

AUTRES DERIVES CELLULOSIQUES .....	1
<b>Esters cellulosiques</b> .....	1
<b>Ethers cellulosiques</b> .....	2
Ethylcellulose.....	2
Benzylcellulose .....	3
Méthylcellulose .....	3
Carboxyméthylcellulose (CMC) .....	5

## AUTRES DERIVES CELLULOSIQUES

### *Esters cellulosiques*

À partir de 1925, à la S.C.U.R., les conditions de fabrication de l'acétate de cellulose étant à peu près définies et considérées comme satisfaisantes, une partie des moyens de recherche peut être affectée à des sujets plus prospectifs et consacrée à de nouveaux produits cellulosiques. Certes, comme d'autres sociétés, la S.C.U.R. avait étudié très tôt, vers 1913, le formiate de cellulose (les premiers brevets sont allemands et datent de 1907), mais, comme les autres, elle avait abandonné cette recherche au profit exclusif de l'acétate de cellulose.

En 1925, l'étude du formiate de cellulose est reprise (estérification par l'acide formique en présence de chlorure de zinc et de chlorure de sulfuryle), mais l'affaire est rapidement conclue : "*Les celluloses formolées sont tout à fait inaptes à remplacer l'acétate de cellulose dans leurs emplois à cause de leur insolubilité dans les solvants convenables et à cause de leur très faible stabilité.*"<sup>ii</sup>

Le formiate étant définitivement écarté, le laboratoire s'engage, à partir de 1926, dans une étude élargie des esters cellulosiques en commençant d'abord par les abiétates, naphthénates, esters allyliques, un choix qui ne justifie pas les archives. En fait, on ne s'y attarde pas et on poursuit par une étude systématique des acides gras, propionique, butyrique, laurique, stéarique, palmitique qui s'échelonne sur plusieurs années. On travaille en relation avec le professeur Gault, de Strasbourg, qui est également conseil à la Société des Stéarinerie et Savonnerie de Lyon<sup>1</sup>. Sont également préparés des crotonates, des halogénobutyrate par halogénéation des crotonates, des esters mixtes acétolaurates, acétostéarates, acétocrotonates. Ce large inventaire des esters cellulosiques n'est pas propre à la S.C.U.R. : il est le fait de la grande majorité des acteurs industriels concernés par l'acétate de cellulose qui recherchent systématiquement un substitut plus performant.

Les travaux de laboratoires conduits entre 1926 et 1930<sup>ii</sup> ne débouchent sur aucun développement industriel pour des raisons multiples : propriétés, coût des matières premières, odeur dans le cas des butyrates, malgré les conclusions favorables du Professeur Gault : "*Il semble que les butyrates et crotonates de cellulose, en raison de leurs propriétés mécaniques puissent difficilement trouver un débouché dans l'industrie du film ou de la soie. Par contre je pense que les esters mixtes spécialement le diacétomonobutyrate et le diacétomonocrotonate peuvent présenter à tous points de vue un grand intérêt.*"<sup>iii</sup> Les acétobutyrate primaires (triesters) manifestent, comme propriétés marquantes, la résistance à l'eau et leur solubilité dans l'acétone et l'acétate d'éthyle. Des brevets sont déposés en 1929 et 1930 – BF 684.273, 684.637 (butyrate), 684.274 (acétobutyrate), 684.550 (crotonate) –, mais la Direction de la S.U.C.R.P. n'est pas convaincue de l'intérêt de ces produits. Dès 1931, elle ne paie même plus les annuités du brevet 684.274. En fait, la seule application entrevue est celle des vernis, notamment pour cuir.

<sup>1</sup> Cette société a déposé pour son compte des brevets sur les esters cellulosiques mixtes ou non d'acides gras avant la S.C.U.R. (BF 566.124, BF 581.160, BF589.237). Voir aussi Gault et Ehrmann, "Estérification par des acides gras en présence de pyridine", *Bull. Soc Chim.*, 23 (1923).

La concurrence, elle, est plus dynamique. En 1937, Wacker fabrique et livre couramment de l'acétobutyrate. L'I.G.Farben en commercialise sous le nom de Cellit B. Aux Etats-Unis, Hercules Powder développe aussi un acétobutyrate, l'Hercose C. Dans tous ces esters mixtes, le taux de groupe acétyle est supérieur à celui du groupe butyryle. Devant l'intérêt manifesté par ces concurrents sérieux, la Direction de la S.U.C.R.P. décide de reprendre l'étude. Un procédé est mis au point (système anhydride acétique, acide butyrique, avec l'acide perchlorique comme catalyseur) et permet de préparer des produits à la hauteur de ceux des concurrents. Mais les conclusions ne changent pas quant aux débouchés : on juge que l'intérêt est toujours limité aux applications vernis. Aussi aucune fabrication industrielle n'est engagée. Il est vrai que Du Pont de Nemours – dont on peut suivre le développement dans le cadre de réunions périodiques – déclare ne pas s'y intéresser non plus.

En août 1939, on a connaissance d'un nouveau producteur. Kodak propose une nouvelle classe d'acétobutyrate, riche en groupes butyriques, la Tenite II, pour les applications poudres à mouler.

Mais c'est bientôt la guerre : les moyens de recherches deviennent limités alors que d'autres sujets retiennent davantage l'attention de la Direction. La question n'est réactualisée qu'à la fin de l'année 1946. Des essais sont repris. L'intérêt des acétobutyrate de Kodak est reconnu. Pour autant, la Société ne s'engage pas dans une production personnelle, mais traite avec Kodak. Un contrat de représentation est signé par lequel la vente en France de la Tenite est assurée par Rhône-Poulenc<sup>iv</sup>.

### ***Ethers celluloses***<sup>v</sup>

Les premiers travaux de synthèse des éthers celluloses (alkylcellulose, arylalkylcellulose et dérivés de substitution, hydrolysés, carbonylés, etc.) sont d'origine germanique. Lilienfeld en Autriche, Bayer en Allemagne ont été les premiers inventeurs de ces produits, si l'on en juge par les brevets déposés. La caractéristique commune à ces différents produits est le principe de leur mode de synthèse qui met en œuvre comme matière de base la cellulose sodique – l'acte chimique fondamental étant la réaction d'élimination d'une molécule d'halogénure de sodium (ou de sulfate de sodium) entre ce sel sodique et un halogénure porteur du groupement organique ou un sulfate organique.

Comme on le verra, ces éthers se sont développés industriellement bien après leur découverte. En France, la Société Rhône-Poulenc est probablement celle qui s'est le plus impliquée dans ces travaux.

### **Ethylcellulose**

Dès 1912, plusieurs sociétés déposent des brevets : Bayer, Dreyfus, ainsi que Lilienfeld. Ce dernier revendique en 1913 l'emploi des éthers celluloses en général, de l'éthylcellulose en particulier pour la fabrication de matières plastiques et de fils textiles. Les Usines du Rhône n'entreprennent des recherches qu'à partir de 1924, sans leur affecter d'ailleurs une grande priorité, puisqu'elles sont interrompues entre 1925 et 1927 "au grand regret" du chercheur en charge du sujet, et au bénéfice de travaux sur l'allylcellulose. Ces études, basées sur les brevets des déposants précités, notamment sur le brevet maître de Lilienfeld – correspondant au brevet français 447.374 – permettent de mettre au point un mode opératoire comportant les étapes suivantes :

- préparation de l'alkalicellulose : trempage de la cellulose dans une solution sodique à 40 %, puis séchage sous vide pour éliminer l'eau ;
- condensation de la cellulose sodique avec le chlorure d'éthyle en large excès, en autoclave en nickel, à 100°C durant 6 à 12 heures ;
- récupération de l'éthylcellulose par dissolution de la masse dans l'alcool éthylique, puis précipitation par addition d'eau.

Dans ces conditions le taux de groupes éthoxy est de 37 à 40%.

Les études, accompagnées d'essais d'application, sont reprises vers 1927 et conduisent aux conclusions suivantes pour les diverses applications examinées :

- textile. S'il s'avère possible de filer un collodion à 12% dans le chlorure de méthyle, le fil obtenu est impropre à son emploi textile ; les propriétés mécaniques sont inférieures à celles de l'acétate ; le produit est trop sensible aux solvants de dégraissage benzéniques.

- vernis. Les propriétés sont intéressantes, mais on considère que l'application tombe sous le coup des brevets étrangers.

- moulage. L'éthylcellulose s'injecte facilement et se laisse mouler à température plus basse que l'acétate de cellulose.

- filmature. Les films ne sont pas supérieurs en qualité à ceux en acétate.

Ces conclusions sont globalement négatives. L'étude est arrêtée vers 1931. Selon Delorme<sup>vi</sup>, l'éthylcellulose ne s'est pas développée à cette époque en raison de son coût et des difficultés de transformation (matériel d'injection et qualité de la matière). D'autres sociétés, à l'étranger, s'y intéresseront plus tard, lorsque les conditions seront devenues plus favorables.

### **Benzylcellulose**

L'art antérieur débute vers les années 1915-1917 avec les brevets de Bayer et Lilienfeld. On trouve également un dépôt de Pathé.

A Saint-Fons, au laboratoire de recherche, un procédé de préparation est décrit en 1928. On opère dans un autoclave en argent de 10 litres. Dans une première étape, l'alcali-cellulose est fabriqué à partir de pâte de bois ; dans la seconde étape, on la fait réagir avec le chlorure de benzyle (préparé à l'atelier), à la température de laboratoire. Après réaction (75 minutes), la masse, débitée, est soumise à une série de lavages à l'alcool éthylique.

Le sujet reste au programme des recherches jusqu'en 1934 environ. A cette époque, deux sociétés produisent une benzylcellulose : l'I.G.Farben Industrie qui a déposé de nombreux brevets et les Imperial Chemical Industries dont on a pu se procurer et étudier des échantillons. Si l'on reconnaît aux benzylcelluloses des avantages pour la fabrication de vernis destinés à l'enduisage des toiles d'avion (un débouché en voie de disparition) en raison de la bonne tenue aux huiles et aux agents chimiques, tout indique que l'objectif est loin d'être prioritaire : il faut attendre 1934 pour qu'il soit décidé de préparer quelques centaines de kilogrammes, par opération unitaire de 15 kg, pour un échantillonnage de la clientèle. Un brevet est déposé en 1935 sur l'amélioration de la transparence des objets en benzylcellulose (BF 795.880) par stabilisation avec des sels de cuivre. Mais il n'y a pas de suite industrielle.

Selon Delorme, une tentative d'industrialisation aurait été faite vers 1930-1934 par la Société Résines et Vernis Artificiels, mais abandonnée par suite de difficultés techniques, notamment l'élimination des résidus de chlorure de benzyle, un produit très lacrymogène. Un brevet de préparation a été déposé par la Société Progil, la maison mère, en date du 9 septembre 1930 (BF 716.327). La benzylcellulose était envisagée pour la fabrication de vernis pour fûts et cuves de brasseries. La Compagnie de Celluloïd-Petitcollin-Oyonnithé s'y serait également intéressée<sup>vii</sup>.

### **Méthylcellulose**

Si les travaux de recherche de la S.U.C.R.P. sur l'éthylcellulose et la benzylcellulose n'ont pas abouti industriellement, il n'en va pas de même pour la méthylcellulose qui succède, en termes de programme d'études, aux précédents éthers. Mais alors qu'avec l'éthylcellulose et la benzylcellulose, on visait les domaines d'applications de l'acétate de cellulose, il en va maintenant tout autrement pour la méthylcellulose dont l'intérêt est surtout lié à ses propriétés interfaciales.

Le premier rapport d'étude date de juillet 1936 et concerne la préparation de méthylcellulose dans un malaxeur de 8 litres par méthylation de la cellulose cuprosodée avec le diméthylsulfate. C'est la méthode de Traube et Funk qui permet de méthyler beaucoup plus facilement qu'avec les procédés antérieurement connus. Un mélange de soude, eau distillée, pâte de bois, auquel est ajouté du sulfate de cuivre, est malaxé, puis mûri à 30°C durant 17 heures. La méthylation est effectuée par le sulfate de diméthyle, en présence d'acide sulfurique. Le produit est lavé sur filtre. Cette procédure est évidemment inspirée des travaux brevetés surtout à l'étranger. A cette époque, deux sociétés commercialisent la méthylcellulose : Kalle en Allemagne et Hercules aux Etats-Unis.

Le procédé industriel, décrit dix ans plus tard, n'est pas très différent du précédent :

- préparation de l'alcali-cellulose, à froid,
- préparation de la cellulose cuprosodée,
- méthylation par le sulfate de diméthyle, en présence de sulfate de soude, en maintenant la température à 25-30°C,
- acidification du milieu à 80°C,
- séparation de la méthylcellulose par filtration à chaud, puis lavage avec une solution de sulfate de soude, à 50-60°C,
- récupération du cuivre,
- laminage (éventuel) de la méthylcellulose.

La méthylcellulose est fabriquée à l'usine de Roussillon et vendue sous le nom de Rhomellose. En 1941, il est prévu une installation de 800 kg/jour. Malheureusement, on ne connaît rien des chiffres de production ni de la durée d'exploitation du procédé.

À la S.U.C.R.P., la Rhomellose est fabriquée en plusieurs qualités commerciales différant par leur composition et la viscosité des solutions (faible, moyenne, haute, en particulier pour les Rhomellose O) :

- Rhomellose S, à 16-17% de groupes méthoxy, qualité supérieure,
- Rhomellose O, à 16-17% de groupes méthoxy, qualité ordinaire,
- Rhomellose M, à 27% environ de groupes méthoxy.

Ces Rhomelloses sont présentées et vendues sous forme de paillettes obtenues par laminage à chaud du produit humide.

- Rhodapret, 2 à 6% environ de groupes méthoxy, produit non laminé, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les alcalis dilués.

La méthylcellulose de Rhône-Poulenc est également vendue sous forme de préparations :

- Rhomellose L, solution aqueuse à 10% de Rhomellose O ;
- Adhérone, solution aqueuse à 10% de Rhomellose O, chauffée, additionnée d'antiseptique et d'agent colorant, destinée au mouillage des graines en agriculture ;
- Rhomellofix, mélange de Rhomellose et d'émulsion d'acétate de vinyle, pour application colles (C'est l'époque où la S.U.C.R.P. vient de signer des accords avec la Société Wacker et commence à étudier les applications de l'acétate de vinyle).

Les propriétés des méthylcelluloses sont fonction de leur degré de substitution. Jusqu'à 13-% de groupes méthoxy, elles sont solubles dans les solutions alcalines. Au-dessus de 13-%, elles sont solubles dans l'eau, d'autant mieux qu'elle est plus froide. Le dérivé triméthylé se dissout dans les solvants organiques polaires. Grâce à leurs capacités liantes et épaississantes, à leur caractère émulsifiant, elles sont justiciables d'applications variées dans des domaines très divers : plâtrerie, peinture, industrie des parfums, de la papeterie, des produits d'entretien<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> La S.U.C.R.P. a déposé un brevet sur la synthèse directe de l'hydroxyéthylcellulose à partir d'oxyde d'éthylène (BF 761.752, 1933). Il s'agit certainement d'essais ponctuels de laboratoire. A cette époque, l'oxyde d'éthylène n'était pas un produit industriel.

## Carboxyméthylcellulose (CMC)

Deux sociétés se sont intéressées à la fabrication de la CMC. Toutes les deux sont des sociétés textiles consacrées à la fabrication de la viscose : le C.T.A. et les Etablissements Kuhlmann.

Le procédé de fabrication exploité par le groupe du C.T.A. a probablement été acheté à la société allemande Kalle avec laquelle les relations sont excellentes depuis que cette dernière a acquis le procédé Cellophane. Kalle exploite industriellement, sous le nom de marque Tylose, les produits mis au point par Hoechst et, en particulier, les carboxyméthylcelluloses (Tylose MGC et HB). Les premières fabrications ont été effectuées dans l'usine de La Voulte (Ardèche) et commercialisées sous le nom de Blanose. La production a été déplacée ensuite à Bezons (Seine-et-Oise/Val-d'Oise) et enfin à Beauvais (Oise), dans le cadre de la Société Novacel.

Les Etablissements Kuhlmann ont acquis un procédé étranger, provenant probablement de l'I.G.Farben Industrie. L'atelier est installé à Odomez (Nord) où la Société des Textiles du Nord et de l'Est exploite son unité de fabrication de rayonne.

La carboxyméthylcellulose est obtenue par action de l'acide monochloracétique sur l'alcali-cellulose. C'est un agent de suspension, stabilisant des émulsions, utilisé en particulier dans l'industrie des peintures, pour les apprêts textiles, la fabrication de papiers résistant aux graisses.

- 
- i Arch.R.P.Besançon 86BE 3472 C46120 2-7 note Altwegg du 18 avril 1925
  - ii Rapports d'étude de la DSRCI (65, 426), Arch.R.P.Besançon 87 BE 5817 Rapports mensuels,
  - iii Arch. R.P.Besançon 86BE 3472 C46120 2-7 note Gault du 20 mars 1929
  - iv Arch. R.P.Besançon 86BE 3472 C46120 2-3 note Direction Scientifique du 30 novembre 1944, de la D.S.R.C.I. du 19 décembre 1944, note du 18 mai 1948
  - v Arch. R.P.Roussillon dossier 401, Rapports de recherches DSRCI
  - vi Archives Saint-Gobain J.Delorme, R.Bluma Etude sur l'orientation future de la Compagnie de Saint Gobain
  - vii Archives Saint-Gobain J.Delorme, R.Bluma loc.cit; Revue des Mat.Plast.131 1932; 127 1933.