties de cellulose). Le mélange est séché à 110°C. Il est repris sous cette forme sèche et introduit par petite portion dans du chlorure d'acétyle de façon que la température ne dépasse pas 30°C ; le rapport moléculaire du chlorure d'acétyle au chlorure de zinc est de 2/1. Après réaction, le produit est précipité dans la solution, puis lavé. Cross et Bevan considèrent que la matière obtenue est un tétracétate de cellulose. Cette affirmation qui distinguait cet ester des produits précédents donna lieu à une polémique durant quelques années avant qu'il soit reconnu définitivement qu'il ne pouvait s'agir que d'un triester^{vi}. Quoi qu'il en soit le produit est soluble dans le chloroforme et les inventeurs suggèrent d'éventuelles applications : succédané du collodion de nitrocellulose, vernis ou encore "bloc solide".

Ces recherches retiennent l'attention et l'intérêt d'un prince prussien, Guido Henckel von Donnersmark. Décrit comme un très riche personnage allemand possédant entre autres biens industriels une fabrique de cellulose à Altdam, près de Stettin, cet homme acquiert, par l'intermédiaire de la Continental Viscose GMBH, les droits d'exploitation des brevets viscosé et acétate de cellulose. Deux brevets sont déposés à son nom, en 1898, en France et en Allemagne (BF 280.848 et addition). Ils apportent des améliorations au brevet initial de Cross et Bevan et reprennent un brevet anglais de Cross, Weber, Frankenburg de la même année (BP-18283-1898). Le système déshydratant est l'acétate de zinc ou de magnésium ; l'acétylation est réalisée par un mélange de chlorure d'acétyle et d'anhydride acétique en présence d'un liquide solvant de l'acétate de cellulose, comme le nitrobenzène, dont le rôle est de soustraire l'acétate formé à l'action dégradante du milieu réactionnel, donc de maîtriser une réaction qui apparaît mal contrôlable. En 1901, Donnersmark fonde une société, la Furst Guido Donnersmarksche Kuntseide und Acetat Werke, et construit une usine à Sydowsaue prêt d'Altdam pour exploiter la viscosé et l'acétate de cellulose notamment pour le filage³.

En cette fin de siècle, les signes concrets, publics, d'une application pratique de l'acétate de cellulose sont apportés, en France, par la présentation, à l'Exposition internationale de Paris de 1900, de produits de la Furst Guido Donnersmarksche Kunstseide und Acetat Werke et de quelques fabrications (non précisées) provenant de la Greengate Rubber Works à Manchester. Frankenburg, Weber, cosignataires avec Cross du brevet précité, font partie de cette société. Weber, décrivant toutes les nombreuses qualités de cette nouvelle matière, lui prévoit de vastes domaines d'emploi comme

³ La société n'arrivera pas à faire une percée industrielle malgré les importants moyens mis en œuvre. En 1911, le prince von Donnersmark s'associe à la Vereinigte Glanzstoff GMBH qui devient ainsi propriétaire des brevets viscosé. Une société commune est fondée, l'International Cellulose Gesellschaft (ICEG), pour fabriquer des vernis à base d'acétate de cellulose.

substitut du celluloïd^{vii}. Bardy⁴, dans son compte rendu de visite à Cross et Bevan, dans leur laboratoire de Londres, vers la fin de l'année 1899, n'apporte pas d'éléments nouveaux par rapport à leur brevet de 1894, mais confirme que les Anglais travaillent toujours sur la question avec intérêt, parallèlement à leurs études sur la viscosité. *"Eu égard à leurs remarquables propriétés, les éthers d'acide gras de la cellulose semblent appelés à jouer un rôle très important dans l'industrie. Ils pourront fournir des pellicules photographiques, pratiquement ininflammables, remplacer le celluloïd, servir de base à d'excellents vernis, offrir à la chirurgie un succédané du collodion pour la fixation des bandages, etc. Leur imperméabilité à l'eau et aux gaz leur assigne un emploi pour l'imperméabilisation des vêtements et des étoffes pour ballons ; en vertu de leur pouvoir isolant extraordinaire, ils rendront les plus grands services aux industries électriques, etc."*^{viii}. Bardy, comme le chroniqueur de l'Exposition Universelle^{ix}, ne cite pas le filage.

Cette période anglaise, préindustrielle, est de courte durée. L'usine de Manchester, qui était à même *"de fournir des éthers cellulose à bas prix et avec une régularité de composition parfaite, deux conditions indispensables pour la réussite d'applications industrielles"*^x, a dû décevoir, car on n'en entend plus parler. À partir de 1900, le pôle d'activité apparent de l'acétate de cellulose se déplace principalement en Allemagne et un peu vers les États-Unis.

Pour saisir l'évolution des recherches, il est intéressant de faire appel aux brevets déposés en France. L'analyse de ces brevets (l'année de dépôt, leur nombre) permet de distinguer deux périodes : 1900-1905, 1906-1914. Durant la première, le nombre de dépôts recensés est modeste : la moyenne est de 3 par an environ ; pour la seconde, la moyenne est de 14,5.

1900-1905.

La majorité des textes concerne le procédé de synthèse. Celui de Cross et Bevan n'est pas repris. L'agent acétylant n'est plus le chlorure d'acétyle, mais, sauf rares exceptions, l'anhydride acétique. Le système réactionnel est constitué par un mélange d'anhydride acétique en milieu acide acétique en présence d'un agent catalytique qui, dans les premiers brevets, ceux de Lederer, est représenté par l'acide sulfurique. La matière première est une cellulose modifiée dont le modèle est l'hydrocellulose de Girard. L'objectif constant est l'obtention de produits présentant une grande solubilité dans les solvants organiques, en minimisant la dégradation (importante) de la matière cellulosique. Quelques brevets se rapportent à des applications. On relève d'emblée, évidemment, celles de la nitrocellulose : les matières plastiques en substitution du celluloïd ("celluloïd ininflammable"), les pellicules pour photographie et cinématographie, la soie artificielle, les vernis. Mis à part une société suisse (Fabrique de Produits Chimiques Flora, BF 345.764) et une société américaine (Chemical Product Cy, BF 324.862), tous les déposants sont allemands. Ce sont des sociétés de produits chimiques dont il est intéressant de citer les noms :

- Fabrik Chemischer Preparate von Dr Richard Stamer (Hambourg), fabricant en particulier d'alcool éthylique, du chloroforme et d'autres produits organiques. Elle s'intéresse particulièrement à la synthèse du camphre dont elle deviendra plus tard un des premiers producteurs mondiaux. Elle est donc concernée indirectement par les activités celluloïd. (BF 308.506) et, *a priori*, par celle de ses substituts.

- Farben Fabriken vorm. Friedrich Bayer d'Elberfeld, fondée en 1850. Société importante fabriquant essentiellement des colorants et divers produits pharmaceutiques dans son usine de Ludwigshafen (BF 317.007 et addition 1425,317.008, 341.007, 350.442).

- Badische Anilin und Soda Fabrik, fondée en 1865, la société chimique la plus importante d'Allemagne, installée à Ludwigshafen. Fabrication de colorants et de produits chimiques de base (BF 347.906).

La Société Bayer est, de loin, la plus prolifique. A ces brevets déposés par des sociétés, il faut ajouter ceux enregistrés au nom de particuliers, notamment, de Lederer, brevets nombreux qui ont

⁴ Voir biographie.

d'ailleurs été cédés à la Furst Guido Donnersmarksche Kunstseide und Acetat Werke. Lederer, qui revendique aussi dès 1899 l'acétylation par l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique comme catalyseur, fait partie des pionniers, tout comme Eichengrün (Bayer). L'un et l'autre, pour la première fois, obtiennent des produits homogènes.

À la lecture de la liste précédente, on saisit l'intérêt suscité par l'acétate de cellulose dans l'importante industrie chimique d'outre-Rhin. Même si plusieurs de ces sociétés ne donnent pas suite à une première recherche, même si nombre de ces brevets sont de circonstance, comme le remarque Bonwitt^{xi}, la qualité et le nombre des déposants sont significatifs. Ce sont des sociétés orientées vers la pharmacie et les colorants, donc vers la chimie fine, disposant de ressources (ou de possibilités d'approvisionnement) en anhydride acétique ou intéressées par la fabrication d'additifs type camphre. Les sociétés de celluloïd, pourtant nombreuses et puissantes en Allemagne, sont absentes. À côté des sociétés chimiques allemandes, il faut citer l'équipe d'Arthur Little aux États-Unis. Le Dr Little s'intéresse à la soie artificielle à la suite de contacts pris avec Cross et Bevan.

À quel résultat pratique, commercial, aboutissent ces études? En 1905, la Furst Guido Donnersmarksche Kunstseide und Acetat Werke poursuit avec difficulté ses efforts de développement. Elle essaye de produire une variété de crin artificiel. Bayer, la plus active des sociétés, introduit sur le marché un acétate de cellulose, sous le nom de Cellit, sans grand succès. Elle tente de commercialiser un fil obtenu par filage d'une solution chloroformique. Une qualité spéciale, à bas taux d'acétate, soluble dans l'alcool, est proposée comme agent épaississant pour l'impression de tissus, sous le nom de Sérïcose. Aux États-Unis, le Dr Little fonde en 1900 à Boston la Chemical Product Company. Il y installe une filature à sec qui vivote.

Le bilan industriel de ces premières années est quasiment nul. Plusieurs facteurs freinent le développement :

- les propriétés de la matière elle-même. On la dit de qualité inconstante, fragile ; elle vieillit mal, elle est peu stable (en raison de la présence de groupes sulfate plus ou moins labiles). Les formulations utilisées pour fabriquer le celluloïd ne sont pas transposables.

- la solubilité est limitée à des solvants chers, physiologiquement actifs comme le chloroforme, considérés comme toxiques comme le tétrachloracétylène ou agressifs comme l'acide acétique, ou de point d'ébullition trop élevé (nitrobenzène, épichlorhydrine).

- le coût des matières premières. L'anhydride acétique n'est pas un produit courant. Il est fabriqué en petite quantité et utilisé principalement par l'industrie pharmaceutique qui n'en emploie pas de gros tonnages. Il est donc cher : en effet, en 1902, le prix de vente de l'acide nitrique pur, à 40 °B, est de 0,60 F/kg, celui de l'acide acétique cristallisable, 1,75 F/kg ; à la Société Chimique des Usines du Rhône, le prix de revient de l'anhydride acétique est estimé à 1,9 F/kg^{xiii}. De plus le contenu pondéral en acétate, dans le triacétate, est proportionnellement plus élevé que celui des fonctions nitrate dans la nitrocellulose. Enfin, l'acétylation doit être conduite en présence de grandes quantités d'acide acétique qui ne peut être que partiellement récupéré. La comparaison des prix des matières est donc nettement en faveur de la nitrocellulose.

1905-1914 (1918)

Le changement de fréquence des dépôts de brevets peut être corrélé avec la date de publication du brevet de G.W. Miles (BF 358.079, 27 septembre 1905). Ce dernier travaille sur un procédé d'acétylation dans le laboratoire du Dr Little. Il découvre une procédure permettant de préparer "*un nouvel acétate*", soluble dans l'acétone, solvant non toxique, beaucoup moins coûteux que le chloroforme. Le champ des applications de ce nouvel acétate en est considérablement élargi. Par ses propriétés, il se rapproche de la nitrocellulose sans l'inflammabilité. Le brevet est déposé en France en 1905. Le procédé revendiqué est caractérisé par les deux points suivants :

- la matière première est une cellulose vierge de tout traitement d'hydratation ou de régénération. Elle est, au contraire, impérativement séchée. (Cette revendication faisait déjà partie d'un

brevet précédent déposé aux Etats-Unis, mais sans équivalent français). Ce qui n'exclut pas toutefois un traitement préalable par certains réactifs.

- le triacétate obtenu selon la procédure maintenant connue – acétylation par anhydride acétique en présence d'un agent de condensation (acide sulfurique) jouant le rôle de déshydratant – est soumis à une réaction d'hydrolyse partielle par addition d'une petite quantité d'eau. Cette rétrogradation du taux d'acétate libère une partie des fonctions hydroxyles.

Deux avantages majeurs sont associés à la procédure de Miles : la solubilité dans des solvants économiques et courants, en particulier l'acétone ; la possibilité d'emploi d'une cellulose normale et non pas d'hydrocellulose, d'oxycellulose ou de cellulose régénérée à partir de solution zincique, cuivrique ou xanthogénique. Le premier apporte la facilité de mise en œuvre, le second la qualité des propriétés (résistance mécanique, élasticité, tenue à la pliure). En effet, tous les traitements de la cellulose s'accompagnent nécessairement de modifications, en particulier l'abaissement de la masse moléculaire qui contribue à une dégradation des propriétés mécaniques^{xiii}. Par contre, le produit obtenu selon Miles, après hydrolyse partielle, permet de préparer des pellicules souples flexibles, imperméables et des produits plastiques se moulant aisément.

Cette découverte est fondamentale. Elle sera d'ailleurs la source d'un litige avec la société Bayer qui prétendra en revendiquer la paternité⁵. L'hydrolyse réduit le taux de fonctions acétate dans des proportions suffisantes (taux d'acétylation inférieur à 55%) pour modifier significativement les propriétés. Ce n'est plus un triacétate, mais un produit dont le taux de fonctions acétiques est intermédiaire entre le diacétate (48,8%) et le triacétate (72,7%). Contenant des fonctions hydroxyle, il est plus hydrophile, plus sensible à l'eau. L'intérêt de ce nouvel acétate, ou plus exactement de ces nouveaux acétates, découverts par Miles et Eichengrün, est le nombre important de solvants dont ils sont justiciables, l'acétone d'abord, solvant économique, mais aussi les esters acétiques, les mélanges alcool-benzène, etc. Les plastifiants sont également nombreux. Ces nouveaux acétates vont s'imposer sous les termes d'acétate secondaire, de diacétate de cellulose. Il faudra attendre plus de trente ans pour que le triacétate reprenne un certain intérêt.

Solubilité de l'acétate de cellulose (D'après Clément et Rivière ^{xiv})						
Formule brute				Titre * (Acide Acétique %)	Solubilité	
(CH ₃ CO ₂ -)	C	H	O			
12	24	28	8	62,5	Insoluble dans chloro-forme, tétrachloréthane, chloroforme	<i>triacétate</i>
11	24	29	9	59,4	Soluble chloroforme, tétrachloréthane, formiate de méthyle	
10	24	30	10	56,2	Insoluble acétone, acétate de méthyle, éther acétique	
9	24	31	11	52,6	Soluble chloroforme, tétrachloréthane, formiate de méthyle, acétone	
8	24	32	12	48,7	Id.	<i>diacétate</i>
4	24	36	16	29,4	Insoluble	
2	24	38	18	14,8	Id.	

*Titre = quantité d'acide acétique libérée par hydrolyse de 100 g d'acétate de cellulose sec

⁵ Selon Worden, les travaux de Miles ont donné lieu à une polémique, une procédure, une négociation et un arrangement avec la société Bayer (brevet Eichengrün) qui, moyennant une contrepartie financière, a inclus les revendications de Miles dans son brevet allemand (DRP 250.706). Par contre, le brevet français de Miles (BF 358.079) n'a pas été acheté par Bayer. Bayer (Eichengrün et Becker) avait aussi transformé le triacétate de cellulose en un hydroacétate par traitement avec les acides minéraux dilués.

A partir de 1906, l'importance numérique des brevets déposés croît significativement. Les thèmes concernent toujours le procédé de fabrication et les applications, mais le ratio a évolué. 60% des textes concernent maintenant les applications, contre 40% environ pour le procédé d'acétylation.

Sauf rares exceptions, les brevets de procédé ne mettent plus en œuvre, explicitement, les hydrocelluloses. Par contre, dans certains cas, on signale – et certaines fois on revendique – un prétraitement sous forme de gonflement de la cellulose, au début, avant l'acétylation, par l'acide acétique et l'anhydride acétique. Mais la masse des brevets se classe en deux catégories. La première concerne, comme précédemment, la recherche d'un agent déshydratant moins agressif (donc moins dégradant) que l'acide sulfurique. Ces additifs, dont le nombre est impressionnant, sont des produits très divers, acides, basiques, neutres, organiques ou minéraux. Dans la seconde catégorie, l'acide sulfurique n'est pas remis en cause (Dreyfus juge d'ailleurs que l'acide sulfurique ne dégrade pas, en soi, mais seulement en fonction des conditions opératoires) ; ce sont les modalités d'estérification du diacétate qui sont décrites et revendiquées en vue d'optimiser ses caractères de solubilité. La régression du nombre de groupes acétyle peut être obtenue par une réaction d'hydrolyse, d'alcoololyse, voire de saponification, soit en jouant sur les conditions opératoires de la réaction d'acétylation.

Les applications citées plus haut, avant 1906, se précisent :

* *Les matières plastiques* (produits pour moulage). On vise clairement le remplacement du celluloïd. L'acétate est souvent désigné sous le terme de "*celluloïd incombustible*". Le celluloïd est une association de nitrocellulose et de camphre, dont l'homogénéité est obtenue grâce à l'action d'un tiers corps solvant temporaire, alcool éthylique ou méthylique. Les chercheurs de l'époque s'efforcent de transposer intégralement le procédé de fabrication du celluloïd à l'acétate. Même avec le diacétate, c'est un échec. Le comportement est différent : le couple nitrocellulose-camphre est original, il n'est pas transposable directement. L'acétate ne "gélatinise" pas comme les nitrocelluloses ; il ne se forme pas cette espèce de solution solide. L'objectif des recherches est donc de créer de nouvelles formulations propres à l'acétate. Tout est à définir : les caractéristiques de l'acétate de cellulose, l'additif (ou le système d'additifs) devant jouer le rôle du camphre (puisque le camphre, seul, ne convient pas), le (ou les) solvants d'incorporation. En pratique, à cette époque, c'est surtout sur le remplacement du camphre que se portent les efforts, non sans reprendre les tentatives faites précédemment dans le cas du celluloïd lui-même. Les solvants privilégiés sont l'acétone, les solvants chlorés. Les déposants ne se préoccupent pas du rôle joué par l'acétate de cellulose lui-même, selon ses caractéristiques, sauf Dreyfus qui met l'accent sur une donnée fondamentale : la viscosité. À viscosité élevée correspondent des propriétés mécaniques élevées et une acceptation des adjuvants plus importante.

Parmi les applications citées de ces matières plastiques, on trouve la fabrication de feuilles, décorées ou non, armées d'un grillage métallique (le grillage est pris en sandwich entre deux feuilles). L'aviation naissante suggère d'utiliser ces feuilles transparentes et rigides, légères, incombustibles pour fabriquer des avions transparents⁶.

* *La soie artificielle*. Si le filage lui-même donne lieu à quelques dépôts de brevets, le problème principal réside dans la teinture. La situation est totalement nouvelle. Les colorants utilisés jusqu'à présent pour les fibres naturelles ou les soies artificielles (dont la fonctionnalité chimique est la même que celle du coton) ne sont pas utilisables pour teindre une substance comme l'acétate de cellulose, pauvre en fonctions polaires, vis-à-vis de laquelle ils n'ont aucune affinité chimique. Le

⁶ BF 470.897 du 26 juin 1913. M.Bouffort. "*Application de l'acétate de cellulose et de ses composés transparents pour obtenir le développement du champ visuel des aviateurs et aéronautes avec diminution de la visibilité de leur appareil*".

L'acétate de cellulose est transparent, incolore et peu réfringent. Un corps est d'autant plus opaque qu'il est moins transparent. Un corps est d'autant moins visible qu'il est moins coloré et plus transparent. L'objet de l'invention est la substitution, en tout ou partie, des toits, montants, supports, nacelles des appareils d'aviation et d'aéronautiques à l'acétate de cellulose et de ses composés transparents de façon à ne pas entraver la vision des aviateurs et aéronautes mais à développer leur champ visuel en diminuant la visibilité de leur appareil".

problème est fondamental. On s'efforce de le contourner par de nouvelles procédures, notamment l'introduction de colorants dans le bain d'acétylation. Pratiquement, il faudra attendre 1920 pour trouver une solution (Les premiers fils fabriqués par Arthur Little aux Etats-Unis n'étaient pas teintés).

* *Les pellicules.* Le secteur est très important en raison du développement de la cinématographie. Les menaces qui pèsent sur l'utilisation des pellicules de nitrocellulose dans les salles publiques favorisent les recherches sur l'acétate. Certains brevets préconisent des systèmes mixtes nitrocellulose-acétate de cellulose, par mélange ou par estérifications successives (nitroacétate), mais, pour l'essentiel, il s'agit uniquement d'acétate. Les revendications portent sur les solvants permettant d'obtenir des films clairs, sur les additifs plastifiants pour favoriser l'ignifugation et réduire la fragilité.

* *Les vernis.* L'emploi des vernis à l'acétate est revendiqué pour des applications variées. Il s'agit de couches de protection pour les toiles cirées, d'isolation électrique (bobinages des moteurs), l'imperméabilisation des feuilles de cellulose, les apprêts pour fils et articles textiles, le traitement de toiles pour ballons (réduction de la diffusion de l'hydrogène) et pour voilure d'aéroplanes. Les brevets relatifs aux toiles d'avion ont surtout été déposés pendant la guerre, leur publication étant éventuellement différée. Comme la nitrocellulose, l'acétate est utilisable pour la fabrication de linge et étoffes lavables, type linge américain.

Quelles sociétés ont déposé ces brevets ? Jusqu'en 1905, comme signalé plus haut, ce sont principalement des sociétés allemandes. Entre 1905 et 1914, de nouvelles sociétés germaniques se manifestent :

- l'Aktien Gesellschaft für Anilin Fabrik, à Berlin, est une fabrique des colorants amidés (AGFA).

- la Chemische Fabrik von Heyden. C'est une société ancienne (1834), de Dresde, spécialisée dans les produits intermédiaires de la fabrication des colorants, les produits pharmaceutiques, l'acide salicylique.

- la Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E.Schering (Berlin). Produits photographiques et pharmaceutiques.

- la Société Knoll. Produits pharmaceutiques.

Les noms de sociétés françaises déposant des procédés d'acétylation n'apparaissent qu'à partir de 1907. La première, dans l'ordre chronologique, est la Société Anonyme des Explosifs et Produits Chimiques⁷. La relation entre les activités nationales connues de cette société et l'acétate de cellulose n'est pas claire. Deux ans plus tard, c'est un nommé Pauthonnier qui devient propriétaire d'un brevet sur le procédé d'acétylation. Il en dépose un second, en 1913, mais à quel titre ? Pour quelle société ? Sur quelles bases ? Il faut attendre 1911 pour trouver des sociétés françaises connues, d'une certaine importance : l'Oyonnaxienne, l'Oyonnithe, toutes deux sociétés de celluloïd, la Société Chimique des Usines du Rhône (S.C.U.R., brevet Theumann), une société orientée principalement vers la pharmacie et un fabricant de câble, Debauge. L'année précédente, en 1910, les frères Dreyfus, de Bâle, avaient déposé leur premier brevet français de procédé. De nombreux brevets de synthèse seront déposés ultérieurement par les frères Dreyfus et la S.C.U.R.

⁷ La Société Anonyme des Explosifs et Produits Chimiques a été fondée à Paris le 19 avril 1893 par Eugène Jean Barbier pour exploiter une dynamiterie dans une usine située à Saint Martin de Crau, près d'Arles. Cette société a fourni la majeure partie de la dynamite nécessaire au percement du tunnel du Simplon. Vers 1900, elle produit de l'acide sulfurique et installe une seconde usine à Billy-Berclau, près de Lens, où sont fabriqués également l'acide nitrique et la glycérine. Aucun élément ne permet de penser qu'elle ait fabriqué de la nitrocellulose et du celluloïd, ce qui aurait pu justifier son intérêt pour l'acétate. Notons que le vernissage des grains de poudre par des solutions d'acétate a été préconisé pour rendre moins rapide la propagation de la flamme, donc pour rendre moins brisant l'effet de l'explosif.

S'agissant d'application, les premiers brevets émanant de sociétés françaises sont déposés aussi en 1907. Ils concernent les vernis pour applications électriques (émaillage de fils, Société Debauge), les vernis pour avion (Leduc et Heitz et plus tard Nauton et coll., Clément et Rivière, Rouyer et Soisson) et pour ballons (Société Française de tissus biaisés), les pellicules photographiques (fabrication de la pellicule proprement dite avec Danzer ou couchage avec Lumière, Pathé, Balland), le moulage, très ponctuellement les sociétés de celluloid (Convert, Compagnie Française du Celluloïd, Société Industrielle du Celluloïd en son nom ou sous celui de Desvaux, son directeur). Plusieurs brevets déposés au nom de H. Danzer sont vraisemblablement la propriété de la Compagnie Générale de Phonographes, Cinématographes et appareils de précision, c'est-à-dire Pathé.

Le nombre grandissant de brevets déposés témoigne de l'intérêt porté par les industriels (chimistes et transformateurs) à cette nouvelle matière. On aurait donc pu penser que l'acétate de cellulose, empruntant la voie défrichée et tracée par la nitrocellulose, se développerait rapidement. Ce ne fut pas le cas. Et il est intéressant, à cet égard, de citer les propos successifs des chroniqueurs scientifiques.

Beltzer, en 1908, écrit que *"pour le moment, quoiqu'on ait acquis le ferme espoir de voir dans un temps plus ou moins rapproché le développement rapide de l'industrie de l'acétate de cellulose, on ne peut pas dire que cette industrie soit au point"*^{xv}. Clément et Rivière, en 1910^{xvi}, indiquent *"les essais entrepris partout pour l'utilisation industrielle de l'acétate ont donné des résultats presque satisfaisants"*, tout en précisant que l'acétylation est plus délicate que la nitration (*"Le contremaître, le bienheureux contremaître de l'atelier de nitration fera piteuse moue dans l'atelier d'acétylation de la cellulose"*), que le prix de revient est élevé (*"Il faut impérativement faire soi-même son anhydride"*), que la qualité des produits peut laisser à désirer (*"Au début, on a reproché à l'acétate de cellulose d'être trop dur, trop cassant. N'oublions pas que si l'on ne mettait pas de camphre dans le celluloid, les peignes en nitrocellulose ne seraient pas d'une souplesse remarquable. Il faut donc trouver le solvant..."*). Et de conclure : *"L'acétate de cellulose est en bonne voie. Pour les films cinématographiques, la question est pratiquement résolue. Pour le gros débouché qu'est l'objet courant de fabrication, nous avons vu qu'il y avait lieu de s'inquiéter beaucoup du nouvel éther. Nous ne doutons pas qu'il arrive un jour à triompher"*. Masselon, dans son ouvrage de 1913, apparaît assez nuancé quant aux applications de l'acétate : *"Les acétates étaient primitivement destinés à tous les emplois auxquels convient le celluloid, avec l'avantage de l'ininflammabilité. Mais il est loin d'en être ainsi. Leur mollesse n'a pas permis de les employer pour les objets exigeant une certaine dureté. L'addition de camphre permet cependant d'étendre leurs usages, mais on obtient un produit cassant. Ils ne se teignent pas, ayant peu d'affinité pour les matières colorantes et il faut incorporer ces matières dans la masse ou recourir aux mordants. C'est là un des plus grands inconvénients. Leurs emplois jusqu'à ce jour ont été à peu près restreints à la fabrication de films de cinématographes, de feuilles de recouvrement, des papiers cuirs, à l'imperméabilisation, à la fabrication de solutions servant à briller les fils de coton (Lederer). Comme isolants de l'électricité, ils sont précieux ; les baudruches d'acétate sont très belles"*^{xvii}.

Pratiquement les premiers produits mis sur le marché, ceux de Bayer, Cellit et Cellon, se développent mal. Les freins apparaissent liés à différents facteurs : techniques, économiques et psychologiques. Les premiers inventeurs de l'acétate de cellulose "industriel" ont pensé avoir trouvé un produit ayant toutes les qualités de la nitrocellulose avec en plus l'ininflammabilité. Ils ont estimé que la transposition serait facile. Or, dans tous les cas étudiés, des difficultés parfois considérables font obstacle à son emploi. Malgré des qualités certaines, le fil acétate ne se développe pas. Pour les matières plastiques, les produits fabriqués manifestent toujours une certaine fragilité et de toute façon une inconstance des propriétés. De plus, ces matières se travaillent moins bien que le celluloid. Les pellicules cinématographiques, certes, sont ininflammables, mais les résistances à la pliure et à la déchirure sont inférieures. On a déjà souligné que c'est un produit cher, car sa fabrication passe par celle de l'anhydride acétique, et, même si l'on peut espérer un abaissement des coûts, il ne peut s'agir que de long terme. Or les transformateurs n'accepteront un surcoût que s'ils y sont obligés. Sinon, ils ne sont pas prêts à payer, pour la seule propriété d'ininflammabilité, un défaut avec lequel ils ont pris l'habitude de travailler et que certains, d'ailleurs, vont même jusqu'à nier.

L'acétate de cellulose a suscité au début beaucoup d'espoirs inconsidérés. Certains l'ont proclamé matériau d'avenir^{xviii}. On *"imita tous les procédés suffisamment connus pour la fabrication du celluloid et qui avaient fait leurs preuves dans la pratique. On alla si loin, qu'on prit des brevets déjà distribués pour la fabrication du celluloid, en remplaçant simplement le mot nitrocellulose par acétylcellulose. Ce genre d'applications de l'acétylcellulose a fortement contribué à discréditer le produit"*^{xix}. Les insuccès ont été à la mesure des espoirs : ils ont suscité une défiance à son égard et établi une mauvaise réputation qui perdurera.

Pourtant d'autres sociétés suivent Bayer et s'intéressent à la production d'acétate de cellulose notamment pour film et moulage. Outre les sociétés allemandes déjà citées, il y a la Société du Cellonit, Dreyfus et Cie, constituée à Bâle, usine et bureau à Bâle et usine à Belfort. Ses productions sont l'acétate de cellulose et l'anhydride acétique. Un placard publicitaire de 1914 nous apprend l'existence de ce nouveau produit. *"L'acétate de cellulose Dreyfus, produit ininflammable pour la fabrication de celluloid, film, vernis, ininflammable jusqu'à l'incombustibilité"*. La littérature technique nous informe aussi, à la même époque, que Pathé "fabriquerait" son acétate sous le nom d'Acétoïd. La Société Chimique des Usines du Rhône recommande son Acétoïl^{xx}.

La guerre de 1914-1918 oriente le cours de l'histoire de l'acétate de cellulose. Parmi les différentes applications potentielles, l'une va prendre une importance considérable et promouvoir l'acétate de cellulose au rang de matière industrielle : les vernis pour toile d'avion. Une seule société, en France et dans les pays alliés, dispose, au début des hostilités, des compétences techniques et des moyens industriels permettant de fabriquer un acétate de cellulose répondant à la qualité souhaitée : la Société Chimique des Usines du Rhône (S.C.U.R.). Durant les quatre années d'hostilités, cette société va produire de plus en plus d'acétoïl, développer son outil industriel et acquérir une notoriété mondiale.

-
- i Payen C.R. 28 104 1849,
 - ii Schutzenberger C.R. 61 485 1865; Bull.Soc.Chim.5 290 1866; Ann.Chim.Phy.21 10 1870; et Naudin:C.R.68 814 1869, Bull.Soc.Chim.12 107 1869
 - iii Franchimont C.R. 89 711 393, C.R. 92 1053 1881, Rec.Trav.Chim.2 244 1879
 - iv Girard C.R. 88 1322 1879, C.R.81 1105 1875, Ann.Chim.Phy. 24 337 1881
 - v Girard Ann.Chim.Phy. 24 337 1881
 - vi Ost Zeit.Ang.Chem. 24 366 1911,24 1304 1911
 - vii Weber Zeit.Ang.Chem. 5 1889
 - viii Bardy Bull.Soc.Encour. 5 321 1900
 - ix Anonyme Exposition universelle de 1900
 - x Bardy op.cit.
 - xi Bonwitt Mon. Sci. 65 1921
 - xii Mon.Sci. 1902
 - xiii Davidson J.F. Rusta Rayonne 210 mai 1939
 - xiv Clément, Rivière Matières Plastiques, Soies artificielles, Baillères et fils Paris1924
 - xv Beltzer Mon. Sci 648 1908
 - xvi Clément, Rivière Caoutchouc et Gutta-Percha 4596 1910
 - xvii Masselon Le Celluloid Cillard
 - xviii Clément, Rivière Rev.Chim.Indus. 215 1911
 - xix Bonwitt Mon. Sci. 65 1921
 - xx Caoutchouc et Gutta-Percha, années 1914 et 1915