

LA CASEINE .....	1
<i>GENERALITES : La CASEINE du LAIT</i> .....	1
<i>CASEINE et MATIERE PLASTIQUE</i> .....	2
<i>La caséine formolée</i> .....	3
<i>Développement de la caséine formolée</i> .....	5
<i>La fabrication de la caséine en France</i> .....	8
<i>La caséine pour matières plastiques</i> .....	9
<i>De la caséine présure à la caséine formolée</i> .....	9
<i>Les applications de la caséine formolée</i> .....	10
<i>Les propriétés de la caséine durcie</i> .....	11
<i>Les sociétés de caséine durcie</i> .....	11
<i>L'INDUSTRIE TEXTILE et la CASEINE</i> .....	18
<i>Art antérieur : la filature des protéines</i> .....	18
<i>La caséine textile</i> .....	19
<i>Le Lanital</i> .....	19
<i>Le Lanital Français</i> .....	21
<i>NOTE : Brèves remarques sur les protéines</i> .....	22
<i>Références générales</i> .....	23

## LA CASEINE

### *GENERALITES : La CASEINE du LAIT*

Le lait est composé de matières grasses, de matières protéiques et minérales et de sucre, en milieu aqueux. Dans le cas du lait de vache, la composition moyenne est la suivante :

Eau	900 à 910 g
Matières grasses	35 à 40 g
Matières protéiques	30 à 35 g
(Caséine, lactalbumine, lactoglobuline)	
Matières minérales	9 à 9,5 g
Substances azotées diverses, non protéiques	1,5 à 2 g
(Urée, acides aminés groupe purique, groupe guanidine)	

Les matières grasses qui se trouvent sous forme de globules émulsionnés, stabilisées par la caséine, se séparent par barattage ou centrifugation : c'est le beurre. Le sérum restant après séparation des lipides, le babeurre, coagule par addition d'un agent flocculant, dénaturant. Le coagulum est constitué par la caséine brute qu'un lavage permet de purifier en éliminant le lactose et certains sels.

La caséine est donc obtenue par coagulation du lait écrémé. Le flocculat séché est une poudre plus ou moins cornée. La caséine est insoluble dans l'eau, mais gonfle fortement. Elle est soluble dans les solutions alcalines (ammoniacale, soude caustique, carbonate de soude) et forme les sels correspondants. Elle brûle difficilement avec l'odeur caractéristique des substances organiques protéiques (laine, corne).

En pratique, il n'existe pas une caséine, mais des caséines. Selon la région de production, la race des bovins, leur l'alimentation, les saisons, mais aussi le mode de précipitation, le comportement du produit est différent<sup>1</sup>. Au début du 20<sup>e</sup> siècle, on ne connaît pas grand-chose sur la nature chimique de

<sup>1</sup> La caséine n'est pas une entité rigoureusement définie et homogène. On pourra plus tard analyser la caséine et en identifier plusieurs fractions désignées par alpha, bêta, gamma, kapa, distinctes par leurs caractéristiques

la caséine. On sait que c'est une phosphoprotéine, qu'il s'agit de macromolécules de masse moléculaire indéterminée. Schutzenberger et d'autres chercheurs ont séparé et identifié de nombreux acides aminés. Barthélémy<sup>i</sup>, en 1918, cite les principaux : sérine, proline, leucine, d-valine, phénylalanine, acide glutamique, acide g-aspartique, lysine, tryptophane, tyrosine. On en dénombre plus tard jusqu'à dix-neuf. Les constituants les plus importants sont dans l'ordre : l'acide glutamique, l'acide hydroxyglutamique, la proline, la leucine, la lysine<sup>ii</sup>. La molécule porte des fonctions acides et basiques : c'est une substance amphotère. Mais quant à la structure des enchaînements moléculaires, on l'ignore : en 1926, le chef de fabrication de l'usine de Vitry de la Compagnie Générale d'Electricité peut écrire que "*les matières albuminoïdes sont parmi les substances animales et végétales de constitution inconnue*"<sup>iii</sup>.

Dans son dictionnaire encyclopédique de 1882, Lamy rapporte les applications connues de la caséine :

*"Confection des fromages.*

*Préparation du papier pour la photographie soit pur, soit en mélange avec la gélatine.*

*Comme la caséine précipite avec la chaux, on s'est servi de lait caillé pour faire de la peinture à la détrempe ou des mastics susceptibles de recevoir toute espèce de peinture ou d'impressions.*

*Pour remplacer l'albumine dans l'application des couleurs sur toiles.*

*Une dissolution de caséine dans une solution concentrée de borax fournit une colle tellement adhésive que l'on s'en sert pour préparer des planches plates qui servent à la gravure sur bois ; ce produit remplace avantageusement la colle forte ou la gomme, dans l'ébénisterie ou l'industrie."*

A la fin du texte, il signale que "*M. Wagner a obtenu une écume de mer artificielle en incorporant à la caséine six parties de magnésie calcinée et une d'oxyde de zinc. Le mélange une fois sec est dur et fort blanc ; il est susceptible d'être tourné et de prendre un beau poli*".

La caséine possède effectivement un pouvoir liant extrêmement élevé, qualité reconnue depuis la plus haute antiquité qui explique son emploi comme colle. Sans remonter si loin dans le temps, Margival, dans son ouvrage *Colles, mastics, luts et ciments*<sup>iv</sup>, consacre un paragraphe aux "colles et mastics au fromage". Il y cite plusieurs références de recettes de ciments et de colles d'un dénommé Théophile, publiées dans *Le Secret des Arts*, dont l'une datant de 1350 : le fromage, mélangé à la chaux, permet la préparation de colle pour le bois, de ciment à froid pour la réparation des citernes, voire de ciment dur pouvant être coloré comme le marbre.

## **CASEINE et MATIERE PLASTIQUE**

Le passage de l'emploi de la caséine comme colle à celui de matière plastique a été franchi par Wagner et par d'autres. Meier<sup>v</sup> cite plusieurs brevets anglais et allemands, dont le plus ancien remonte à 1870, utilisant le lait pour fabriquer corne, marbre, porcelaine, artificiels. Child semble avoir été le premier à revendiquer la caséine pour la fabrication de masses moulables, à partir de lait écrémé (BF 165.063 du 28 octobre 1884, priorité américaine). Le lait caillé est lavé abondamment pour éliminer les graisses, mélangé avec des colorants et des charges broyées (ivoire, porcelaine, os, etc.). Après malaxage, essorage, la masse est comprimée dans des moules.

Ce brevet, comme beaucoup d'autres utilisant uniquement de la caséine, n'a pas de suite industrielle : toutes les tentatives de fabrication de matière moulable à base de caséine n'ont pas abouti durablement en raison des mauvaises propriétés de la matière moulée. Un brevet a pourtant donné lieu à exploitation en France, celui déposé en 1891 (BF 216.889) par William Marshall Callender (priorité anglaise de 1890). Il concerne l'emploi d'une matière tirée du lait, obtenue de la façon suivante : on ajoute au lait écrémé, à 40°C, une solution de borate de soude, savon, gélatine, acétate de plomb.

physiques, leur solubilité, leur mobilité électrophorétique et également par leurs compositions chimiques en aminoacide.

Après élimination de la plus grande partie de l'eau par évaporation, la masse solide est apte à la fabrication directe de plaques ou grains, ou moulable par compression. Callender dénomme cette matière "Lactite". Dans un brevet d'addition, on met en œuvre le mélange savon, gélatine, borate de soude. Selon Dubois<sup>vi</sup>, la Lactite était fabriquée par la société A. de Marcillac et J.-H. Grein (Paris). Cette dernière a elle-même déposé un brevet sur un produit obtenu à partir d'une solution de caséine (deux parties) et de carbonate de sodium (une partie) à laquelle sont ajoutés de la sciure de bois, du corrozo, des déchets de corne, cuir, fibres, pâte à papier... (BF 271.256). C'est la Caséite. On apprend aussi que, plus tard, en 1901, la société l'Oyonnithé, de Monville, fonde avec la société Ambro, à Besançon, la société La Cornalithe pour produire la Caséite.

Quelle a été l'importance de ces productions du type Lactite ou Caséite en termes de matière et d'objets manufacturés ? Nous l'ignorons totalement. Le souvenir se retrouve dans les remarques – assez imprécises toutefois – de quelques auteurs, selon lesquelles, en 1890, *"il existait, à Besançon, une société qui fabriquait des objets de tableterie en comprimant à chaud de la caséine humectée"*<sup>vii</sup> et que de *"petites fabriques de boutons existaient alors en France qui utilisaient la caséine mélangée soit avec de la chaux, soit avec de l'alun ou du borax, mais ces produits, peu solides, étaient de courte durée d'usage"*<sup>viii</sup>. Sans date précise (à la fin du 19<sup>e</sup> siècle), *"un petit industriel de Besançon fabriquait des pipes imitant l'écume de mer en moulant un mélange de caséine, d'oxyde de zinc et de magnésie calcinée"*<sup>ix</sup>. Il semble que l'on puisse considérer comme établi que la fabrication d'objets en caséine a donné lieu en France à une petite industrie vers 1890-1900.

### ***La caséine formolée***

Les objets obtenus par moulage de la caséine présentent un aspect flateur, très brillant qui rappelle la corne. Malheureusement, ils sont très sensibles à l'humidité. Le développement de la caséine pour moulage paraissait singulièrement compromis, sauf à mettre au point une pratique susceptible de contourner ce défaut. Certes l'addition d'alun, de borax et autres substances chimiques comme les chromates, agents utilisés pour le tannage du cuir, réduisent la solubilité, mais, d'une part, l'effet est insuffisant et, d'autre part, ces sels sont nuisibles aux propriétés. La découverte de la bonne solution fut fortuite<sup>x</sup>.

En Allemagne, aux environs de 1895, on recherchait le moyen de remplacer l'ardoise des tablettes scolaires par un matériau blanc où les traits de crayon seraient facilement effaçables avec une éponge humide. C'était, pensait-on, un moyen de réaliser des économies budgétaires, tout en préparant les enfants à écrire sur une surface blanche comme le papier. Wilhelm Bernhard Krische, associé de la société Elder et Krische, de Hanovre, editrice de livres et de lithographies, eut l'idée de déposer de la caséine sur la surface du papier ordinaire. Mais la couche de caséine, trop sensible à l'eau, ne résistait pas au passage de l'éponge humide. Telle quelle, la caséine n'est pas satisfaisante. Il s'en ouvre à Adolf Spitteler, un éditeur de journaux, chimiste à ses heures, ayant quelques connaissances sur la caséine.

La collaboration fut heureuse. Elle les conduisit à une solution chimique satisfaisante : l'insolubilisation de la caséine par un traitement au formol. L'histoire ne dit pas si les chercheurs ont réussi à mettre au point des ardoises blanches effaçables et à les fabriquer, mais ils ont découvert, après deux ans d'efforts et l'aide du beau-père de Krische, Knuthe, une application bien plus importante, la promesse d'une nouvelle matière susceptible de rivaliser avec le celluloïd. Si le traitement au formol est efficace pour les minces tablettes scolaires, il est également justifié et efficace pour des volumes plus importants au prix de quelques contraintes : il transforme la caséine en une masse dure, très comparable à la corne, tant au niveau des propriétés mécaniques que de l'aspect. La surface peut être rendue facilement brillante par polissage. Krische et Spitteler déposent un brevet en Allemagne le 27 avril 1897 et également en France, le 29 septembre 1897, sous le numéro 272.604 : *"Nouveau produit dénommé Lactoforme et son procédé de préparation"*.

Ce brevet porte sur *"les produits ou articles de fabrication obtenus avec de la caséine et avec des substances albuminoïdes similaires"*. Rejetant, dans leurs attendus, toutes les tentatives antérieures de mélange de la caséine avec divers additifs qui conduisent à des produits trop mous ou trop cassants,

de toute façon déformables une fois humides, les auteurs préconisent un procédé nouveau conduisant à un produit dur, élastique, tenace, ressemblant à la corne :

- la caséine en solution est précipitée par l'addition d'un sel (acétate de plomb, sels de zinc, alun notamment), accompagné d'autres sels métalliques susceptibles d'apporter une coloration (sels de fer, de chrome) ou d'un acide.
- le produit précipité, essoré sur un tamis, jusqu'à apparence sèche, est soumis à l'action du formol sous forme de vapeur ou de solution aqueuse. La durée du traitement est fonction de l'épaisseur de l'objet traité.

Les exemples portent sur les différentes présentations proposées pour le Lactoforme :

- en masse ou feuille moulée. La masse coagulée est incolore, transparente. Elle peut être colorée, chargée ou non de substances minérales.
- en couche mince pour la protection des surfaces verticales qui deviennent lavables et hydrofuges.

Dans l'addition au brevet, datée de décembre 1998, les inventeurs ne parlent plus de solutions de caséine, mais de caséine isolée sous forme de poudre sèche. La poudre est imprégnée d'eau, malaxée, amenée à l'état plastique, moulée par compression, puis imbibée d'aldéhyde formique. Le fait nouveau, essentiel est le traitement au formol. Pourquoi le formol ?

Depuis quelques années auparavant, Alfred Trillat, chimiste autodidacte ayant débuté sa carrière dans les laboratoires de Saint-Fons de la Société Gilliard, P.Monnet, Cartier, et qui deviendra chef de service à l'Institut Pasteur, consacre une partie essentielle de son activité à l'étude de l'aldéhyde formique, sa préparation, ses applications.

Sur le plan préparatif, il met au point un procédé de fabrication industriel à rendement élevé, en s'appuyant sur les observations faites antérieurement par Hoffman et Loew qui avaient réussi à en préparer de petites quantités. Dans l'appareil industriel que Trillat a breveté (BF 199.919 du 31 juillet 1889), "*l'alcool méthylique, chauffé sous pression, s'échappe de l'extrémité d'une lance horizontale ; le jet alcoolique s'engage dans un tube en cuivre rouge dont l'ouverture est conique afin de faciliter l'entraînement mécanique de l'air. Après leur passage sur le corps oxydant, les vapeurs sont immédiatement condensées par divers procédés. On obtient un mélange d'eau, d'alcool méthylique, d'aldéhyde formique, ainsi que des traces d'acide acétique et formique ; on procède enfin à une purification rationnelle*"<sup>xi</sup>. L'oxydation est catalysée par de nombreuses substances, la plupart des corps poreux, tels que le charbon de cornue, la porcelaine et de nombreux métaux<sup>xii</sup>.

Sur le plan chimique, Trillat étudie les réactions de formolation en chimie organique, l'application aux matières colorantes. Il s'intéresse à la chimie biologique, à la chimie alimentaire (conservation des viandes). Une partie importante de son activité est consacrée aux applications concernant l'hygiène, la désinfection, où sont exploitées les puissantes propriétés antiseptiques du formol, bien supérieures à celles des sels de mercure en usage à l'époque<sup>xiii</sup>.

Dans un fascicule intitulé "Titres et travaux scientifiques de A. Trillat de 1888 à 1921"<sup>(xiv)</sup>, Trillat cite l'ensemble de ses travaux et découvertes et, notamment, "*la singulière propriété du formol d'insolubiliser la matière albuminoïde et de la durcir*". Il précise : "*J'ai appliqué cette propriété à la fabrication d'objets en caséine et en gélatine. Les premiers échantillons furent faits en 1893 dans les laboratoires de la maison Huilliard, à Suresnes*". Apparemment, la maison Huilliard ne manifesta pas un très grand dynamisme ni une grande imagination pour développer les albuminoïdes formolés et, de toute façon, ne laissa guère de traces. Ce n'était peut-être pas sa vocation industrielle. La littérature cite constamment comme application le traitement de la gélatine pour la fabrication de paillettes destinées à embellir les toilettes féminines. C'est là, la seule et bien modeste application française des travaux de Trillat sur l'application de cette "*singulière propriété*" à la fabrication de matières plastiques.

Quoi qu'il en soit, Trillat met à la disposition de l'industrie un procédé économique de fabrication du formol et son application à la conservation des viandes et à la désinfection. Ses recherches ont un grand écho en Allemagne alors que les Français s'en désintéressent, comme il le constate lui-même pour le déplorer. C'est d'abord en Allemagne, en effet, que va se développer

fortement une industrie de la désinfection : le procédé est officiellement adopté dans les administrations municipales et les hôpitaux. Mais, concernant l'action durcissante du formol sur les masses albuminoïdes – la caséine en particulier –, Trillat ne semble pas y avoir accordé une grande attention au-delà des essais de la maison Huilliard. D'autres l'ont fait. Dès 1894, encore en Allemagne, la Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering a déposé plusieurs brevets allemands sur l'insolubilisation des matières albuminoïdes par le formol. Toutefois ce sont Krische et Spitteler qui ont su exploiter la découverte pour créer une nouvelle matière moulable capable de concurrencer le celluloïd dans certaines de ses applications.

Le mécanisme d'action du formol n'est pas connu à l'époque. Compte tenu de ses propriétés chimiques et des quelques connaissances scientifiques sur la constitution de la caséine, les praticiens de la caséine estiment que le formol réagit avec les fonctions amines primaires pour donner une méthylène amine. Beaucoup plus tard, on découvrira que le formol réagit avec deux fonctions amines via la formation de méthylolamine, créant ainsi un pont entre deux chaînes macromoléculaires. Cette explication est plus compatible avec les propriétés thermomécaniques de la caséine formolée. Ultérieurement, le schéma réactionnel sera affiné. Le formaldéhyde ne réagit pas uniquement avec les groupes aminés primaires, mais aussi avec les groupes amidés, imino et les oxhydriles de la sérine. Ces réactions sont plus complexes, mais concourent au même résultat : la réticulation du système macromoléculaire.

L'histoire industrielle de la caséine formolée pour matières plastiques peut être réduite à deux périodes : avant 1914, la production est quasi exclusivement le fait de l'industrie allemande (plus précisément franco-allemande) ; après 1914, la caséine formolée se mondialise très largement.

### *Développement de la caséine formolée*

#### **Avant 1914 : la Galalith(e)<sup>xv</sup>**

Après deux ans de recherches, les inventeurs allemands prennent conscience de l'impossibilité d'assurer par eux-mêmes le développement industriel de leur découverte. Ils s'adressent à une société de caoutchouc durci, la Vereinigte Gummiwaren Fabriken Harburg-Wien, vorm. Menier-J.N. Reithoffer, à qui ils présentent les plaques expérimentales qu'ils ont fabriquées. Un traité est signé. Spitteler cède ses droits (acte du 8 décembre 1900) du brevet maître (DRP 127.942, BF 272.604). La Vereinigte Gummiwaren Fabriken entreprend la fabrication de la caséine formolée dans son usine de Harbourg-sur-Elbe, près de Hambourg. Par un acte du 1<sup>er</sup> mai 1901, elle cède elle-même, ainsi que Krische, ses brevets français à la Compagnie Française de la Galalith fondée pour la circonstance par Auguste Pellerin et Léon Osrodi, tous deux consuls généraux. Une usine est construite à Levallois-Perret. La caséine provient d'une usine de Landrecies (Nord), qui alimente les usines françaises et allemandes (L'Allemagne produit peu ou pas de caséine ; le petit lait y est exclusivement destinée à l'alimentation porcine)<sup>xvi</sup>. Le nom de Lactoforme porté dans le brevet français n'est pas repris ; on lui préfère celui de Galalith, proposé par Osrodi<sup>xvii</sup>.

La compagnie française périclité. Elle est liquidée. Les droits et les actifs sont repris (acte du 28 mars 1905) par une nouvelle société : l'International Galalith Gesellschaft Hoff et Cie qui regroupe les deux affaires. C'est elle qui, presque exclusivement, dominera le marché de la caséine formolée jusqu'en 1914, au point de faire de Galalith un terme générique pour toutes les caséines formolées, avec ses usines allemandes de Harbourg-sur-Elbe, autrichienne de Wimpassing (créée en 1901, mais arrêtée en 1904), française (Levallois-Perret, déplacée plus tard à Gennevilliers).

La Galalith allemande, elle, se développe bien. Une nouvelle usine est installée sur le port d'Harbourg, en 1908. La matière a toutes les caractéristiques de la corne dont on peut lui donner l'aspect laiteux, semi-transparent, qui justifie pleinement la dénomination de "corne artificielle", une appellation surtout utilisée en Allemagne (Kuntshorn)<sup>xviii</sup>. Comme la corne, d'ailleurs, c'est une substance naturelle, azotée. En 1904, il s'en fabriquait 2 tonnes/jour ; en 1914, 10 tonnes/jour). Cette même année, l'usine française en produit 650 tonnes. L'ensemble des entreprises emploie 3.000

ouvriers. La caséine provient de l'usine française de Landrecies, dans le Nord. D'après les statistiques, l'Allemagne a acheté 3.000 tonnes de caséine française en 1912, 4200 tonnes en 1913<sup>xix</sup>. Avec la guerre, la situation est complètement bouleversée : la fabrication cesse complètement en Allemagne par manque de matière première d'importation ; en France, les biens allemands de la Galalith Gesellschaft sont mis sous séquestre, puis saisis par le gouvernement français.

Le procédé de fabrication de la Galalith est amélioré progressivement. Les progrès sont sanctionnés par les brevets successifs déposés aux noms de la Vereinigte Gummiwaren Fabriken, de Spitteler, de Bartels. Le brevet initial ne permettait pas d'obtenir un produit marchand : il donnait un matériau fragile comme du verre. Le procédé auquel aboutit l'International Galalith Gesellschaft respecte les points suivants :

- La caséine de départ est une caséine-présure.
- La caséine utilisée est une poudre fine, sèche.
- La poudre est mélangée avec une quantité réduite d'eau, juste suffisamment pour pouvoir obtenir une pâte onctueuse, homogène.

Pratiquement, la caséine est mélangée avec environ 20% d'eau, voire un peu plus. L'opération est réalisée dans un pétrin où sont introduits les additifs et pigments souhaités. Le mélange pulvérulent sortant du pétrin alimente une boudineuse qui compacte la matière en la chauffant. Le rôle de la boudineuse est d'agglomérer la caséine et de l'extruder sous forme de bâtons. Pour fabriquer les plaques, les bâtons sont coupés en morceaux que l'on dispose côte à côte dans un bac et soumet à une forte pression, à chaud, entre les plateaux d'une presse. Plaques et bâtons sont traités au formol par trempage dans une solution aqueuse durant le temps nécessaire au durcissement, puis séchés et livrés aux fabricants d'objets.

La Galalith est vendue en plaques de 40 x 40 cm et 40 x 50 cm, de 2 mm d'épaisseur au minimum et en joncs de 0,75 à 1 m de long et d'un diamètre minimum de 5 mm. Les applications sont la tableterie, les boutons, les peignes<sup>xx</sup>.

L'arrivée sur le marché de la Galalith – dont les qualités majeures, dans le contexte de l'époque, comparativement au celluloïd, sont l'inflammabilité et le prix de revient – a suscité un intérêt et quelques initiatives que révèlent les brevets déposés. S'agissant des seules inventions françaises,

- certaines s'efforcent de trouver une alternative à la Galalith sans recourir au traitement au formol, long, et breveté. Au passage, on revendique une qualité que ne possède pas la Galalith:

. Cathelineau et Fleury : le mélange caséine et phénol permet, selon leurs auteurs, d'obtenir un produit plus transparent.

. Leclerc et Mabille : mélange caséine, albumine et oxyde de zinc.

. Desgeorges, Lebreil durcissent la caséine mélangée à des sels métalliques par un traitement électrochimique.

. Jannin renforce la caséine par addition de charges fibreuses.

. La S.A de Chimie Industrielle additionne à la caséine des sels, colles, résines.

. Proveux préconise un mélange de caséine, acide borique, huiles minérales et diverses charges.

- d'autres cherchent à améliorer le procédé de la Galalith :

. Les Etablissements Lebreil, de Lyon, étudient la purification de la caséine dans le but de favoriser la pénétration du formol.

. Morin remplace le formol par le trioxyméthylène.

- enfin, plusieurs brevets sont consacrés aux mélanges de caséine et de celluloïd, pour réduire l'inflammabilité et abaisser le prix de revient du celluloïd :

. Franquet : mélange celluloïd, caséine, oxydes métalliques.

. Proveux : mélange de nitrocellulose, camphre, glycérol, acide borique ("Casélithe").

. Compagnie Française du Celluloïd, mélanges nitrocellulose, caséine, alcool, urée, traités éventuellement avec le formaldéhyde.

Ces derniers brevets concernent davantage l'amélioration de la nitrocellulose et du celluloïd que celle du procédé de fabrication d'un dérivé de la galalith. Les mélanges de la caséine avec le celluloïd ont connu une certaine publicité, peut-être aussi une certaine mode. Les brevets de Franquet ont été achetés par l'Oyonnithie : ont-ils été réellement exploités quelque temps ? D'une façon plus générale, certains producteurs de celluloïd ont essayé de commercialiser des mélanges celluloïd-caséine (Bellignithe, Vornalithe) avec plus ou moins de bonheur. Le volume de production n'est pas connu. Dans tous les cas, la durée de commercialisation de ces produits n'a pas dû être très longue. En 1905, la Société Générale pour la Fabrication des Matières Plastiques effectue des essais d'incorporation de caséine en relation avec la Caséinerie Française. Le conseil d'administration conclut que "*l'économie étant minime et les qualités moindres (...) il n'y a pas lieu de poursuivre une fabrication dont le profit ne compenserait pas le discrédit jeté sur les produits de la Société*" (1905). Selon Chaplet (1912), ces mélanges "*se sont peu développés, et les espérances fondées à ce sujet ne furent pas réalisées*"<sup>xxi</sup>.

Le brevet de Cathelineau et Fleury a été examiné et testé par la Société Générale pour la Fabrication des Matières Plastiques qui n'a pas jugé utile de donner une suite industrielle. La caséine est dissoute dans le phénol ou ses solutions aqueuses, puis incorporée au celluloïd sur malaxeur ; mais le produit présente trois défauts : l'absence de transparence, une couleur jaune-rougeâtre, l'odeur persistante du phénol.

Une remarque particulière doit être faite à propos de la Société Lebreil. Le nombre de brevets déposés, la période couverte entre le premier et le dernier (du 18 janvier 1905 au 6 décembre 1911, soit près de 7 années) témoignent, chez cette société, d'un intérêt persistant et persévérant – et non pas ponctuel comme les autres déposants – pour la fabrication de matières plastiques à base de caséine. François Lebreil est artisan ébéniste à la Croix-Rousse à Lyon. Vers 1903, il s'intéresse alors à la galalith qu'il essaye d'utiliser pour la fabrication de marbre artificiel, puis à la caséine elle-même qu'il cherche à améliorer. Il quitte la Croix-Rousse, s'installe à Villeurbanne, se transforme en Etablissements Lebreil et Cie, dépose la marque "la Kéralite". La Kéralite, un "celluloïd ininflammable", est le résultat très probable de ses recherches, donc vraisemblablement une caséine purifiée et traitée au formol après moulage. En 1915, la société a disparu.

L'histoire des Etablissements Lebreil témoigne qu'il y a eu en France avant 1914 au moins un exemple de production commerciale de caséine durcie au formol, même s'il fut modeste et régional, en dehors de l'International Galalith Gesellschaft.

## Après 1914

A l'exception de quelques modestes initiatives comme celle citée précédemment, l'International Galalith Gesellschaft-Hoff est, jusqu'en 1914, la seule société productrice de caséine formolée au monde, dans ses établissements français et allemands. En dehors de la France et de l'Allemagne, il n'y a pratiquement pas d'autre production significative. L.Erasmus (Riga) a mis au point un procédé (BF 408.402 de 1909) qui utilise la caillebotte, c'est-à-dire le lait caillé brut, non séché. Ce procédé dit "humide" a été exploité à Estof en Suède et le produit commercialisé sous le nom de Syrolit par la société éponyme. Le procédé a également été breveté, sous le nom de V. Schultze, en Angleterre où il fut utilisé quelque temps<sup>xxii</sup>. En raison de ses inconvénients (déformation, craquelage des pièces au séchage), dus à la nécessité d'éliminer une masse d'eau importante, le procédé ne subsista pas longtemps.

Au début de la guerre, les biens de la société allemande International Galalith Gesellschaft situés en France sont mis sous séquestre tandis que la fabrication de la Galalith est fortement freinée en Allemagne, faute d'approvisionnement en caséine. Mais les années précédentes ont apporté la preuve aux transformateurs de matières plastiques que la caséine durcie était une matière digne d'attention. Son intérêt est alors d'autant plus actuel que l'emploi du celluloïd est menacé à cause de son

inflammabilité, mais aussi par suite de la pénurie, la nitrocellulose étant réservée aux besoins de la Défense Nationale. On va donc assister à une montée en puissance de la production française de caséine et, corrélativement, de matière plastique en caséine formolée.

### ***La fabrication de la caséine en France***<sup>xxiii</sup>

La première caséinerie a été fondée aux Etats-Unis en 1892 par la Caseine Company of America. En France, cette jeune industrie agricole n'a commencé à se développer que quelques années plus tard, vers 1904, par l'installation d'une caséinerie à Surgères (Charente), mais ce développement a été rapide. En 1908, on produisait en France environ 2.000 à 2.500 tonnes de caséine, en 1912 près de 7.000 (dont 4.000 destinés à la Galalith allemande)<sup>xxiv</sup>, provenant de Landrecies. Au fil des années, les caséineries se développent surtout dans les régions de l'Ouest (Charente et Normandie) et du Nord. En Charente, à côté de l'important centre de Surgères (Union Coopérative des Caséineries, Usines Française de Caséine et de sous-produits du Lait), il y a également Taillebourg, Montendre, Touvenac. En Normandie sont connus les centres d'Orbec, Gournay-en-Bray (L'Industrie Caséinière), Chef-du-Pont (Société pour la Fabrication Française des Produits du Lait, United Dairies Limited). Dans le Nord, on a Landrecies, Sains-de-Nord. Il s'agit là des exemples les plus importants.

D'une façon générale, la caséine française jouit d'une excellente réputation de qualité.

Plusieurs procédés d'isolation de la caséine sont exploités industriellement, qui conduisent à des caséines de propriétés différentes. Ils comportent tous les étapes suivantes<sup>xxv</sup> :

- la précipitation par addition d'un agent coagulant dans le lait écrémé. L'opération est simple, tout comme l'équipement (cuve en cuivre ou en bois). On opère de préférence à 35-37°C. La nature de l'agent flocculant dépend de l'application à laquelle est destinée la production :

. acide minéral (chlorhydrique ou sulfurique) dilué. Par exemple, 10 litres d'acide sulfurique à 66°B, diluée dans 50 litres d'eau, pour 5.000 litres de lait ;

. présure, macération de caillette de jeunes veaux dans l'eau froide (température optimale 36°C). La caséine est titrée en fonction de son pouvoir flocculant. Une présure de force dite 10.000 est telle que 1 cm<sup>3</sup> de cette présure peut coaguler en 40 minutes, à 35°C, 10.000 cm<sup>3</sup> de lait entier ;

. acide lactique (par fermentation naturelle, bactérienne qui transforme le lactose en acide lactique) ;

- la séparation du caillé et le lavage. La floculation est immédiate. Par agitation et chauffage du flocculat, celui-ci se désagrège en fragments. On procède à des lavages successifs par décantation, à l'eau froide ou tiède, puis à l'égouttage, à la mise en sac du produit humide et au pressage pour exprimer le maximum d'eau des tourteaux. La technique évoluera vers les filtres-presses etessoreuses.

- le séchage. Le tourteau contient 60% d'eau. La matière, broyée dans des meules équipées de dents, est fragmentée en petits morceaux qui sont déposés sur des claies, cadres en bois au fond desquels est tendue une toile ou des tamis en fils métalliques. Ces cadres sont chargés sur des wagonnets qui sont déplacés dans un four tunnel traversé à contre-courant par de l'air chaud. La température dans la masse ne dépasse pas 45 à 50°C. La caséine sèche se conserve bien, contrairement à la caséine humide qui se dégrade rapidement par décomposition bactérienne.

Comme on l'a précisé précédemment, les modalités d'isolation conditionnent les propriétés des caséines, donc leurs emplois. Les caséines obtenues par précipitation par un acide minéral sont utilisées dans l'industrie papetière : l'incorporation dans la pâte où elles jouent le rôle de liant, l'enduction en surface comme agent de couchage pour l'ennoblissement des papiers. Elles sont également employées dans l'industrie de la peinture ("cheese paint" américain, à base de caséine, chaux, ciment ; badigeon à la colle) et des colles, notamment pour bois. Dans ces domaines, la caséine sera progressivement supplantée par les émulsions vinyliques (polyacétate de vinyle et copolymères) et styréniques (copolymères butadiène-styrène). La caséine lactique, elle, est utilisée pour la clarification des vins et l'industrie alimentaire (alimentation humaine et animale)<sup>xxvi</sup>.

### ***La caséine pour matières plastiques***

Pour la fabrication de la caséine pour matières plastiques, il est indispensable d'utiliser de la caséine obtenue par précipitation par la présure qui, seule, permet d'obtenir une pâte de très bonne plasticité. Les caséines précipitées aux acides minéraux et à l'acide lactique, quoique plus propres, donnent des matières plastiques fragiles. La caséine provenant des caséineries (c'est le cas général) est reçue en plaques, barres ou poudre. En ce qui concerne les plaques et barres, les produits sont broyés et concassés dans des moulins à cylindres cannelés. Dans tous les cas, la poudre grossière est reprise et broyée entre des cylindres en porcelaine, pour obtenir, après tamisage, une poudre "*aussi fine que la farine*", et homogène<sup>xxvii</sup>. Une société fait exception : l'Erinoïd, à Montendre, au début de son exploitation, n'utilise pas la caséine sèche mais la caillebotte : le caillé humide, à plus de 60% d'eau, est chauffé sous agitation jusqu'à obtenir un "gruau grenu" qui est pressé directement<sup>xxviii</sup>. C'est le procédé de la société mère anglaise.

Bien évidemment la qualité de la caséine joue un rôle important. Ses caractéristiques doivent se situer dans la fourchette suivante<sup>xxix</sup> :

- humidité	11 à 13%,
- matières minérales	7,5 à 8% de la caséine sèche,
- matières grasses	0,5 à 0,8% pour la qualité blanc clair, 1,3 à 1,5% pour la qualité blanc crème,
- pH	6,7 à 7,1 selon la qualité,
- oxyde de fer	10-30 pour la qualité blanc clair, 40-50 pour blanc crème, (mg par kg de caséine)

### ***De la caséine présure à la caséine formolée***

A la poudre de caséine présure est ajoutée de l'eau : la teneur doit être de l'ordre de 20 à 30%. Les grains gonflent sans s'agglomérer. L'opération est effectuée dans un pétrin mélangeur du type Werner Pfeiderer. A ce stade sont introduits les éventuels colorants (colorants d'aniline), les charges minérales, les additifs divers. Le traitement ultérieur diffère suivant le procédé utilisé. Dans tous les cas, le but est de soumettre la poudre à un traitement thermomécanique la transformant en une pâte homogène, onctueuse, plastique, qui, à froid, après élimination de l'eau, donne une masse solide et dure, prête au traitement au formol.

On distingue deux procédés :

- le boudinage. La poudre est versée dans une trémie alimentant une vis sans fin tournant dans un fourreau chauffé. La poudre est chauffée, comprimée, transformée en pâte et extrudée à travers un orifice sous forme de jonc, bâton, profilé, voire tube si le nez est équipé d'un mandrin. Par pressage des bâtons disposés dans un moule, on fabrique des plaques de différentes épaisseurs. C'est l'application de la technique caoutchoutière ou des techniques de l'industrie alimentaire (fabrication des pâtes). C'est celle de l'International Galalith Gesellschaft.

- le laminage. La poudre, comprimée et chauffée entre les deux cylindres d'un laminoir, se transforme en une feuille assez grossière. Les feuilles sont disposées en les empilant entre les plateaux d'une presse, type presse à bloc. Après chauffage et pressage, le bloc obtenu, refroidi, est utilisé pour la fabrication de plaques par tranchage. C'est la technique dont l'Oyonnaxienne a été à l'origine, en 1914, utilisée ensuite par plusieurs sociétés de celluloid. La fabrication de blocs homogènes, sans bulle, nécessite une expertise certaine, que ne possèdent pas tous les industriels. Les feuilles obtenues par tranchage présentent un plus beau poli ; elles sont plus régulières et leur épaisseur peut être réduite à un millimètre.

Les produits en caséine provenant directement du boudinage ou du tranchage et les produits moulés ensuite par compression doivent être traités par immersion dans une solution aqueuse de

formol. La diffusion du formol dans la masse solide est longue, en fonction (non linéaire) de l'épaisseur de l'objet, de la température et de la concentration du bain, de l'acidité, de l'agitation, de la présence de sels qui, selon leur nature chimique, accélèrent ou retardent le processus<sup>xxx</sup>. Elle exige un matériel encombrant (cuve contenant la solution aqueuse formolée à 4% environ) et surtout une immobilisation importante de la matière en cours de formulation : de trois semaines à six mois selon l'épaisseur de l'objet. La quantité de formol fixé peut varier entre 0,5 et 2,5%. À la sortie du bain, les objets contiennent encore beaucoup d'eau, l'équivalent de la quantité mise en œuvre à la plastification. Le taux doit être ramené à 8-10%, sans quoi la matière reste déformable. Le séchage doit être progressif : une élimination de l'eau trop rapide favorise la formation de craquelures. La durée de séchage est de quatre jours pour une feuille de 2 mm d'épaisseur, six jours pour 4 mm, neuf jours pour 8 mm, douze jours pour 16 mm. La matière subit un retrait de 6 à 10%.

Après séchage, les plaques sont redressées à la presse hydraulique à plateaux multiples utilisée dans l'industrie du celluloïd.

La durée du traitement au formol handicape fortement l'économie du procédé. Mais toutes les tentatives pour accélérer le processus, objet de nombreux brevets, se sont révélées vaines.

Le procédé de fabrication est donc très simple, facilement accessible à n'importe quel industriel. Comme on l'a déjà dit, il se rattache aux industries alimentaires. Dans la profession, le mélangeur s'appelle pétrin ; la poudre de caséine est dite farine si elle est fine, semoule, gruau moyen et gros gruau pour les granulométries plus grosses. Le matériel est disponible en France (mais les presses sont souvent achetées en Allemagne). Le seul acte chimique de l'opération est le traitement au formol qui ne requiert ni appareillage spécifique, ni suivi analytique, simplement un contrôle objectif... et une bonne pratique. En 1938, on écrit toujours : *"On ignore la nature exacte de la réaction qui peut se produire entre la caséine et le formol et, d'autre part, on ne dispose guère que de méthodes empiriques pour contrôler cette progression"*<sup>xxxix</sup>.

Les déchets de fabrication formolés provenant de l'usinage (ils peuvent atteindre 30%), ne sont pas recyclables. Ils sont récupérés comme engrais, éventuellement après un traitement par l'acide sulfurique.

### ***Les applications de la caséine formolée***

La quasi-domination du marché de la caséine formolée par la Galalith de l'International Galalith Gesellschaft avait conduit les gens de la profession à utiliser le nom de marque Galalith comme un terme générique. Le syndicat patronal en la personne de son président, Schueller, alors directeur de la Société Industrielle du Celluloïd, s'est opposé à cette assimilation :

*"Le syndicat a décidé de s'opposer de toutes ses forces à la publicité accordée à l'industrie allemande, en se servant du terme de Galalith.*

*Nous vous demandons de bien vouloir employer pour désigner les produits de nos fabrications françaises, soit le nom particulier des matières qui vous sont livrées par vos fournisseurs habituels, soit les termes du tarif officiel des douanes : Caséine durcie.*

*Nous nous permettons d'ajouter que l'industrie de la caséine durcie est très développée en France (la matière première dont elle se sert s'y produit effectivement en grande quantité et possède une qualité inégalée jusqu'ici). Vous comprendrez combien, dans ces conditions, il nous est pénible de voir des français faire ainsi, en France, de la publicité pour une entreprise allemande contre une industrie essentiellement française."*<sup>xxxii</sup>

La dénomination "caséine durcie" s'imposera effectivement à la profession.

Les principales applications de la caséine durcie concernent la lunetterie, les peignes et autres articles de coiffure, les manches de couteau, de parapluie, les articles de tableterie. Elle est très utilisée pour la fabrication de boucles de ceintures, d'articles de parure, car elle permet d'obtenir des

coloris pastel. Elle est appréciée pour la fabrication d'aiguilles à tricoter en raison de son "glissant.

La fabrication de boutons<sup>xxxiii</sup> tient une place particulière. La caséine durcie autorise une grande variété de coloris et de nuances de teintes. L'artisan transformateur ne trouve que des avantages à utiliser une matière livrée en plaques ou bâtons, qui se travaille comme la corne, la nacre, le corozzo, c'est-à-dire avec les outils traditionnels, mais avec beaucoup moins de déchets. A titre indicatif, pour les années 1922 à 1924, les statistiques au niveau mondial indiquent la répartition suivante des matières utilisées pour la fabrication des boutons<sup>xxxiv</sup> :

Corne artificielle (Produits à base de caséine)	55%
Ivoire végétal	25%
Métal	9%
Nacre	7%
Corne naturelle	3%
Os	1%

Dans l'industrie électrique, ses propriétés isolantes, en basse tension, sont mises à profit pour la fabrication d'appareillage électrique d'intérieur.

Les sites de transformations sont ceux de la corne et du celluloïd, c'est-à-dire la région parisienne, celle d'Oyonnax, Morez, Saint Claude (peignes, lunettes, articles tournés) et, plus particulièrement Ivry-la Bataille, Ezy (Eure), l'Ariège pour le peigne, Méru (Oise) pour les boutons, Thiers pour la coutellerie.<sup>xxxv</sup>

### ***Les propriétés de la caséine durcie<sup>xxxvi</sup>***

La caséine durcie a une densité de 1,35 environ. Elle est inodore. Sur le plan chimique, elle résiste aux acides et à bases étendues. Elle est peu sensible aux solvants en général, mais elle a tendance à absorber l'eau. Elle est ininflammable.

La matière se travaille comme la corne. Elle est justiciable des techniques utilisées pour le bois: sciage, tournage, fraisage, perçage, collage.

Les feuilles sont estampables à chaud (La caséine durcie se ramollit légèrement à 100°C) ; elles sont découpables à l'emporte-pièce. Les objets sont faciles à polir ; au tonneau de bois, ils acquièrent un beau brillant durable.

La caséine durcie est plus dure que le celluloïd, mais plus fragile. Ses propriétés mécaniques, thermomécaniques, ses capacités de transformation sont dictées par la structure réticulée apportée par le traitement au formol. La caséine durcie n'est pas – ou très peu – thermoplastique ; elle n'entre pas non plus dans la catégorie des thermodurcissables, comme les résines phénoliques ; elle est déjà réticulée avant le moulage.

La caséine durcie permet de produire des coloris très variés, mats ou moyennement transparents. Elle peut imiter le marbre, l'ivoire, l'écaille, l'ambre, l'ébène, le corail... Mais il est difficile d'en faire des plaques transparentes et, d'une façon générale, des feuilles minces ayant de bonnes propriétés mécaniques.

C'est un bon isolant électrique pour les courants basse tension, à condition d'être utilisé dans un milieu à faible hygrométrie, en raison de sa sensibilité à l'humidité.

### ***Les sociétés de caséine durcie***

En France, comme dans de nombreux pays étrangers, l'industrie nationale a pris le relais de l'industrie allemande après 1914. Quels sont ces nouveaux acteurs industriels nationaux ?

- les sociétés de celluloïd, (tout au moins certaines). Le déclin du celluloïd, le souci de disposer d'un produit moins inflammable que le celluloïd et moins cher que l'acétate de cellulose (dont on parle, mais qui n'est guère présent), les contraintes concernant l'approvisionnement en nitrocellulose durant la guerre les incitent à introduire la caséine formolée dans leur gamme commerciale.

- des entrepreneurs, ignorant parfois tout des matières plastiques, mais qui, situés près des sites de production laitiers, veulent exploiter cette matière première agricole locale. Chronologiquement, ces entreprises entreront dans le métier plus tardivement que les sociétés de celluloïd.

- seule exception, la Compagnie Générale d'Electricité qui installe une production personnelle pour alimenter ses propres fabrications d'appareillages électriques.

Notons que dans les autres pays, les sociétés de celluloïd sont, en général, absentes de cette nouvelle industrie qui ne relève pas de l'industrie chimique. En Allemagne, le marché est dominé par l'International Galalith Gesellschaft- Hoff, concurrencée après la guerre de 1914 par la Deutsche Kunshorn Gesellschaft et l'Akalit Kunsthorn Werke A.G., trois sociétés qui n'ont aucune expérience du celluloïd. En Angleterre, en 1909, la Syrolit Cy installe une fabrication par le procédé humide, à Stroud (Comté de Gloucester) alimentée par la Condensed Milk Cy de Limerick (Irlande). La société tombe en déconfiture ; elle est reprise par l'Erinoïd qui abandonne le procédé humide pour celui à sec. La société Erinoïd fonde des filiales en France et aux Etats-Unis. Elle sera rejointe plus tard par une société de celluloïd : la British Xylonite, l'héritière de Parkes. Aux Etats-Unis, le développement de la caséine formolée est handicapé par le mauvais comportement de la matière dans les conditions climatiques locales. Mais toutes les fabriques qui se créent, Aladdinite, Karolith, Pan-Plastics ne sont pas issues de l'industrie du celluloïd.

### Les sociétés de celluloïd

Le poids de l'opinion et des pouvoirs publics, plus puissant en France qu'à l'étranger, condamnant le celluloïd pour cause d'incendie incite fortement les industriels du celluloïd à rechercher des solutions alternatives. La caséine durcie peut, en partie, en être une, dont l'avantage est de ne pas nécessiter de gros investissements : d'une part, la caséine n'est pas fabriquée, mais achetée ; d'autre part, la fabrication fait appel aux mêmes équipements que le celluloïd. C'est pourquoi les sociétés de celluloïd seront les premières à s'engager dans cette nouvelle fabrication. Quelques-unes toutefois n'en produiront jamais. Les Etablissements Convert restent sur leur métier (celluloïd, collodions nitrocellulosiques, peintures). La Société Lyonnaise du Celluloïd, statutairement, ne peut fabriquer d'autres produits que le celluloïd, une situation qui sera cependant modifiée en 1918, par nécessité, lorsqu'il faudra s'associer avec la Société Chimiques des Usines du Rhône pour fabriquer le Rhodoïd. (Mais, après 1918, elle entre dans une période de turbulence économique qui la mettra à mal). La Société Générale pour la Fabrication des Matières Plastiques, elle, semble avoir gardé un mauvais souvenir de son expérience de 1901 avec La Cornalithe. A cette date, elle s'était intéressée aux brevets de Callender, propriété de la société Ambros de Besançon. Il n'y eut pas de suite.

\* *L'Oyonnithe*. Avec la société Ambros de Besançon, propriétaire des brevets Callender, l'Oyonnithe fonde la société *La Cornalithe* en 1901. En 1903, cette société dépose un brevet (BF 337.695) pour un nouveau produit baptisé "*Cornalithe*" obtenu à partir de caséine du commerce. La caséine est traitée par une solution de sulfite neutre de soude et d'alcool, puis par la combinaison bisulfite du formol. Après 1918, l'Oyonnithe fabrique dans son usine de Monville une caséine durcie commercialisée sous le nom de "*Galia*". La date du début de production, l'importance des volumes produits ne sont pas connues.

\* *Petitcollin*. On ignore si Peticollin, transformateur de celluloïd, a fabriqué ou simplement transformé de la caséine durcie immédiatement après 1914. A partir de 1924, la société prend le contrôle de l'Oyonnithe ; les activités, de fait, sont intégrées, même si la fusion officielle n'intervient qu'en 1928. Le nouveau groupe (qui deviendra la Compagnie du Celluloïd-Petitcollin-Oyonnithe, puis la Compagnie des Plastiques Petitcollin) exploite les fabrications de caséine durcie de l'ancienne Oyonnithe, de Monville. En 1926, la caséine représente 6,3% du chiffre d'affaires du groupe, en

1928, 9,2%. En 1929, l'usine de Monville produit environ 25 tonnes/mois de caséine durcie (contre 60 à 70 tonnes pour le celluloid). La technique utilisée est le laminage et le moulage, puis tranchage du bloc. Le matériel (laminoir, raboteuse) est le même que celui utilisé pour le celluloid. Il comporte, en plus, un broyeur de caséine, 9 boudineuses, 18 grands bacs à formol et 3 ou 4 plus petits. La marque commerciale est devenue "Gala", bien proche de la Galalith allemande.

Faute de disposer de chiffres de ventes annuelles, il est difficile de préciser l'importance de Petitcollin sur le marché. D'après les témoignages, c'était un très gros fabricant (le premier ou le second) rivalisant avec les Etablissements Feuillant avant 1939. Selon les données syndicales, la production (les ventes ?) au cours des années 1949-1954 se situe entre 100 et 200 tonnes/an : elle n'a donc pas retrouvé son niveau de 1938 (30 tonnes/mois). En 1954, "les ventes sont un peu aléatoires". Elles cessent en 1956.

\* *La Société Industrielle du Celluloïd*. Au cours de l'Assemblée Générale de 1916, le président de la Société Industrielle du Celluloïd informe les membres présents que la société poursuit des travaux pour la mise au point d'une nouvelle matière dont la fabrication est envisagée pour un proche avenir. Effectivement, début 1917, la SIC commence à commercialiser une caséine durcie fabriquée dans l'usine de Villetanneuse sous le nom de *Sicalithe*. Le produit, "fabriqué selon des procédés peu différents de ceux connus à ce jour", se vend bien. La *Sicalithe* poursuit une carrière satisfaisante et se maintient à la carte commerciale à travers la fusion entre la Société Industrielle du Celluloïd et la Société Générale des matières Plastiques, puis la constitution de la Société Française Nobel. En 1929, la vente moyenne mensuelle est de 37,5 tonnes (à comparer avec 60 tonnes pour le celluloid).

Progressivement, la rentabilité diminue, malgré la baisse du prix de la caséine. Le résultat d'exploitation devient nul. La Société Française Nobel interrompt la production de *Sicalithe* en juin 1934.

\* *L'Oyonnaxienne*<sup>xxxvii</sup> La fabrication de la caséine durcie a été décidée à la suite d'un voyage en 1913 du président de la Société, Louis Bollé, en Allemagne à l'instigation du ministre du Commerce de l'époque. Louis Bollé<sup>xxxviii</sup> commente :

*"Cette mission a été très importante pour l'Oyonnaxienne ; elle a eu pour conséquence la transformation du mode de transformation de la caséine qui se faisait jusqu'alors par compression et donnait des produits inégaux et rugueux. Ce fut l'Oyonnaxienne qui, la première, a industrialisé le procédé de la caséine tranchée, ce qui a révolutionné, on peut le dire, l'industrie de la caséine. Ce procédé de tranchage a permis à l'Oyonnaxienne de faire en caséine tous les dessins et coloris du celluloid sans frais nouveaux, avec seulement le matériel du celluloid. Ce procédé de tranchage nous a permis de devancer toutes les Compagnies qui se dirigeaient dans cette voie."*

Malgré les réserves et le scepticisme de certains administrateurs et actionnaires jugeant, à l'origine, que " *L'Oyonnaxienne a été créée pour faire du celluloid et non de la galalith*", le conseil d'administration a donc donné son accord pour que la société s'engage dans la fabrication de la caséine durcie : c'est l'*Oyogalithe*, L'approvisionnement en poudre de caséine est garanti par l'achat d'une caséinerie à Aiguefeuille (Charente). La caséine est reçue à Oyonnax sous forme de poudre.

Si l'exposé, *pro domo*, de Louis Bollé, souligne d'abord, la qualité de sa gestion, il n'en reste pas moins que l'Oyonnaxienne a joué un rôle de pionnier. Les brevets déposés en son nom et celui de Nègre confirment l'implication de la société dans la mise au point de cette nouvelle matière. Elle est à l'origine de la transposition quasi intégrale des procédés de transformation du celluloid (laminage, pressage en presses à bloc, rabotage, extrusion de tubes), voie suivie ensuite par les autres sociétés de celluloid.

Oyonnax, la cité du peigne, mais aussi la cité du celluloid, n'adopte pas facilement la caséine. Bien évidemment, le conseil d'administration le déplore. " *Il faut constater avec regret, que les fabricants de notre cité n'ont pas pu, pas su ou pas voulu, tirer parti de ce nouveau produit, vulgarisé par l'Oyonnaxienne et copié plus tard par les autres compagnies. Sur les 4.000 kg de matières produites par toutes les Compagnies (en 1925), il en est consommé à peine 500 kg à Oyonnax.*"<sup>xxxix</sup>

La production de caséine durcie à l'Oyonnaxienne a cessé, au plus tard, avec la fermeture totale de l'usine en 1931.

\* *La Bellignite*. La Société a vendu de la caséine durcie, sous le nom de *Novolith*, à partir de 1921. Elle a commercialisé aussi des mélanges de celluloïd-caséine sous le nom de Bellignithe.

Toutes les sociétés de celluloïd ont en commun leur éloignement des régions de production de la caséine d'une part et, d'autre part, probablement, comme le précise Louis Bollé, le mode de fabrication de la matière, transposé de la technique du celluloïd (sauf peut-être la Sicalith qui aurait utilisé le boudinage)<sup>xi</sup>.

### Les sociétés agricoles

A côté des sociétés de celluloïd vont se développer dans les régions laitières productrices de caséine, à partir des années 20, de nombreuses petites sociétés qui s'adonnent à la fabrication (voire à la transformation) de caséine durcie. Pour plusieurs d'entre elles, la durée d'activité sera réduite : elles disparaissent durant la période de crise économique, entre 1930 et 1940. Il en subsiste dans la littérature quelques noms de marque dont les sociétés propriétaires ont sombré dans l'oubli : Caséilithe, Axolithe, Luxolithe, Porcelanite, Margalithe, Cornoïd, Cassoïde...<sup>xii</sup>. D'autres ont connu une plus longue existence:

\* *Etablissements Garaud*. Usine à Taillebourg (Charente). Ils présentent l'originalité d'utiliser directement la caillebotte de caséine présure, sans séchage. Marque Isogalithe.

\* *Société La Lactilithe*, à Baizieux (Nord). Marque Lactilithe.

\* *Société l'Orolithe*, à Clermont-de-l'Oise (Oise). Marque Orolith.

\* *Etablissements Desrues*, à Grivat-Cusset (Allier). Desrues a repris les activités des anciens Etablissements J.Nadal père et fils, devenus Société Celtex. Marque Celgalithe. Les Etablissements Desrues étaient connus pour leur fabrication très spéciale d'aiguilles à tricoter.

\* *Société Charentaise des Matières Plastiques*. Etablissement fondé à Luçon (Vendée), en 1921, par O. Rabaud pour fabriquer de la caséine, puis, à partir de 1925, de la caséine durcie. En 1931, il se transforme en Société Charentaise de Matières Plastiques. Marque Paragalithe. En 1937, la production annuelle est de 500 tonnes.

\* *Société Erinoïd*. C'est la filiale française de la société anglaise du même nom. Elle a repris l'usine de Montendre (Charente-Inférieure), exploitée précédemment par le comte de Montebello sous le nom d'Omnilithe. Le procédé de fabrication est maintenant celui de la maison mère : à sec, par boudinage et pressage des bâtons, comme le procédé de la Galalith Hoff.

\* *Etablissements Feuillants (Ivryne et Cornivryne)*. Voir plus loin.

\* *La Compagnie Française d'Exploitation des Procédés Pilatus*. Usine à Ermont (Seine-et-Oise). Marque Primalithe. D'après les brevets de la société suisse Pilatus, le procédé est caractérisé par le mélange sous vide de la caséine, des additifs et de l'agent durcisseur avant moulage.

\* *Etablissements Menier-Baltie*, à Saint-Claude (Jura). Cette société, spécialisée dans la fabrication des boutons en verre, domaine où son expertise était appréciée, a étendu ses productions à celles des boutons en caséine. Marque Claudilithe.

\* *Etablissements Simon-Lahu*, à Lavans-lès-Saint-Claude, spécialisés dans la fabrication des boutons.

### Les autres sociétés et la production à la fin des années 30

Une autre société fait exception qui n'est attachée ni au milieu du celluloïd, ni au milieu agricole, c'est la *Compagnie Générale d'Electricité*. La galalithe s'étant révélée un bon matériau pour la fabrication des appareillages électriques basse tension, la C.G.E. s'est engagée pendant la Grande Guerre dans la production de caséine durcie qu'elle dénomme Lactolithe. Une usine est équipée à Vitry-sur-Seine et commence à produire en 1917. À l'origine, la Lactolithe était obtenue par la

technique de boudinage-pressage ; ultérieurement, le laminage/pressage/tranchage l'a complétée. La production a été arrêtée au cours des années 1930.

Plusieurs points sont communs à toutes ces sociétés :

- le procédé de fabrication est partout sensiblement le même ; les différences sont insignifiantes, portant sur l'organisation, la méticulosité de la mise en œuvre, la sélection de la matière première.

- la caséine est achetée en général à des grossistes laitiers, surtout à des coopératives laitières. C'est une caséine présure. Sauf exception rare, on utilise le procédé "à sec".

La décennie 1930-1940 est une période de grandes difficultés pour l'industrie de la caséine durcie. Avec la crise économique et la concurrence, de nombreux fabricants disparaissent. Selon le Groupement des Producteurs de Matières Plastiques, en 1938-1939, il reste 8 sociétés d'importances très différentes :

Sociétés productrices de caséine durcie selon le Groupement des producteurs <sup>xliii</sup>				Documentation Delorme <sup>xliiii</sup>
Noms des Sociétés	Production mensuelle en 1938 (tonnes)	Production mensuelle en 1939 (tonnes)	Capacité mensuelle de production en 1941 (tonnes)	Capacité annuelle de production avant 1940 (tonnes)
Petitcollin	30	30	50	350
Société Charentaise de Matières Plastiques	?	?	60	450
Ets Desrues	10	12 (sur 8 mois)	25	60
Erinoïd	32	?	30 à 40	250
Ets Feuillant	57	80 à 90	120	750
Lactilithe	2,5	5,5	12 à 15	
Ets Simon-Lahu	6,5	8	25	150
La Claudilithe	?	?	15 à 20	120

Production de caséine durcie de 1947 à 1956 (documents syndicaux archives nationale série AQ 56 AS1)										
Société	1947	1948	1949	1950	1951	1952	1953	1954	1955	1956
<i>Petitcollin</i>	67	nc	102	172	156	nc	182	131	90	5,4
<i>Lactilithe</i>	16,7	19	11,7	15,7	9					
<i>Société Charentaise</i>	151	127	60	440						
<i>Desrues</i>	24	5,5								
<i>Feuillants</i>	525	442	328							
<i>Erinoïd</i>	138	188	6							

Cette industrie occupe de 600 à 800 ouvriers dans les usines de production de la caséine durcie et 7.000 à 10.000 dans les ateliers de façonnage.

#### Ezy et les Etablissements Feuillant

Il est clair, d'après le tableau ci-dessus, que les Etablissements Feuillant tiennent la place la plus importante parmi les producteurs de caséine durcie. Ils méritent qu'un développement particulier leur soit consacré.

Ezy-sur-Eure est une petite commune de 1.674 habitants en 1913, située dans une région d'élevage. Depuis le 19<sup>e</sup> siècle, comme dans sa voisine Ivry-la-Bataille, on y travaille la corne (sabots de cheval, de vaches, de béliers) : on l'aplatit, on la transforme. Elle devient un centre important de

production de peignes, absorbée par les grossistes parisiens. Le celluloïd, lorsqu'il apparaît, vient en complément de la corne. La plupart des fabricants de celluloïd, les gros négociants Anel et Fraysse, Tissier y ont installé un dépôt.

Feuillant est né à Ezy (Eure) en 1887. Son père était artisan peignier. En 1902, après avoir obtenu son certificat d'études, il quitte le domicile paternel pour voyager : il séjourne à Paris, à Sheffield, à New-York ; il y travaille dans les fabriques de peignes en corne et en écaille. Rentré en France, après avoir accompli son service militaire, il s'installe à son compte en 1912 à Ivry-la-Bataille où il fabrique des peignes en corne uniquement. L'affaire prospère.

Après la guerre, Feuillant s'intéresse à la caséine durcie. Il adjoint à sa fabrication en corne celle de peigne en caséine durcie. Il achète sa matière première en plaque, au dépôt Peticollin d'Ezy et installe un bureau à Paris.

Le 2 juin 1923, il fonde la société anonyme A. Feuillant fils, siège social à Paris, 8 bis rue Martel. Surtout, il achète à M. Boussac, le matériel de fabrication de la galalithe de l'usine de Gennevilliers de l'International Galalith Hoff, séquestrée au début de la guerre, revendue après la guerre par les Domaines à Boussac. Feuillant dispose donc d'un matériel, ancien certes, mais entièrement conçu pour la caséine durcie. Pour cette nouvelle fabrication, il s'installe dans une usine d'aplatissage de corne qu'il achète pour la circonstance, à Ivry-la-Bataille. Les premiers peignes sont fabriqués à la fin de 1924. L'usine est complètement opérationnelle au début de 1926. La nouvelle matière prend le nom d'Ivryne.

La production est écoulee dans la région parisienne où le siège a été déplacé au 17 rue des Petites-Ecuries (peignes et objets de tableterie), à Thiers (manches de couteaux), dans la région de Saint Claude et Oyonnax où plusieurs dépôts ont été installés (boutons et objets de tableterie), à Méru dans l'Oise (boutons et dominos).

Au risque de reprendre les principes généraux de fabrication de la caséine durcie, il semble intéressant de transcrire ici, littéralement, la description que nous a faite M. René Hulin, qui a vécu personnellement cette fabrication durant toute sa carrière professionnelle :

- *"Pour obtenir la caséine durcie on mélange dans une cuve (genre pétrin de boulanger) la caséine avec de l'eau et le colorant approprié. Le mélange était laissé à reposer une demi-journée pour bien s'homogénéiser. Il était ensuite passé dans des extrudeuses chauffées (que nous appelions boudineuses).*

- *Pour fabriquer des joncs, le calibre était soigneusement surveillé et le jonc coupé à une longueur standard de 90 cm (je n'ai jamais pu savoir pourquoi les fabricants avaient adopté cette mesure plutôt que 1 mètre). Les bâtons étaient mis dans des caisses de 40 kg environ (densité de la caséine durcie : 1,3) et immergées dans des cuves à formol (eau formolée à 4%) pendant un temps plus ou moins long suivant le diamètre (le formol pénétrait lentement par osmose pour opérer le durcissement). Après vérification du durcissement total, les bâtons étaient mis dans des séchoirs, un temps plus ou moins long suivant le diamètre.*

- *Pour fabriquer des plaques, les bâtons bruts sortant de la boudineuse étaient coupés à différentes dimensions suivant la façon dont on voulait les placer dans des cadres en acier dont le creux était fait suivant l'épaisseur désirée. Les cadres chargés de bâtons étaient recouverts d'une plaque (épaisse, en acier). Les cadres étaient chargés entre les plateaux de presses hydrauliques chauffées, et laissés une quinzaine de minutes puis transférés dans une presse froide, pour refroidissement. Les plaques étaient démoulées, ébarbées et placées dans des cuves à formol (comme pour les joncs) pendant un temps plus ou moins long suivant l'épaisseur, et ensuite dans des séchoirs.*

- *Délais de fabrication :*

- une plaque de 4 mm d'épaisseur		13 jours environ	
- une plaque de 8 mm	"	2 mois	"
- une plaque de 10 mm	"	3 mois	"

- un jonc de 8 mm de diamètre            20 jours    "
- un jonc de 22 mm                        "                        2,5 mois    "

*Si on employait une eau formolée plus concentrée, la surface se durcissait immédiatement et empêchait le durcissement "central", ce qui rendait le produit fini impropre à un usinage correct.*

*C'est sous cette forme de joncs et plaques qu'étaient vendus les produits finis."*

En 1932, Feuillant rassemble toutes ses activités (fabrication de peignes d'Ivry et d'Ezy, caséine durcie d'Ivry) dans une nouvelle usine construite de toutes pièces à Ezy. La Société Feuillant est une des plus importantes sociétés de cette commune, sinon la première. Pour la seule production de peignes, elle emploie 130 ouvriers.

Après la guerre, le marché a complètement changé. L'apparition de nouvelles matières (polystyrène, vinyliques) et les progrès réalisés à l'extérieur dans le domaine de la transformation (progrès des techniques de moulage par injection dont la caséine durcie n'est pas justiciable) bouleversent le marché. Le marché français baisse, voire disparaît (Thiers). Seuls subsistent encore les débouchés maghrébins grâce à une situation favorable de quasi-monopole qui disparaît avec l'indépendance de l'Algérie en 1962.

A titre d'alternative, la Société s'engage dans la fabrication de plaques et de joncs pour l'industrie boutonnière, ce qui nécessite l'adoption d'une nouvelle politique de fabrication et de vente : extension de la gamme des structures et coloris (près de 300), présentation de collections tous les six mois à l'instar de la Haute Couture, constitution de stocks suffisants pour répondre à la demande dans des délais très courts, maintien d'une constance de la qualité et des coloris d'une fabrication à l'autre (ce qui exige une constance de la qualité de la caséine, donc une collaboration étroite, permanente avec les fournisseurs laitiers).

La Société retrouve des niveaux de production rentables. C'est le fruit de la nouvelle politique, mais c'est aussi la conséquence des abandons successifs des concurrents nationaux (Petitcollin, Erinoïd, la Lactilithe), éventuellement rachetés par Feuillant lui-même (Société Charentaise de Matières Plastiques, Etablissements Desrués).

La production annuelle était de 700 tonnes environ en 1939. Après la chute due à la période de guerre, elle remonte à 500 tonnes en 1948, puis croît encore quelque temps :

1970	522 tonnes
1971	628 "
1972	520 "
1973	430 "
1974	409 "

Après 1974, c'est définitivement le déclin déjà amorcé à partir de 1972. A. Feuillant était décédé depuis 1965 ; son épouse lui avait succédé à la direction jusqu'à sa disparition en 1972. Les affaires, maintenant, vont mal. La succession directoriale est mal assurée. La liquidation de la Société est décidée en 1978. Elle devient effective le 31 décembre 1981.

La disparition des Etablissements Feuillant et, partant, celle de l'industrie de la caséine durcie en France est attribuable -en dehors de l'impossible succession de l'équipe de direction de la société Feuillant - à des causes profondes dont certaines ont déjà été évoquées :

- la concurrence accrue des quelques fabricants étrangers restants, la Galalith Gesellschaft en Allemagne, la Casolith en Hollande, la Granolith en Suisse, l'Erinoïd en Angleterre.
- la concurrence des nouvelles matières justiciables de modes de transformation plus productifs. Dans le cas de l'industrie du bouton, les résines de polyesters insaturés autorisent la fabrication de produits de qualité à un moindre coût.

- l'évolution du marché des produits laitiers : alors que la caséine, sous-produit de la fabrication du beurre, ne trouvait au début du siècle qu'un emploi limité, une industrie agro-alimentaire se développe maintenant, valorisant davantage les produits laitiers écrémés.

## ***L'INDUSTRIE TEXTILE et la CASEINE***

### ***Art antérieur : la filature des protéines***

Au début des années 1900, la filature des substances protéiques, dont fait partie la caséine, a déjà une histoire avec les tentatives de filage de la gélatine. Cette dernière, comme la laine et la soie, est une matière albuminoïde. L'idée de la filer pour produire un fil textile a certainement été envisagée, sinon tentée, par Chardonnet, dans la mesure où ce dernier "*a essayé toutes les catégories de substances filables connues, depuis le verre jusqu'au sérum de sang*". Gérard, dans la foulée des publications des travaux de Chardonnet sur la nitrocellulose, cherche à filer la gélatine, mais, comme les fils de gélatine sont cassants, il l'utilise en mélange avec la nitrocellulose, composé de dix parties de nitrocellulose, cinq de gélatine, auxquelles sont ajoutés de la glycérine (0,75 partie) et de l'huile de ricin ou de l'huile siccative de lin (en milieu acide acétique). De cette association, on attend un remède aux deux défauts de la nitrocellulose : l'inflammabilité et l'inaptitude à la teinture par les moyens connus de l'époque (BF 178.366, 178.367, de 1886). On sait que Gérard s'associe à Du Viviers pour créer La Soie Française (5 mai 1887), transformée en 1888 en Société Du Viviers et Cie, et que ni le procédé de Gérard ni celui plus récent de Du Vivier (BF 195.655, 195.656, 208.857 de 1890) ne connaissent de développement industriel (Le brevet de Du Vivier 195.655 du 20 octobre 1889 diffère de celui de Gérard par la proportion des composants majeurs – 4 grammes de nitrocellulose, 1 gramme de gélatine de poisson dite Ichtyocolle – et l'addition complémentaire de gutta-percha).

Le filage de la gélatine pure a été expérimenté plus tard, en Angleterre, par Adam Millar. Le procédé de filature est simple (BF 248.830 du 11 juillet 1895)<sup>xliv</sup>. Le mélange gélatine (2/3) -eau (1/3) contenu dans un cylindre de cuivre équipé d'une double enveloppe chauffée, est poussé à travers une filière. Le fil est reçu sur une série de poulies où il sèche en parcourant un trajet "d'une longueur considérable". Le fil est transporté dans une enceinte contenant du formaldéhyde dont il fixe une petite quantité. Le fil obtenu n'est plus soluble dans l'eau. Le filage en continu délivre des fils dont la coupe transversale est parfaitement circulaire, de 25 microns de diamètre. Les avantages des fils en gélatine sont d'abord leur prix de revient particulièrement bas par rapport aux fils artificiels de Chardonnet et leur facilité de teinture aux colorants à l'aniline. Ils ont comme défauts : une capacité d'absorption d'eau importante et une résistance en traction inférieure à celle de la soie naturelle, particulièrement à l'état humide : ils deviennent alors fragiles et cassants. Quoique le traitement au formol (éventuellement associé à un traitement tannant avec des tannins et du bichromate) abaisse fortement le taux de gonflement (de 300% environ à 50%), celui-ci reste encore considérable.

La soie à la gélatine de Millar est connue sous le nom de soie Vendura. Elle a été exploitée industriellement en Angleterre, apparemment avec un succès limité. Millar, qui décède quelque temps après le dépôt de ses brevets, revendique aussi l'emploi de l'albumine du sang et de la caséine. Dans son brevet français 264.397, il décrit également le filage de la substance gélatineuse, protéique, contenue dans le ver à soie, la fibroïne. La soie Vendura a été produite et commercialisée durant quelques années. C'est "*une matière de grande beauté présentant l'inconvénient d'être un peu scintillante*"<sup>xlv</sup>.

En France, un brevet est déposé quelques années plus tard, en 1904, par Jannin. Il se limite à la fabrication de crins à partir de mélange gélatine (1), glycérine (0,1), eau (1), traité au formol avant ou après filage.

## ***La caséine textile***

C'est dans ce contexte, et celui de la production industrielle naissante de la Galalith, que Friedrich Todtenhaupt, de Dessau en Allemagne, s'intéresse à la filature d'un autre albuminoïde d'origine animale, la caséine. Ses travaux, dont l'origine remonte à 1873, sont sanctionnés par deux brevets allemands en 1904 et 1905. En France, un brevet est déposé le 25 juillet 1905 (BF 356.404). Il part indifféremment d'une caséine fraîchement précipitée ou de caséine sèche du commerce qu'il dissout dans une solution alcaline de façon à obtenir une liqueur suffisamment épaisse pour pouvoir "être étirée en fil". À la sortie de la filière, le fil extrudé traverse un bain d'acide dilué. Todtenhaupt revendique aussi le filage dans les solutions d'acides concentrées avec coagulation dans l'eau ou dans des bains acides dilués, ou encore celui de mélanges caséine-glycérine, à chaud avec post-traitement dans un bain alcoolique neutre. Dans tous les cas, le fil est traité au formol. Le brevet déposé en France ne définit pas un protocole bien précis. Il vise plutôt à protéger le filage de la caséine en général. D'évidence, Todtenhaupt ne s'appesantit pas sur les conditions de préparation de la caséine qui, à la lecture de son texte, n'apparaissent pas de première importance.

Une société est constituée en 1908 dont l'objet est "*l'acquisition et la mise en valeur de l'invention de Friedrich Todtenhaupt pour la fabrication de la soie artificielle et du crin à base de caséine ainsi que la production d'autres articles avec la caséine ou d'autres matières albuminoïdes similaires*". C'est la Deutsche Kunstseide Fabrik Gesellschaft, dont le siège est installé à Harbourg-sur-Elbe. On retrouve ici l'International Galalith Gesellschaft, avec d'autant plus de certitude que l'un des deux gérants n'est autre qu'Amadeus Bartels, l'auteur de plusieurs brevets sur la fabrication de la galalith pour le compte de cette société.

Les fils de caséine se révèlent trop durs, trop cassants. Todtenhaupt n'arrive pas à les améliorer. L'affaire ne débouche pas et disparaît en 1909. Todtenhaupt poursuit ses recherches ailleurs : il y consacre toute sa fortune sans arriver à un résultat satisfaisant. Désespéré, il se suicide en 1919.

À la même époque, d'autres procédés sont brevetés. Timpe (BF 365.508, 28 juillet 1905) part du constat que la caséine, quel que soit son mode de préparation, réagit avec les aldéhydes et les cétones. Au caséinate alcalin, on ajoute de l'acétone. La partie soluble est concentrée par évaporation partielle ; la pâte est filée. L'acétone est éliminée lors du filage, c'est donc un filage à sec. Les fils sont traités avec le formol. Ce procédé, comme les autres, est sans suite industrielle. Heilbronner et Vallée (BF 361.796) filent les solutions d'osséine (en solution ammoniacale d'oxyde de nickel, liqueur de Schweitzer, etc.) et coagulent dans un bain de sels neutres ou d'acide ou d'alcool. De Boistesselin et Gay (BF 403.193) utilisent les protéines de la caséine et des arêtes de poisson (déminéralisées et débarrassées de l'osséine). Les applications potentielles décrites sont variées : fil et fibres, cuir artificiel (par addition de fibres végétales), matières plastiques (par addition de charges). La Cellulose Coton pour Poudre Blanche et Celluloïd (la société de Pencran avec laquelle Convert signera des accords pour y implanter une fabrication de celluloid) revendique un procédé de fabrication de films et pellicules par coulée d'une solution de caséine dans un mélange acide acétique, acide benzoïque, hexaméthylène tétramine.

Signalons également le brevet du lyonnais Chavassieu (BF 395.402 du 27 décembre 1907). Précurseur, il file les mélanges de xanthate de cellulose et de "xanthate d'albuminoïde" (fibrine, caséine, déchets de soie, boyaux, myosine).

## ***Le Lanital***

Il faut attendre les années trente pour que soit réveillé l'intérêt pour les matières albuminoïdes. En 1932, un brevet de la Soie de Valenciennes revendique l'amélioration de la tenue au froissage et la diminution – souhaitée – du brillant par l'incorporation de caséine dans le bain alcalin de viscose (par exemple 0,8% de caséine pour un bain à 8% de cellulose) (BF 762.096). Il prélude aux brevets de Ferretti sur le filage des mélanges viscose-caséinate de soude. Les tendances autarciques qui règnent dans certains pays d'Europe, notamment en Italie, créent des conditions favorables à un

développement industriel basé sur des ressources nationales. On doit à l'Italien Antonio Ferretti la mise au point d'un procédé de fabrication industriel d'une fibre à base de caséine d'une qualité susceptible d'applications commerciales. Depuis 1924, Ferretti étudie attentivement l'influence des conditions de préparation de la matière première, point clé du procédé (BF 813.427 du 26 août 1936, priorité italienne du 28 août 1935)<sup>xlvi</sup> :

- le babeurre est coagulé à 20°C par l'addition d'acide sulfurique dilué (La caséine de présure, insoluble dans les alcalis, est impropre à cette application).

- les conditions de précipitation (concentration et quantité d'acide sulfurique, protocole d'introduction) interviennent de façon déterminante sur la qualité des fils (souplesse, résistance à la traction). Elles doivent être respectées scrupuleusement. En tout état de cause, le pH ne doit pas dépasser 4,7.

- la caséine précipitée doit être soigneusement lavée pour éliminer toute trace d'acide.

Pour le filage :

- la caséine est dissoute dans une solution de soude caustique. Cette solution est "mûrie" pendant un certain temps, à une température rigoureusement constante. La maturation est poursuivie jusqu'à l'obtention de la viscosité désirée.

- après filtration, la solution est filée à travers des filières de 400 à 800 trous. Les brins élémentaires plongent, en sortie de filière dans une solution d'acide sulfurique contenant des sels métalliques (sels de sodium et d'aluminium). Ils sont ensuite réunis en faisceau et embobinés sous tension sur des guindres qui sont plongées successivement dans plusieurs bains de solution aqueuse de formol de concentration croissante.

- le fil est coupé à la longueur désirée, fonction de l'emploi final.

Dans un second brevet (BF 834.443), Ferretti précise certaines améliorations du procédé. Ce sont, pour l'essentiel, l'addition d'agents évitant la fermentation (hydrosulfite par exemple), la coagulation par une solution sulfurique contenant des sels alcalins, et surtout le passage sous étirage dans un bain salin avant le traitement de formolage<sup>xlvii</sup>.

Le traitement au formol est long. Il est pratiqué en deux temps : 8 à 12 heures à 30°C, puis 7 à 8 heures à 70°C.

La fibre caséinique, appelée Lanital (contraction de *lana italianna*), n'est jamais utilisée en fil continu, mais en fibres coupées, mélangées au coton ou à la laine, voire à la viscose. Le Lanital, en effet, ne vise pas à contretyper la soie, mais la laine. Les deux fibres ont en commun sur le plan chimique leur nature protéique et sur le plan propriétés une grande aptitude tinctoriale et un pouvoir calorifugeant élevé. Mais la mauvaise résistance mécanique du Lanital, son allongement élevé à l'état humide imposent de l'employer en mélange avec une autre fibre, laine, coton, viscose. Le brevet de Ferretti protège également les produits filés à partir des mélanges des solutions alcalines de caséine et de viscose traitées au sulfure de carbone (donc du produit d'addition du sulfure de carbone sur les fonctions amines de la caséine et le xanthogénate). Ils sont dénommés Serinlaine (laine sérique synthétique) si le pourcentage de caséine est supérieur à celui de la viscose, Rayonlaine ou Cotonlaine dans le cas contraire<sup>2</sup>.

Le Lanital s'inscrit logiquement et opportunément dans le cadre de la mise au point de la laine artificielle qui, à cette époque, fait l'objet de nombreuses recherches<sup>xlviii</sup>. Les qualités apportées par le Lanital sont l'infroissabilité, l'irrétrécissabilité, la résistance aux mites. Sa tenue thermique est excellente. Il se feutre bien en mélange à la laine. Mais l'intérêt du Lanital, c'est aussi son prix. En 1938, on estime son prix de revient inférieur de 40% à celui de la laine. De plus, sa fabrication et son usage ne font pas appel à des technologies nouvelles. En gros, il se fabrique et se file comme la viscose.

<sup>2</sup> L'idée de filer en ensemble deux matières solubles dans les solutions alcalines a été reprise dans deux brevets déposés en 1937 par des Italiens : les BF 827.726 (Dunagemma) et 830.101 (d'Ambrosio et Correlini) revendiquent le filage de solution de protéines, notamment de kératine et de cellulose ou dérivés cellulodiques.

En Italie<sup>xlix</sup>, la S.N.I.A. Viscosa s'investit dans la découverte de Ferretti. La société acquiert la licence pour son procédé. Avec l'inventeur, elle poursuit l'étude de la mise au point dans ses laboratoires. Une production industrielle est installée à Cesano Maderno : elle est commercialisée sous le nom de Lanital, puis Merinova.

Année	Production italienne de Lanital (tonnes)
1937	1583
1938	1702
1939	1868
1940	3590
1941	4164
1951	1348
1952	882
1953	1510

De nombreux pays se sont aussi intéressés au produit d'Antonio Ferretti et achètent la licence et le procédé de la SNIA Viscose : l'Allemagne (Triolan), la Pologne (Polan), la Hollande (Casolana), la Belgique (Cargan), la Tchécoslovaquie, etc... La société anglaise Courtauld est licenciée pour l'Angleterre et le Canada.

En Hollande, l'A.K.U. développe un produit concurrent, le Lactofil, basé sur l'emploi de tanins synthétiques. Les tanins sont introduits dans le bain de coagulation ; la résistance du fil est augmentée et autorise un étirage plus important, donc de meilleures propriétés mécaniques pour le fil fini qui, de toute façon, subit un traitement au formol (BF 823.962). En 1936, la production mondiale est de 950 tonnes. L'année suivante, elle est de 7.700 tonnes, à comparer avec 267.000 tonnes pour la rayonne de viscose et 395.000 tonnes pour la fibranne<sup>l</sup>.

### *Le Lanital Français*

En France, la Société Le Lanital Français est constituée en 1938<sup>li</sup>. On trouve au conseil d'administration des représentants de la Société Textile du Sud-est, la Société de la Viscose Albigeoise, la S.N.I.A. Viscosa. Le Président Directeur Général est François Carnot. C'est dire que l'affaire est prise en main par le CTA. Une ancienne filature est aménagée à Wasquehal, dans le Nord, région lainière par excellence. On commence à produire début 1939 sur la base quotidienne de 2 tonnes, prévoyant de passer à 8 tonnes/jour avant la fin de l'année. Il semble que la nouvelle fibre ait été surtout utilisée en remplacement de la laine pour certaines applications techniques. Il était prévu, à terme, une production annuelle de 20.000 tonnes. Avec la guerre, l'usine ne fonctionne pas normalement ; le programme de production n'est pas réalisé.

En 1946, la Société est déficitaire. Les conditions économiques ont changé. La caséine n'est plus un sous-produit. Elle est mieux rentabilisée par des applications alimentaires plus rémunératrices. L'écart de prix avec la laine n'en justifie plus l'emploi, donc la fabrication. Celle-ci est arrêtée. La société disparaît en 1951. L'usine est exploitée par la Filature de Wasquehal (filiale du CTA et de Rhodiaceta) qui poursuit l'objectif d'associer fibres naturelles et fibres synthétiques. Il en va de même progressivement, mais un peu plus lentement, dans le reste du monde : on cite encore des usines en activité en Italie, Angleterre, Belgique, en 1956. Si nous ignorons la production annuelle française, la production italienne nous est connue. Elle nous apporte un aperçu historique, peut être favorable s'agissant du pays d'origine, mais probablement représentatif de l'évolution de la production du Lanital en général.

Le succès industriel et commercial temporaire du Lanital a relancé l'intérêt pour le filage d'autres dérivés protéiques<sup>lii</sup>. Les fibres protéiques ont beaucoup de points communs, indépendamment de leur nature chimique et de leur origine naturelle :

- sur le plan de la fabrication, les étapes sont voisines : purification de la matière première (dégraissage), dissolution dans une solution sodique, mûrissement, coagulation en sortie de filière dans un milieu acide.

- sur le plan des propriétés, elles présentent des qualités textiles inférieures à celles de la rayonne et de la laine. Les propriétés décroissent fortement en présence d'humidité. Mais les tissus sont chauds, souples, résistants aux bactéries et aux mites.

Si certaines, sans s'imposer définitivement, sont arrivées à un stade industriel, aucune n'a pu résister à la poussée de plus en plus forte des nouveaux textiles synthétiques, même si les objectifs et les propriétés ne sont pas comparables. Aucune d'ailleurs n'a été développée en France.

La Zéine est préparée par extraction à l'isopropanol des graines de maïs broyées, dégraissées. Le produit est connu de longue date. Il avait été décrit par Bonard et Labbé en 1902-1903<sup>liii</sup> dans les Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences et prénommé maisine. Ces chercheurs avaient déposé des brevets sur son extraction, sur son emploi comme matière première organique et additif pour le celluloïd (BF 320.027, 361.121, 410.973, 430.035). A la même époque, Desvaux l'avait préconisé aussi comme additif en vue de réduire l'inflammabilité du celluloïd (BF 388.097). Aux Etats-Unis, la Virginia Carolina Chemical Corporation en a étudié le filage et mis sur le marché une fibre textile, le Vicara, dont les propriétés seraient supérieures à celles du Lanital (tenue aux alcalis et tenue aux températures élevées). Elle a été employée pour le jersey, les bas, les articles de lingerie, les tissus d'habillement, les couvertures et cloches de chapellerie.

L'Ardéine est une protéine extraite des tourteaux d'arachide déshuilés. Le filage des solutions alcalines a été étudié par les ICI en Angleterre et a permis de fabriquer des fils commercialisés sous la marque Ardil à partir de 1938. Comme le Vicara, l'Ardil est produit en fil continu et en fibres coupées pour emploi en mélange avec coton, laine, fibres synthétiques.

La protéine du soja a été étudiée par la fondation Ford qui a pu obtenir des fibres de 1,5 à 5 deniers<sup>liv</sup>. La première production de fil a commencé en janvier 1942 à Cincinnati (Ohio) par la Drackerite Company. Mais il ne semble pas qu'il y ait eu réellement industrialisation. Au Japon, l'idée a été reprise, en partie, en 1949. Une petite production a été développée, mais les fils étaient de qualité médiocre et leur emploi limité uniquement à la matelasserie et au rembourrage de coussins.

Signalons également qu'au début de siècle, l'utilisation de protéine du sang a donné lieu à de nombreux dépôts de brevets, notamment en Allemagne, et à quelques développements industriels en Allemagne, Tchécoslovaquie, Danemark, mais plutôt pour les applications plastiques<sup>lv</sup>.

### **NOTE : Brèves remarques sur les protéines**

Sans vouloir entrer dans des considérations scientifiques approfondies, il faut ajouter ici un commentaire sur les protéines.

Ces substances d'origine naturelle se divisent en deux grandes catégories : les protéines fibreuses et les protéines globulaires. Dans les deux cas, ce sont des macromolécules constituées par un enchaînement d'acides aminés liés entre eux par la liaison –CO-NH- (liaison peptidique) formant le squelette polypeptidique. Sur ce squelette sont fixées les fonctions chimiques spécifiques à chacun des aminoacides. Dans le cas des protéines fibreuses – par exemple la fibroïne de la soie – les macromolécules s'organisent parallèlement, en structures linéaires ; elles participent à des domaines organisés, cristallins, et inorganisés, amorphes. Ainsi, comme pour la cellulose, il est possible de définir une période de fibre. La kératine de la laine est aussi une protéine fibreuse. Dans le cas des protéines globulaires qui représentent la grande majorité des protéines, le squelette se replie et s'ordonne dans l'espace en une structure stabilisée par les liaisons hydrogène intermoléculaires. C'est celle de la caséine dans son milieu naturel où elle forme les micelles qui stabilisent la dispersion des matières grasses du lait. Sous cette forme colloïdale, elle n'a pas les qualités propres à la fabrication

d'un fil. Mais une particularité des protéines globulaires est de se transformer sous l'influence d'agents physiques ou chimiques : c'est la dénaturation. La précipitation de la caséine et sa mise en solution en milieu alcalin modifient sa configuration : les macromolécules sont développées et le passage en filière, suivi par un étirement, permet d'obtenir un certain ordonnancement et des interactions latérales entre chaînes suffisantes pour obtenir des fibres ayant des propriétés mécaniques satisfaisant à un usage textile.

### Références générales

<i>Clément et Rivière</i>	<i>Matières plastiques, soies artificielle, Baillère, 1924.</i>
<i>Main, Chaplet</i>	<i>Plastiques artificiels, résines synthétiques, Desforges, 1952.</i>
<i>Delorme</i>	<i>Le Commerce des matières plastiques en France Amphora, 1948.</i>
<i>Delorme, Bluma</i>	<i>Les matières plastiques Paris, Les Editions techniques et textiles, 1944</i>
<i>Delorme, Bluma</i>	<i>Toute l'Industrie des matières plastiques</i>
<i>Gabillon</i>	<i>Matières plastiques et soies artificielles, Paris, Armand Colin, 1931</i>
<i>Fritsch</i>	<i>Fabrication des matières plastiques, Desforges Girardot Paris 1928</i>
<i>Fauquet</i>	<i>Histoire de la Rayonne et des Textiles synthétiques, Paris, Armand Colin 1960</i>

i	Barthélémy Rev.Prod.Chim. 227 1928
ii	Enc.Pol.Sci.Tech. 2 695, Barthélémy Rev.Prod.Chim. 227 1928
iii	Fontaine Rev.Mat.Plast. 192 1926
iv	Margival Colles, Mastics, luts, ciment Desforges 1924
v	Meier Caoutchouc et Gutta Percha 12595 1925
vi	Dubois E; Bull.Soc.Naturaliste de l'Ain 39 1906; Histoire d'Oyonnax Rex Universis 1902 (réédition 1990)
vii	Delorme Toute l'Industrie des Matières Plastiques 1938
viii	Fontaine Rev.Mat.Plast. 192 1926
ix	Champetier Histoire des Macromolécules Edition ESPCI 1983
x	Revue des Matières Plastiques 308 1927
xi	Trillat A. Mon.Scientifique 490 1892
xii	Rev.Mat.Plast.3 1928
xiii	Trillat A. Le formaldéhyde et ses applications à la désinfection des locaux contaminés, G.Carré, Paris 1897; Comptes-Rendus 290 (1892),1278 (1892), 724 (1898). Brevets 241.715 et 252.939 sur les générateurs de formaldéhyde
xiv	Trillat A.Titres et Travaux scientifiques de A.Trillat de 1888 à 1921, Imprimerie Barnéoud
xv	Beltzer Mon.Scient. 157 1899, Siegfeld Zeits.Angw.Chem. 1816 1904
xvi	Barthélémy Rev.Prod.Chim.227 1928
xvii	Meier Caoutchouc et Gutta Percha 12595 1925
xviii	Coulon Revue de Chimie Industrielle 7 1905, A.T Kunststoffe 225 1912, Wernicke Kunststoffe 181 1912, Stich Kunststoffe 158 1915, Main W.K. et Chaplet A. Revue Générale des Sciences 102 1912
xix	Fontaine Rev.Mat.Plast. 92 1926
xx	Wernicke Kunststoffe 181 1912
xxi	Chaplet Rev.Chim.Indust. 63 1912
xxii	Meier Caoutchouc et Gutta Percha 12595 1925
xxiii	Rev.Mat.Plast.203 1920; 192 1926; Rev.Prod.Chim.227 1928
xxiv	Barthélémy Rev.Prod.Chim.227 1928
xxv	Rev.Prod.Chim.59 103, 227 1928; Rev.Mat.Plast. 192 1926, 318 1925, 203 1920
xxvi	Houdet Rev.Chim.Ind. 59 1903; Rev.Mat.Plast.février 1932 et suite; Rev.Mat.Plast. 69 1933
xxvii	Rev.Mat.Plast.318 1925
xxviii	Fontaine Rev.Mat.Plast. 92 1926
xxix	DruRay Rev.Mat.Plast. 69 1938
xxx	Rev.Mat.Plast. 30 1938
xxxi	Rev.Mat.Plast. 30 1938
xxxii	Fontaine Rev.Mat.Plast. 92 1926

- 
- xxxiii Rev.Mat.Plast. J.R. 318 1925; Brother Ind.Eng.Chem 31 1940  
xxxiv Rev.Mat.Plast. 94 1929  
xxxv Fontaine Rev.Mat.Plast. 92 1926  
xxxvi Fontaine Rev.Mat.Plast. 92 1926, mars 1938, Chimie et Industrie 560 1918; 403 1925 (Dix ans d'efforts)  
xxxvii Petitcollin Une entente avec l'Oyonnaxienne pour le développement d'Oyonnax Imprimerie Reine 1928; ATP CNRS 1979 Puel,  
Saglio, Oyonnax: formation du capital industriel  
xxxviii Bollé Louis Ma gestion de 20 années à l'Oyonnaxienne 1929  
xxxix Historique de la Fondation et du développement de l'Oyonnaxienne. Assemblée Générale du 26 mars 1925  
xl Rev.Mat.Plast. 451 1928  
xli A.Hutin Rev.Mat.Plast 6 1925  
xlii Archives Nationales Série AQ 56 AS1 Groupement des producteurs de matières plastiques et de résines synthétiques, note du 16  
mars 1941 et monographie de 1944  
xliii Archives Saint Gobain, Delorme, Bluma, Etude pour Saint Gobain janvier 1943  
xliv MillarJ.Soc.Chim.Ind 16 1899, Millar C.E J.Soc.Chem.Ind 326 1900; Mon.Sci.631 1900  
xlv Rolland Rev.Chim.Ind. 811 1936  
xlvi Ferretti Ind.Text 446 1937, Deglun Rusta Rayonne 421 1938, 105 1939, Bellecour L'Industrie Textile 367 1938, Péraldi Rusta  
Rayonne 215 1939, Defalque L'Industrie Textile 186 1939;Atwood F.C. Ind.Eng.Chem. 1547 1940  
xlvii Ferretti Ind.Text 446 1937  
xlviii Rolland Rev.Chim.Ind. 811 1936  
xlix Fauquet Histoire de la Rayonne et des Fibres Synthétiques Armand Colin  
l Péraldi Rusta Rayonne 215 1939  
li Archives Crédit Lyonnais DEEF 49856-1, Rev.Mat.Plast. 249 1939  
lii Orsini L'Industrie Textile 87 1954, Atwood F.C. Ind. Eng.Chem.1547 1940  
liii Bonnard et Labbé C.R.(136) 745, Mon.Sc. 136 (1920)  
liv Ind.Eng.Chem. 1549 1940  
lv Gabillon Matières plastiques et soies artificielle Armand Colin 1931, Rev.Mat.Plast 303 1926; 1930