

LES PROBLEMES du CELLULOÏD : 1- LE CAMPHRE .....	1
<b>La culture du camphrier</b> .....	3
<b>Le camphre synthétique</b> .....	3
<b>Les substituts du camphre</b> .....	6

## LES PROBLEMES du CELLULOÏD : 1- LE CAMPHRE

Les nitrocelluloses du type coton-poudre ou coton-collodion sont des substances rigides, cassantes, de propriétés mécaniques médiocres, qui se décomposent avant de fondre et qui, pures, sans additifs, ne se prêtent à aucun usage comme matière plastique. Il faut leur adjoindre une substance organique qui abaisse la température de travail du produit à un niveau compatible avec la stabilité thermique et lui confère de bonnes propriétés tant de mise en œuvre que d'usage. C'est le rôle du camphre.

A l'époque de Parkes, Spill, Hyatt, les chercheurs n'avaient pas à leur disposition sur les étagères de leur laboratoire un nombre important de substances *a priori* utilisables. Pour l'essentiel, c'étaient des produits naturels, des substances faisant partie de la pharmacopée et les quelques produits chimiques d'usage courant à l'époque, en nombre d'ailleurs limité. La chance a voulu que, dans ce choix très restreint, se trouve la substance la plus adaptée pour plastifier de la nitrocellulose et lui apporter les qualités pratiques d'une matière plastique commerciale : le camphre.

Le camphre est un plastifiant interne. Il s'insère entre les chaînes macromoléculaires de la nitrocellulose dont il supprime les interactions latérales de chaîne à chaîne ; du même coup, en facilitant la mobilité des chaînes, il apporte au matériau de nouvelles propriétés thermomécaniques qui le rendent apte à la fabrication et au façonnage d'objet d'usage. Aussi, la proportion de camphre dans le cellulöid n'est-elle pas une constante. On admet généralement que, pour une qualité moyenne, il faut environ deux parties de nitrocellulose pour une de camphre. En fait, la plage de composition peut varier entre 20 et 50% suivant les propriétés désirées. Le choix est fait en fonction des propriétés recherchées (dureté, allongement) et de la qualité souhaitée. Il est admis que la qualité croît avec la quantité de nitrocellulose. Mais il est rare que des taux très élevés soient employés en raison du prix du camphre. A titre d'exemple, pour faire les produits suivants, on utilise, à la préparation, comme compositions :

Celluloïd transparent :	nitrocellulose/camphre/alcool	90/50/45
Écailline :	" "	" 85/35/48

L'usage du camphre était principalement médical. Ses vertus sont nombreuses : antispasmodique, stimulant cardiaque, il est apprécié aussi pour son action sur le système nerveux, pour guérir les fièvres continues et intermittentes, voire comme agent de prévention général. Elles sont reconnues depuis longtemps par les pharmacopées orientales et moyen-orientales<sup>1</sup>. C'est un produit naturel solide à température ambiante. Il fond à 176,9°C et se vaporise dès 209°C. Il se sublime à température ordinaire. Sur le plan chimique, c'est une cétone de la série terpénique de formule brute  $C_{10}H_{16}O$ .

Le camphre provient du camphrier, arbre de la famille des laurinéés (*laurus camphorica*). C'est un arbre rustique que l'on trouve en Chine et au Japon, un peu également en Malaisie. Il n'est pas exigeant sur la qualité des sols et sur l'altitude, sous réserve d'un climat subtropical. Son extraction est également rustique et barbare. Il faut abattre les arbres, les débiter en morceaux qui sont soumis à un entraînement à la vapeur. L'extraction est effectuée sur place par les bûcherons. Böckman<sup>ii</sup> décrit deux techniques utilisées. La première est des plus sommaires : le bois de camphrier, découpé en morceaux, est déposé dans une marmite en fer pleine d'eau et munie d'un couvercle en argile contenant de la paille de riz ; on fait bouillir l'eau ; les parties volatiles, camphre et huile, sont entraînées par la vapeur et se déposent sur la paille ; le camphre est récupéré par séparation de la paille d'abord, puis, par égouttage, de l'huile riche en safrol, eugénol, linalol... La seconde est plus élaborée : sur le site de la

coupe forestière, les bûcherons édifient une petite construction temporaire adossée à une butte de terre; elle comprend à sa base un secteur foyer, puis un secteur bouilloire surmontée d'une sole où le bois est déposé ; les vapeurs traversent l'espace où se trouve le bois et sont dirigées vers une recette latérale reposant horizontalement sur la butte de terre ; c'est là que se condensent et se déposent le camphre et les huiles qui l'accompagnent ; le camphre, séparé de ces huiles par simple compression à la presse hydraulique, doit être raffiné ; il est chauffé avec du noir de charbon, de la chaux et de la limaille de fer, puis sublimé (éventuellement recristallisé dans le benzol)<sup>1</sup>. Cette opération est effectuée au Japon ou en Europe (Angleterre, Hollande, Allemagne)<sup>iii</sup>.

En ce début de l'histoire du celluloïd, le Japon et la Chine sont les deux producteurs de camphre. Le centre de production le plus important est l'île de Formose où le camphrier croit abondamment à l'état sauvage. Formose appartient à la Chine. Mais en avril 1895, par le traité de Shinoseki, elle devient colonie japonaise, exploitée comme telle – une colonie où subsistent des foyers endémiques de rébellion. Une résistance chronique des aborigènes dans les zones intérieures de l'île se traduit parfois par des révoltes et des massacres et crée une situation qui rend parfois la collecte problématique. En 1910<sup>iv</sup>, les productions respectives de la Chine, du Japon, de Formose sont de 500, 700, 2.500 tonnes. Elles sont, à 80%, destinées à la fabrication du celluloïd. C'est dire que le Japon avec Formose domine le marché, contrôle la production et la vente du camphre au niveau mondial et, indirectement, l'industrie mondiale du celluloïd, d'autant plus que le marché chinois est inorganisé et fournit des produits de mauvaise qualité<sup>2</sup>.

Par la loi du 17 juin 1903, le gouvernement japonais décide que le camphre est un monopole d'Etat qui concerne tout l'Empire, y compris sa colonie formosane. Le producteur local est tenu de livrer sa production à l'administration du monopole. Le gouvernement japonais est maître des prix. Ceux-ci évoluent continuellement à la hausse, jusque vers 1907-1908. Il y a, bien sûr, des raisons objectives : inondations, guerre russo-japonaise de 1904-1905, difficultés croissantes posées par l'exploitation forestière à Formose, car, après la destruction des forêts les plus faciles d'accès, situées près des côtes, il faut maintenant pénétrer dans les zones intérieures, les plus éloignées, les plus sauvages... où vivent les aborigènes. Mais il s'agit incontestablement d'une arme économique, d'autant plus que le Japon, s'équipant pour produire lui-même du celluloïd, cherche à protéger sa propre industrie<sup>3</sup>.

Le *Bulletin syndical des fabricants de Peignes d'Oyonnax* du 15 avril 1909 récapitule l'évolution du prix du camphre, en yens, par "kin" de 60 kilogrammes environ<sup>4</sup>, pour la période 1868-1908 :

1868	16 yens	1893	41 yens	1906	136 yens
1873	13	1898	50	1907	164
1878	15	1903	88	1908/1	115
1883	17	1904	100	1908/6	130
1888	17	1905	114		

<sup>1</sup> Masselon distingue trois qualités de camphre : le camphre blanc, le camphre gris venant du Japon et le camphre de Chine d'aspect "*sale et huileux*". Le camphre blanc est destiné aux celluloïds blanc et ivoire, le camphre gris aux autres matières et le camphre de Chine pour le deuxième choix. A la Société Générale pour la Fabrication des Matières Plastiques, on utilise trois qualités, deux sont importées ("brut" et "nettoyé"), la troisième provient de la récupération des déchets.

<sup>2</sup> Les conditions d'extraction s'amélioreront par la suite et la place de la Chine deviendra plus importante dans les années 1920, sans toutefois rivaliser avec le Japon.

<sup>3</sup> A part une petite fabrication ayant débuté en 1889, le Japon ne s'engage réellement dans la fabrication du celluloïd qu'à partir de 1908, date à laquelle sont construites deux usines, l'une à Aboski près de Kobé par la Nippon Celluloïd and Artificial Silk Company, l'autre à Sakaï, près d'Osaka par la Sakaï Cellulose Company (Caoutchouc et Gutta Percha 10671 1920, Ind.Eng.Chem. 5 38 1913)

<sup>4</sup> Toussaint (Rev.Chim.Ind. 41 1925) indique les prix français, sans référence particulière, entre 1898 (3,1 F/kg) et 1908 (5,00 F/kg), avec un prix maximum de 13,15 F en 1906. Sachs et Byron (Ind.Eng.Chem 893 192180) ont collecté les prix du camphre raffiné aux Etats-unis entre 1878 et 1921, on observe deux pics sur la courbe, l'un en 1907 (environ 110 cents/livre), l'autre en 1920 (environ 320 cents/livre)

Le représentant du monopole en Europe est à Londres. C'est un certain M. Samuel qui apparemment fait la pluie et le beau temps, livre ou rationne et pratique le chantage. "*Le concessionnaire est le maître absolu sur le marché*". Ne fait-il pas savoir à ses clients durant la guerre avec la Russie que "*le gouvernement japonais serait sensible à une souscription pour les blessés de son armée*". Et, si les prix chutent à partir de 1908, c'est parce que la crise économique frappe le marché du celluloïd et que, partant, les ventes baissent.

L'industrie du celluloïd est donc sous la dépendance d'un pouvoir arbitraire : elle ne peut rester indifférente à cette situation. La réponse internationale va s'exprimer à plusieurs niveaux :

- favoriser la culture du camphrier dans d'autres pays tropicaux,
- créer une industrie du camphre synthétique,
- remplacer le camphre par des produits organiques de synthèse.

### ***La culture du camphrier***

Le camphrier est capable de s'adapter dans toutes les zones de climat subtropical. Des plantations sont créées en Egypte, à Madagascar, au Tonkin, à Ceylan, au Brésil. Mais la croissance de ces espèces est très lente. Il faut attendre au moins cinquante ans pour en entreprendre l'exploitation (les camphriers de Formose sont centenaires). Il s'agit donc d'une solution à long terme.

### ***Le camphre synthétique***<sup>5</sup>

En ce début du 19<sup>e</sup> siècle, la constitution du camphre vient seulement d'être précisée par l'Allemand Bredt (1893). La synthèse avait déjà fait l'objet de recherches académiques relativement récentes. Les premiers travaux de synthèse appartiennent à Berthelot qui, en 1858, partant du chlorure de bornyle facilement accessible par fixation à sec d'acide chlorhydrique sur les pinènes, prépare le camphène par déhydrochloruration avec la potasse alcoolique, puis le camphre par oxydation du camphène sur noir de platine. Le rendement est faible, les produits secondaires sont nombreux. L'étude de ces réactions est reprise par Riban et fait l'objet de publications en 1875. Riban saponifie le chlorure de bornyle par un stéarate alcalin, puis oxyde le camphène par les sels chromiques. Dix ans plus tard, deux pharmaciens, Bouchardat et Lafond, expérimentent des voies totalement différentes : ils constatent que les acides se fixent sur le camphène, mais aussi sur les pinènes de l'essence de térébenthine pour donner un ester de l'alcool bornylique ; à partir de l'ester, il est facile de passer à l'alcool (bornéol, isobornéol) par saponification, puis à la cétone par oxydation ou réduction, comme l'a déjà montré Pelouze en 1840.

C'est dans ce contexte scientifique que se manifestent l'intérêt et la nécessité d'entreprendre une production industrielle de camphre artificiel et donc de choisir une voie de synthèse. Tout le monde est d'accord pour la base chimique de départ, les pinènes, c'est-à-dire en fait l'essence de térébenthine extraite de la gemme des résineux (dont la France est un gros producteur avec la forêt des Landes), contenant 90 % du mélange d-pinène, d-nopinène. Quelles voies ont-elles été expérimentées, en France ? Laquelle faut-il privilégier ? Les procédés décrits peuvent être classés selon les trois processus de synthèse suivants :

- 1- Pinène → chlorure de bornyle → camphène  
     Voie 11 : camphène..... → camphre  
     Voie 12 : camphène → Ester bornylique → bornéol..... → camphre
- 2- Pinène → chlorure de bornyle ... → Ester bornylique → bornéol ..... → camphre
- 3- Pinène → Ester bornylique .... → bornéol..... → camphre
- 4- Pinène..... → camphre

On trouvera en annexe à ce chapitre trois tableaux :

- Le Tableau A (Annexe 1) rappelle des travaux universitaires sur le sujet, antérieurs à 1900 ;

<sup>5</sup> Notons que le camphre synthétique est identique au camphre naturel, à la seule différence de l'activité optique. Le camphre naturel est soit dextrogyre, soit lévogyre, le camphre synthétique est optiquement inactif.

- Le Tableau B (Annexe 2) indique les étapes chimiques ayant fait l'objet de dépôts de brevets, indiqués ici uniquement par leurs numéros ;
- Le Tableau C (Annexe 3) liste les brevets ci-dessus avec leurs références.

Pratiquement, toutes les tentatives d'industrialisation faites en France entre 1905 et 1935 ont emprunté l'une ou l'autre des trois premières voies et surtout celles qui ont en commun le passage de l'ester bornylique au camphre.

Cette liste de brevets ne rend évidemment pas compte des nombreux brevets déposés par des sociétés étrangères pour des procédés, exploités ou non, qui reflètent l'importance de l'activité de recherche : Von Heyden, Société du Dr Schmitz, Société pour l'Industrie Chimique à Bâle, Le Roy, Clayton, etc., et surtout la Société allemande Schering. Celle-ci a étudié toutes les voies 1 (11,12) à 3.

Les brevets revendiquant des procédés industriels apparaissent en France à partir de 1890 et surtout de 1900. A la même époque, aux Etats-Unis, la société Ampère Chemical Company démarre une fabrication industrielle. Elle utilise à Niagara Falls la voie Bouchardat (voie 3) sur la base d'un procédé allemand (Thurlow). Le procédé, peu sélectif, et le faible rendement (25%) pénalisent gravement la rentabilité. La fabrication ne dure que quelques années<sup>v</sup>.

Au début des années 1900, la Fabrique de Produits Chimiques de Laire, à Calais, synthétise déjà du camphre selon un procédé qui, à l'époque, n'est pas révélé. Mais son prix de vente est très élevé (8,5 F) et les capacités de production de cette petite entreprise sont faibles. C'est à cette époque que se constituent deux sociétés consacrées exclusivement à la production de camphre : la Compagnie Française du Camphre, dite Camphre Français, et la Société Le Camphre. La première, société anonyme cotée en bourse, exploite les brevets de Verney, Urbain et Feige (voie 3). Une cellule pilote est montée à Gentilly où la société produit de 25 à 30 kg/jour durant plusieurs années, puis disparaît<sup>vi</sup>.

La société Le Camphre est fondée le 12 janvier 1907 avec un capital important de 7.100.000 F dont une bonne partie sert à rémunérer les apports de brevets. La société est fondée avec l'Oyonnithé qui apporte les brevets Dubosc (ancien chimiste aux Etablissements Malètra, président du Comité de chimie de la Société Industrielle de Rouen) dont elle avait acquis les droits (voie 2) et une partie des droits des brevets Behal (voie2)<sup>6</sup> et de la Fabrique Bâloise de Produits Chimiques qui possède et apporte une série de brevets résultant de ses propres travaux (voie 2), ainsi que des droits (mondiaux, sauf Angleterre et Etats-Unis) sur le procédé Behal. Charles Bernadac, de l'Oyonnithé, est au conseil d'administration à côté de Bassler pour la Bâloise. On choisit de construire deux usines, l'une à Bonnières, l'autre à Petit-Quevilly sur un terrain loué à la société Malètra, sans compter "une usinette" à Petit-Quevilly pour "faire des essais industriels sur le matériel commandé"<sup>vii</sup>.

La société dispose des trois procédés (Dubosc, Behal, Bâloise) qui sont successivement étudiés. Fin octobre 1908, on déclare que "rien ne s'oppose à la mise en marche de l'usine". Mais, à la fin de l'année, il n'aura été produit que 2.400 kg de camphre de synthèse. Les mois suivants, la situation ne s'améliore pas. On n'en connaît pas les causes précises. Certains reprochent à l'Oyonnithé d'avoir vendu cher (près de 2 millions de francs), un procédé qui n'était pas au point. En bref, ces procédés ne donnent pas satisfaction : "Notre société fabrique du camphre, certes, mais à quel prix !"<sup>viii</sup> Entre temps, le prix du camphre était passé, selon les dires d'un actionnaire, de 8-10 F/Kg à 3,5 F/Kg. Querelles au sein du conseil d'administration, puis règlement judiciaire sur fond de procès. La société est mise en liquidation en 1912<sup>7</sup>.

<sup>6</sup> Auguste Behal est un membre éminent de l'Université. Professeur à la faculté de pharmacie de Paris, lauréat de l'Institut, membre de l'Académie de Médecine

<sup>7</sup> L'affaire de la Société Le Camphre apparaît comme une duperie financière et technique. La Société l'Oyonnithé nantie des brevets Dubosc est informée par un certain Fribourg ingénieur-conseil à Paris, en relation avec la Société Bâloise que celle-ci envisage de fabriquer, en France, du camphre, selon le procédé Behal. Des contacts ont lieu. Une société est créée. L'objet de la société est large : il porte sur l'obtention, l'acquisition, l'exploitation, la vente de tous brevets concernant les industries chimiques. Le capital social est de 7.100.00 F. Il n'y a pas à

Il est vrai que, par malchance, si l'on peut dire, les prix du marché restent stables depuis 1907, à un niveau bas, comparés à ceux du début du siècle. De 1908 à 1916, ils changent peu ; les projets industriels de fabrication de camphre synthétique, dont la rentabilité a été calculée sur un prix de vente plus élevé, s'effondrent et les recherches cessent. Le Japon n'a-t-il pas déclaré que le prix du camphre pourrait descendre à 1,5 F le kilogramme ! Ce que certains traduisent en jugeant "*qu'il n'y a plus de soucis à se faire*"<sup>xix</sup>. Les faits démentent cet optimisme. Le Japon reprend, en effet, petit à petit sa politique de prix élevés : l'ascension recommence pour atteindre des sommets extraordinaires en 1920<sup>x</sup>. Car le dumping des années 1910 se révèle coûteux pour le Japon. La collecte exagérée dans le cadre d'une organisation défectueuse de l'abattage a provoqué un appauvrissement des forêts formosanes : "*on estime que ce qui reste d'arbres dans la région inexplorée pourra fournir 1500 à 2000 tonnes de camphre pendant une dizaine d'années. Après quoi Formose sera complètement épuisée.*"<sup>xi</sup>

Les mêmes faits conduisant aux mêmes effets, les industriels français remettent sur le chantier l'idée d'une fabrication industrielle du camphre, mais, cette fois, à l'instigation du Syndicat des Fabricants de Celluloïd. Le projet apparaît fin 1918. Il est prévu que le Syndicat s'associe avec MM. Darrasse et Roques, raffineurs de camphre, pour développer un procédé empruntant la voie Bouchardat (voie 3), procédé qui fait l'objet d'un dépôt de brevet en 1918 dans le cadre d'une société d'étude au capital de 300.000 francs, composée de huit membres, les sept principales sociétés de celluloïd et MM. Darasse et Roques, "*chacun d'eux entrant dans la société pour 40.000 francs*". On subventionne la création d'un laboratoire à Saint-Ouen sous la direction de Roques.

Mais le syndicat se heurte, semble-t-il, à un brevet que la Société Alsacienne de Produits Chimiques (S.A.P.C.) entend exploiter. Il doit composer avec elle. Une association s'ensuit aux conditions suivantes : apport à la S.A.P.C. des résultats obtenus par le syndicat, obligation pour les fabricants de celluloïd de prendre un tonnage déterminé de camphre lorsque l'usine pourra produire lesdits tonnages, souscription par le syndicat ou en sa faveur d'actions S.A.P.C. et blocage de ces actions durant deux à trois ans<sup>xii</sup>. Le syndicat est dissous. Le procédé de la Société Alsacienne de Produits Chimiques lui a été apporté par la Fabrique de Produits Chimiques de Thann et Mulhouse moyennant 200.000 francs et 2% du chiffre d'affaires sur quinze ans (inventeurs Haller et Freyss), (voie Bouchardat, l'ester est préparé par action de l'acide tétrachlorophthalique sur le pinène)<sup>xiii</sup>. Une usine est montée à Vaugouin, près de La Rochelle. En 1929, on apprend par la *Revue des Matières Plastiques* que l'usine de Vaugouin est opérationnelle, avec toutefois un procédé différent de celui prévu à l'origine : l'acide tétrachlorophthalique est remplacé par le système acide acétique/acide borique, procédé allemand Schmidt<sup>xiiii</sup>.

---

proprement parler, de souscription publique. Les administrateurs avaient pris ferme la totalité des titres, mais ils revendent ceux-ci, avant même qu'ils soient créés, avec des primes qui atteignent parfois 120%. Sur ce capital plus de 4.169.000 F a été consacré à l'acquisition des brevets, partagés entre l'Oyonnithe, la Société Bâloise et les intermédiaires.

Le conseil d'administration est constitué de représentants de l'Oyonnithe, dont Charles Bernadac, Oudiette, également administrateur de la Société des Plaques, Pellicules et Papier Photographiques Jougla, et de représentants de la Société Bâloise, Basler et Bischler. La direction technique est assurée par Dubosc, Fribourg, Bischler.

Un an plus tard, les affaires financières étant conclues et les premières difficultés apparaissant, Bischler se retire du comité de Direction.

Sur le plan technique, 14 mois après la constitution de la société, les opérations de "l'usinette" donnent toujours de mauvais résultats, l'usine de Petit-Quevilly est en cours de montage, mais le matériel prévu et commandé n'apparaît plus adapté voire inutilisable, l'usine de Bonnières est mise en attente en raison des mauvais résultats de Petit-Quevilly. Dès cette époque, on parle "*d'organisation peu sérieuse tant au point de vue administratif que technique*", de "*brevets incomplets, inexploitable dans leur état actuel*", de calculs "*pas très sérieux*", d'une "*organisation particulièrement vicieuse qui ne fait pas honneur aux prétendus hommes d'affaire qui en portent la responsabilité*", et, sans en prononcer le terme, on évoque une arnaque lorsque l'on compare la valeur réelle de l'actif (1.500.000 F) à celle portée au bilan (6.627.000 F) dont 4.320.000 F pour les brevets estimés à 100.000 F. (Archives du Crédit Lyonnais)

L'affaire est un échec. Certes l'usine produit du camphre, "*mais on ne put atteindre ni la quantité, ni la qualité prévue au contrat*"<sup>xiv</sup>. La fabrication est arrêtée quelque temps plus tard. Il est vrai qu'après 1930, les données économiques ont encore évolué : le celluloïd amorce son déclin, le monde est frappé par la crise économique ... et le prix du camphre naturel baisse à nouveau (de 50% entre 1925 et 1932). En 1934, une seule société française fabrique le camphre de synthèse, la fabrique des Produits de Chimie Organique de Laire, à Calais, qui probablement fonctionne par campagne<sup>8</sup>, sous licence de la société allemande Schering (procédé Schering-Kahlbaum).

Mais en 1932, à l'instigation de la Défense Nationale qui souhaite que la France dispose d'une industrie nationale du camphre (utilisé dans la fabrication de certaines poudres de guerre) est fondée une nouvelle société, Le Camphre Français, qui s'installe, en location, dans les locaux de la S.A.P.C. de Vauguoin-La Rochelle pour reprendre et améliorer l'exploitation du procédé Schmidt. La capacité de production est de 30 tonnes/mois<sup>9</sup>. Cette tentative est vaine. En novembre 1939, les bâtiments de la S.A.P.C. sont repris par Thann et Mulhouse pour y implanter certaines fabrications du site de Thann (Haut-Rhin) qu'une éventuelle invasion allemande pourrait menacer.

En 1941, le Groupement des Producteurs de Matières Plastiques évalue les capacités de production nationale à trente tonnes/mois environ<sup>xv</sup>. En 1948, Delorme signale que le camphre n'est plus fabriqué que par deux petites sociétés de fabrication de produits organiques : la Société des Produits Chimiques du Dauphin à Bourgoin (Isère) et la société Chrisa à Fontaines-sur-Saône (Rhône)<sup>xvi</sup>. A l'étranger, le cercle des producteurs de camphre synthétique va en se rétrécissant singulièrement et en se concentrant dans les mains de quelques puissantes sociétés chimiques. Dans les années 30, on cite Montecatini, Du Pont de Nemours, I.G.Farben, Schering.

Avec le déclin du celluloïd, les besoins en camphre qui perd son débouché le plus important baissent considérablement.

### *Les substituts du camphre*

À défaut de camphre, peut-on trouver des substances chimiques aussi efficaces, plus accessibles, plus économiques et, de plus, susceptibles de réduire le défaut majeur de la nitrocellulose auquel le camphre ne pallie pas, au contraire : l'inflammabilité. Dès 1882, des brevets sont déposés dans ce sens aux Etats-Unis, en particulier par Stevens, Schuppaus<sup>xvii</sup>. Dans les pays européens, c'est surtout à partir de 1896 que les dépôts de brevets deviennent significatifs. Le Tableau D de l'Annexe 4 rassemble les brevets déposés en France sur la question. Ils sont nombreux et témoignent de l'intérêt porté au sujet, mais peu correspondent à des systèmes réalistes réellement utilisables, non entachés eux-mêmes de défauts majeurs.

Les produits de substitution proposés dans les brevets sont nombreux. En gros, on peut les classer en trois catégories :

- des produits terpéniques : dérivés des pinènes, camphène, éther de bornyle, dont la structure et voisine de celle du camphre. Ce sont souvent des intermédiaires de la filière de synthèse du camphre, préconisés par les promoteurs de cette filière (Dubosc, Behal) ou d'autres produits extraits ou dérivés de la gomme de pin (acides terpéniques).
- des produits aromatiques lourds hydrocarbonés (naphtalène) ou porteurs de diverses fonctions : esters, acides carboxyliques, acides sulfoniques, amines. On rencontre exceptionnellement quelques cas de composés aliphatiques.

<sup>8</sup>La production des Etablissements de Laire n'est pas permanente ; elle est mise en veilleuse en fonction des conditions économiques (capacité 120 tonnes/an). Ainsi en 1928, la production est dans une période d'arrêt (Rev.Chim.Ind. 334 1935)

<sup>9</sup> La consommation française de camphre en 1934 est estimée à environ 800 tonnes/ans (industries du celluloïd : 66%, industrie pharmaceutique : 12%, industries diverses : 12%, poudres : 10%) (Bull.Inst.du Pin 104 1934). Delorme estime la production (ou la capacité de production ?) à 2500 kg/jour (Le Commerce des Matières Plastiques en France, Edition Amphora 1948)

- des associations avec d'autres polymères : caséine, gélatine, dextrine, etc. Celles-ci visent aussi à résoudre le problème de l'inflammabilité du cellulöid (Voir le chapitre correspondant).

Les brevets déposés en France sur les substances organiques (hors mélanges) sont le fait principalement d'étrangers et de sociétés étrangères (BASF, Du Pont, Griesheim Elektron). Notons que plusieurs de ces brevets entendent apporter en même temps une réponse au problème de l'inflammabilité, avec des composés halogénés ou phosphorés. Quelques-uns sont déposés par des résidents français, généralement sous le nom de l'inventeur et sans mention de raison sociale. Il n'est pas évident de savoir s'il y a un lien entre les Gillet, Franquet, Assadas, Breteau-Lerou, Frédérick et les sociétés de cellulöid.

La statistique des dépôts de brevets sur les substituts du camphre met en évidence le fait que le nombre d'entre eux passe par un maximum en 1906. C'est aussi l'époque (plus exactement la première époque) où le camphre atteint son prix de vente le plus élevé. Ensuite, il baisse rapidement : il n'est plus significatif après 1913.

Certains produits chimiques présentant un compromis de propriétés assez satisfaisant sont utilisables comme substituts ou compléments du camphre, sachant que "*des prix de camphre bas et une fourniture garantie peuvent fortement réduire l'envie d'employer ces substituts*". Ce sont, pour les principaux :

- le Mannol (Ethylacétanilide)  
 $C_6H_5N(-COCH_3, -C_2H_5)$   
Fabriqué en Allemagne par la Chemische Fabrik vormals Weiler ter Meer,
- le Celludol ou métacelludol (paratoluène sulfonamide)  
 $CH_3-C_6H_4-SO_2NH_2$   
Fabriqué par la Société Chimique des Usines du Rhône, ainsi que :
- l'Elastol  
 $CH_3-C_6H_4-SO_2NH-C_2H_5$
- l'acétanilide  
 $C_6H_5N-COCH_3$

Plus tard, apparaissent sur le marché les phosphates triphényliques et tricrésyliques qui présentent des avantages certains – inflammabilité plus faible, absence d'odeur, bonne stabilité chimique –, mais nécessitent un travail sur cylindre plus long<sup>xviii</sup>. Aux Etats-Unis, ils ont rapidement beaucoup de succès, car ils présentent l'avantage de pouvoir être incorporés à la nitrocellulose humide sans apport d'alcool ; ils sont insolubles dans l'eau qu'ils déplacent en plastifiant la nitrocellulose. Pratiquement, quels produits emploient les sociétés de cellulöid ? Elles formulent probablement leurs systèmes plastifiants de façon à optimiser le couple coût-propriétés. Les compositions sont conservées secrètes. On sait cependant que, dans les années 30, à l'Oyonnithé, les additifs utilisés étaient les esters phosphoriques, la triacétine, le phtalate de butyle. Les formules uniquement à base de camphre étaient réservées aux produits à fort allongement, en particulier ceux destinés au soufflage<sup>xix</sup>.

Les produits précités sont rarement utilisés seuls, mais en mélanges, généralement avec une proportion majoritaire de camphre, sinon le point de ramollissement serait exagérément abaissé. Quelles que soient les solutions adoptées, le camphre, de l'avis de nombreux auteurs, reste l'additif sans égal. "*Le meilleur cellulöid possible est constitué par de la nitrocellulose, du camphre, de l'alcool, sans rien d'autre. Les substituts du camphre, remplaçant totalement ou partiellement celui-ci, donnent des matières nettement inférieures.*"<sup>xx</sup> Ou encore : "*Le cellulöid nitrocellulose-camphre a, il faut le reconnaître, des propriétés assez extraordinaires, et ce serait là une matière plastique idéale si elle n'était pas aussi inflammable. Il semble que l'art humain ait surpassé la nature dans cette voie. Aucune des innombrables matières plastiques colloïdales produites par le règne animal ou le règne végétal ne possède à la fois les qualités de dureté, de souplesse, de résistance, d'élasticité et d'imperméabilité, du cellulöid. L'écailline fabriquée par l'usine de cellulöid a des propriétés dynamiques de résistance bien supérieures à celles de l'écaille que la tortue fabrique dans un but de défense.*"<sup>xxi</sup>

Quoi qu'il en soit, avec ces additifs moins chers, dont l'approvisionnement est garanti, la profession dispose d'un moyen de gérer ses formulations pour répondre au moindre coût aux propriétés demandées par le client.

- 
- i Cobtentz Journ.Soc.Chem.Soc. 26 382 1907  
ii Bockman Le Celluloïd Dunod et Pinat 1906  
iii Drobbeg Journ.Soc.Chem.Soc. 26 381 1907; Toussaint Rev.Chim.Ind. 41 1925 ; Clément, Rivière  
Matières Plastiques, Soies Artificielles J.Baillères et fils 1924;  
iv Toussaint op.cit.  
v Toussaint op.cit. 41 1925, Rusby J.Soc.Chem.Ind. 26 380 1907  
vi Meyer Bull.Soc.Chim.35 1 1924  
vii Archives du Monde du Travail Roubaix P51 Société Le Camphre; Archives du Crédit Lyonnais  
viii Archives du Monde du Travail Roubaix P51 Société Le Camphre; Archives du Crédit Lyonnais  
ix Masselon Le Celluloïd Cillar 1910  
x Sachs, Byron Ind.Eng.Chem 893 1921  
xi Caoutchouc et Gutta Percha 10209 1920  
xii Drouot, Rohmer, Stoskopf La Fabrique de Produit Chimiques Thann et Mulhouse La Nuée Bleu;  
Anonyme Caoutchouc et Gutta Percha 10772 1921  
xiii Toussaint op.cit.; Brus G. Bull.Inst.du Pin 105 1934; Rivaille Rev.Chim.Ind.334 1935; Cathelain  
Rev.Gén.des Sciences 681 1934  
xiv Archives de l'Ain. Série U. Tribunal de Nantua, jugement Louis Bollé 1932  
xv Archives de l'Ain. Série U. Tribunal de Nantua, jugement Louis Bollé 1932  
xvi Delorme Le Commerce des Matières Plastiques en France Amphora 1948; Masselon op.cit.  
xvii Sachs, Byron Ind.Eng.Chem 893 1921  
xviii Sachs, Byron op.cit.  
xix Entretien avec Monsieur Motte  
xx Anonyme Rev.Mat.Plast. 384 1933  
xxi Clément, Rivière Matières Plastiques, Soies Artificielles J.Baillères et fils 1924