

<b>L'engagement vers la filière acétique</b> .....	1
<b>Les débuts de l'acétate de cellulose à la S.C.U.R.</b> .....	2
<b>La fabrication de l'acétate de cellulose</b> .....	4
<b>L'équipement industriel : les appareils d'acétylation.</b> (Voir schéma et brevets) .....	8
<b>La production</b> .....	10
<b>La situation française</b> .....	10
<i>Bibliographie : articles et ouvrages généraux.</i> .....	11
Document : Brevet du procédé cylindre tournant .....	12

## *L'engagement vers la filière acétique*

La S.C.U.R., fondée en 1895, résultait de la transformation en société anonyme de la maison Gilliard, Monnet et Cartier. Cette dernière apporte à la nouvelle structure son patrimoine représenté, sur le plan industriel, par une usine sise à La Plaine, en Suisse, au bord du Rhône, à proximité de Genève, fonctionnant depuis 1868, et une seconde, à Saint-Fons, près de Lyon, également au bord du Rhône, acquise plus récemment, en 1883. Au fil des années, et en fonction de l'évolution de la législation sur les brevets et des droits de douane, l'usine de Saint-Fons prend une place relative de plus en plus importante. En 1895, l'effectif est de 56 personnes à La Plaine, 158 à Saint-Fons. Au début du 20<sup>e</sup> siècle, la jeune société entre dans une période de grande turbulence. Le contexte économique, une concurrence allemande féroce la conduisent au bord du gouffre. Elle ne s'en sort que par une réorganisation sévère, la mise à l'écart des fondateurs, l'abandon de certaines fabrications, en particulier des colorants, base et origine de feu la société Gilliard, Monnet et Cartier. Trois hommes reprennent les rênes et seront les artisans du sauvetage et du redressement : Michel Perossel, Nicolas Grillet, Joseph Koetchet. Comme beaucoup de cadres de la société, ce dernier est Suisse<sup>1</sup>. Donc la S.C.U.R. change ses hommes, sélectionne ses productions et appelle des capitaux<sup>i</sup>.

En 1907, les rapports de fabrication mentionnent les productions suivantes à Saint-Fons : phénoliques, dérivés salicyliques, le pyramidon, l'antipyrine et les intermédiaires de synthèse, la vanilline, des bases de parfum. L'anhydride acétique est fabriqué et utilisé comme intermédiaire pour la synthèse, entre autres, de la rhodine (Aspirine) et de la vanilline (L'usine de La Plaine consacre son activité principalement au chlorure d'éthyle et aux lance-parfums Rodos)

L'anhydride acétique est une fabrication récente que la S.C.U.R. entend bien développer. Une première production temporaire est effectuée de mai 1902 à juin 1903 par réaction du paratoluènesulfochlorure (sous-produit de la fabrication de la saccharine) sur l'acétate de soude. C'est l'époque où la Société se lance dans la fabrication de la Rhodine, sporadique au début, puis permanente dès 1908, entraînant celle de l'anhydride. La S.C.U.R. devient un producteur régulier. La technique évolue : on décrit, vers 1910, un procédé au chlorosulfite de soude qui sera exploité pendant une dizaine d'années. L'acétate de soude provient de la carbonisation du bois.

En 1916 est étudiée la synthèse de l'anhydride par la réaction du chlore en présence de chlorure de soufre sur l'acétate de soude. Le procédé est industrialisé en 1922 ; il se substitue à la vieille méthode de 1910. Il est lui-même remplacé, en 1924, temporairement, par le procédé au chlorure de sulfuryle<sup>ii</sup>.

### **Production d'anhydride acétique de 1909 à 1917 à la S.C.U.R.**<sup>iii</sup>

<sup>1</sup> La société est, à l'origine, très marquée par sa composante helvétique : en fabrication à l'usine de Saint-Fons, on trouve les Balthazar, Michaelis, Oser, Peterhaus, Ramseyer. Elle le restera longtemps : vingt ans plus tard, la recherche est encore animée par les Prince, Altwegg et autres. Jusqu'à la crise de 1930, elle recrutera encore de nombreux citoyens helvétiques.

Année	Production (tonne)	Prix de revient (F/kg)
1895		7,44
1897		5,8-8,15
1902		1,9
Avant 1909	Par campagne de 0,750 t/mois	
1909	9,1	1,6
1910	23,391	1,52
1911	23,321	1,686
1912	90,5	1,85
1913	286,9	1,49
1914	257	1,597
1915	193	2,585
1916	537,6	3,96
1917	743,5	4,85

En 1920 la capacité de production est de 2,4 tonnes/jour par le procédé au chlorosulfite (obtenu par action de l'oléum sur le chlorure de sodium). La production est transférée à l'usine de Roussillon en 1922<sup>2</sup>. Tout en exploitant le procédé à l'acétate de sodium, le laboratoire de Saint-Fons avait étudié, à partir de 1916, la synthèse directe de l'acide acétique et de l'anhydride acétique à partir de l'acétylène. Pour obtenir l'anhydride, il faut passer par le diacétate d'éthylidène par fixation de l'acétylène sur l'acide acétique. Les premiers brevets déposés datent de 1916 (BF 487.402, 487.403, 486.591, 489.948), donc peu après ceux de Klatt de la Griesheim Elektron. En 1919, un procédé en deux étapes est mis au point : préparation du diacétate d'éthylidène, scission en acétaldéhyde et anhydride acétique ; il permet de préparer 100 kg par opération (le prix de revient est estimé à 1 franc/kg). On cherche, sans succès, à opérer en une seule étape, à 120 °C, en présence de sels de mercure et de différents catalyseurs de dissociation. Le rendement n'est pas satisfaisant en raison de la formation d'abondantes quantités d'acétate de vinyle. Les efforts de recherche sont concentrés sur l'amélioration de la réaction d'addition (nécessité d'un milieu parfaitement anhydre BF 611.678) et l'optimisation des conditions de scission (élimination de l'acétaldéhyde du mélange réactionnel, système catalytique : BF 486.591, 489.918, 600.741, 674.392). Le procédé est industrialisé à l'usine de Roussillon en 1926 : il supprime le précédent.

### ***Les débuts de l'acétate de cellulose à la S.C.U.R.***

La S.C.U.R. se pose donc en fabricant d'anhydride acétique depuis le début du siècle ; elle saisit les opportunités de développement : l'acétate de cellulose en est une. Dès 1906, elle décide de s'intéresser au débouché que représente ce "nouveau celluloïd". A priori, cette décision n'apparaît pas dans la logique du métier de la Société, orienté vers la chimie pharmaceutique.<sup>3</sup> La Direction épouse la

<sup>2</sup> L'usine de Roussillon (Isère) a été créée pour répondre à l'effort de guerre demandé par la Défense Nationale au début de la guerre 1914-1918. Les Usines du Rhône, en effet, ont été alors requises pour fournir le phénol nécessaire à la fabrication de la mélinite. La guerre perdurant et les besoins augmentant considérablement, le site de Saint-Fons se révèle trop exigü pour héberger une nouvelle installation. La direction de la Société est amenée à rechercher un autre site. Le choix s'est porté sur le territoire de Roussillon, petite ville située à environ 50 kilomètres au sud de Lyon, au bord du Rhône, sur la ligne de chemin de fer Lyon-Marseille. A partir de 1915 et jusqu'en 1918 sont successivement fabriqués phénol, chlore, permanganate de potassium, saccharine, ypérite. En 1918, l'activité de l'usine est considérablement réduite. Elle redémarre progressivement avec de nouvelles fabrications : nitrophenols, aminophénol, résorcine et dérivés acétiques : anhydride, acide, acétate de cellulose.

<sup>3</sup> A cette époque (1909) le chiffre d'affaires s'analysait ainsi, d'après Cayez :

Lance-parfums Rodo	32,2%
Salicylés	14,9%
Pyrazoline	10,9%
Vanilline	9,8%
Kélène	7%

démarche que suivent les sociétés allemandes faisant sensiblement le même métier et auxquelles les chimistes français se réfèrent constamment. Réduire la décision de la S.C.U.R. au simple souhait d'écouler une production marginale est probablement faux. Il est clair, d'après les extraits des séances du conseil que la Société entend s'intéresser à cette nouvelle matière qu'elle décide de fabriquer et vendre sous le nom d'Acétol. Elle n'est pas, à cette époque, utilisatrice potentielle comme les transformateurs du celluloid ou les fabricants de films. Elle entend simplement produire une nouvelle matière première à l'usage des entreprises transformatrices, en l'occurrence des sociétés de celluloid. Il est prévu d'en vendre 40 tonnes en 1907 : 24 tonnes sont livrées à la Société Générale des Matières Plastiques et 16 tonnes à l'Oyonnithé : les résultats ne sont pas très heureux. Pour la Société Générale des Matières Plastiques, une partie de la commande est annulée d'un commun accord. Pour l'Oyonnithé, une action en justice en dédommagement est engagée par cette société. L'action se termine toutefois à l'avantage de la S.C.U.R. : l'Oyonnithé est déboutée et condamnée à payer 35.482 francs contre remise de 11.850 kg d'acétate<sup>iv</sup>. Les conclusions sont claires : l'acétate des Usines du Rhône, qui, doit-on le préciser, n'avait pas dû faire l'objet d'études approfondies, ne convient pas. Ces deux affaires étant closes, la société rhodanienne n'abandonne pas. La S.C.U.R. est cependant reconnue comme producteur (éventuel) d'acétate de cellulose, car elle est pressentie pour participer à un groupement "*de toutes les usines de celluloid*". L'année 1910 voit deux événements importants décisifs : le conseil de Direction accepte le devis permettant de porter la production d'anhydride acétique à 300 tonnes/an pour un investissement de 200.000 F et, par ailleurs, on apprend que des échantillons d'acétate de cellulose fournis à Pathé pour la fabrication de pellicules cinématographiques ont retenu l'attention de cette société<sup>v</sup>. Durant près de deux années, de 1912 à 1914, la S.C.U.R. fournit Pathé en Acétol. Les livraisons cessent au début de 1914. Mais elles sont relayées par une autre demande importante, le marché des vernis pour l'aviation, qui avec la guerre prend une importance considérable. Dans ce domaine, où la consommation ira croissante jusqu'en 1918, la S.C.U.R. occupe une position industrielle dominante. Dès 1913, la S.C.U.R. fait la publicité pour l'Acétol.

Le marché des pellicules cinématographiques, puis, surtout, celui des vernis pour toiles d'avion fait de la société française l'un des plus importants producteurs mondiaux d'acétate de cellulose. Mais, comme ses concurrents des deux camps militaires, elle se retrouve, après la guerre, avec des capacités de production disproportionnées à des besoins civils insignifiants. En 1920, il n'y a pas de débouchés importants. Certes les objectifs potentiels de développement sont clairs : ce sont toujours les mêmes, remplacer la nitrocellulose sous toutes ses formes. Mais, si la production de la nitrocellulose, matière de base des explosifs, s'est considérablement développée au cours de la guerre, elle est devenue fortement excédentaire, elle aussi.

Les stocks augmentent. "*Les demandes se limitent toujours à celles des fabricants de vernis. Or ceux-ci sont généralement beaucoup plus intéressés par le prix que par la qualité.*"<sup>vi</sup> En 1920, il y a quelques ordres qui, d'ailleurs, sentent beaucoup la surveillance des concurrents ; ils sont sans suite. On note : Dreyfus, 1.400 kg, l'Oyonnithé, 500 kg, la British Xylonite, 500 kg, la Société des Matières Plastiques, 300 kg, la Baleine Armé, 100 kg, les Et. Henri Neveu, 50 kg<sup>vii</sup>. Seul Pathé laisse espérer, à terme, des enlèvements de l'ordre d'une tonne/mois pour ses nouveaux films Pathé-Baby. Cependant la fabrication d'acétol est arrêtée en septembre 1920. Le stock est de 41 tonnes, sur une production annuelle de 71 tonnes. La production stagne encore en 1921, avec 80 tonnes, puis remonte à partir de 1922. Il est décidé de la transférer de l'usine de Saint-Fons à celle de Roussillon<sup>4</sup>.

La Direction avait prévu cette dépression. Si, avant 1918, la recherche concernant les applications avait été suspendue, ou tout au moins fortement réduite – comme le confirme l'absence de dépôts de brevets durant cette période –, à partir de cette date, le laboratoire s'engage dans l'étude systématique des applications. Nous ignorons malheureusement l'importance des moyens mis en

---

Le reste, soit 25,2 %, se distribue entre 14 produits.

<sup>4</sup> Le transfert à Roussillon de la production d'acétol avait déjà été envisagé antérieurement (notes du conseil de 1917). On se propose de monter "*dès maintenant une installation capable de satisfaire les besoins de l'Armée*". L'installation est retardée (26 septembre 1918), en pratique différée, "*à cause du retard sur l'installation de l'unité d'ypérite*"

œuvre, en termes d'effectifs, d'autant plus que chaque chercheur travaillait sur différents sujets qui ne concernaient pas tous l'acétate de cellulose. Aussi, trois ans plus tard, en mai 1921, un rapport interne<sup>viii</sup> pouvait-il dresser une synthèse des connaissances à la Société et faire l'inventaire des applications étudiées et envisagées. Les chercheurs des Usines du Rhône (les "chimistes") ont construit un outil de travail. Ils ont accumulé les connaissances sur l'acétate : ses propriétés physiques à l'état solide et en solution, ses propriétés chimiques, mécaniques, les solvants et plastifiants. Ils étudient son emploi comme masses plastiques pour la fabrication de pellicules, de soie artificielle, de vernis pour émaillage et tous autres usages, en bref pour toutes les applications déjà citées, avec des moyens de laboratoire qu'ils ont mis au point. Toute cette activité démontre l'importance qu'accorde la Direction à l'acétate de cellulose et sa volonté de faire feu de tout bois pour en développer la fabrication.

En 1914<sup>ix</sup>, la gamme de qualité comporte deux références :

- L'Acéto 444, à 52% d'acide acétique, soluble dans l'acétone, peu soluble dans l'acétate d'éthyle, insoluble dans le chloroforme pur ;

- L'Acéto 445, à 55% d'acide acétique, soluble dans l'acétone, plus soluble dans l'acétate d'éthyle que la formule 444. C'est la formule destinée aux Etablissements Pathé.

En 1921, la S.C.U.R., propose maintenant cinq qualités d'acétate de cellulose sous les références suivantes :

S pour les applications "soie", titre de 50 à 52%, viscosité : 14-18<sup>5</sup>.

V.C.F pour les applications « vernis fins et celluloïd transparent », titre 50 à 54%, viscosité : 8-18.

V.C.O pour les applications "verniss ordinaires", titre 50 à 54%, viscosité : 8-18.

F.C pour les applications "film de cinéma», titre 54 à 56%, viscosité : 12-16.

F.O pour les applications film, titre 54 à 56%, viscosité : 8-18.

Entre 1930 et 1932, la répartition des ventes des qualités fabriquées à l'usine de Roussillon a été la suivante :

Quantités vendues aux transformateurs pour les applications suivantes (kg)			
<i>Qualités</i>	<i>1930</i>	<i>1931</i>	<i>1932</i>
Films	109.600	97.123	109.210
Aviation	74.300	92.156	51.065
Plastiques	11.300	23.938	11.748
Vernis et divers	16.300	16.443	10.124
<b>Total</b>	<b>211.500</b>	<b>229.750</b>	<b>182.147</b>
Quantités consommées par la S.C.U.R. pour ses productions personnelles (Rhodoïd, Rhodialite, Rhodialine) (kg)			
	219.673	225.919	252.048
<b>Total (ventes et consommation interne)</b>	<b>431.173</b>	<b>455 669</b>	<b>434.195</b>

### **La fabrication de l'acétate de cellulose**

On peut supposer que les produits fabriqués et échantillonnés en 1907 résultaient probablement de quelques essais de préparation à partir d'une procédure peu élaborée, non étayée par une recherche approfondie. "Ce n'est qu'à partir de 1910, quand Bayer propose son Cellit pour le moulage, qu'il fut décidé de développer sérieusement une recherche spécifique : on vise deux objectifs

<sup>5</sup> Viscosité de la solution à 6 g dans 100 cm<sup>3</sup> d'acétone, mesurée à 15°C dans un appareil d'Ostwald.

- fabriquer un acétate commercial à 52-53% d'acétate, équivalent à la Cellit,
- posséder un brevet "à présenter sur le marché."<sup>x</sup>

Précisons que la S.C.U.R. a effectivement adopté une politique de dépôts de brevet, en France et à l'étranger (Allemagne, Angleterre, Belgique, Suisse, Etats-Unis).

À la différence de la nitration où la composition de la nitrocellulose est directement liée à celle du mélange nitrant, l'acétylation conduit à la formation de fractions de triacétate à côté de cellulose non estérifiée.

*"La lecture des brevets et leur essai ont été plutôt déroutants : par action de l'anhydride sur le coton en présence de différents catalyseurs parfois inefficaces, diluants et dans des conditions variées, on n'a pas obtenu le produit cherché, pourtant souvent décrit dans les brevets."<sup>ix</sup>* Après avoir décidé de préparer directement l'acétate en conservant sa structure fibreuse par acétylation avec l'anhydride acétique gazeux (c'était l'idée de J. Delpech) qui a conduit au premier brevet déposé sur le sujet<sup>6</sup>, le 6 décembre 1911), le laboratoire s'oriente vers le procédé de Miles, en milieu homogène, les produits obtenus ayant des qualités proches de celles du Cellit. Les essais d'orientation sont effectués sur 20 grammes. Le catalyseur est l'acide sulfurique, même si quelques brevets en revendiquent d'autres.

Progressivement, on passe de 20 g à 10 kg par opération en appliquant la procédure suivante : le coton, blanchi, cardé, est introduit en totalité dans l'appareil (10 kg) où il est arrosé avec 65 kg d'acide acétique glacial contenant 560 grammes d'acide sulfurique. Le mélange des acides traverse le coton ; il est repris par le bas et reversé à nouveau. Durant cette imprégnation, on ajoute 18 à 22 kg d'anhydride acétique ; la température monte, la masse s'homogénéise. L'opération est arrêtée lorsque les dernières fibres de coton semblent avoir disparu, en ajoutant 8 kg d'acide acétique à 60%, contenant 1,4 kg d'acide sulfurique. L'arrêt est effectué au jugé, puis par mesure de la viscosité. On contrôle la qualité du produit par la clarté des films, préparés par coulée sur une plaque de verre. Elle n'est pas encore satisfaisante. Une amélioration est apportée en mai 1912, en modifiant les conditions de prétraitement de la façon suivante : dans l'appareil d'acétylation, on introduit d'abord le mélange acide acétique (60kg), anhydride acétique à 90% (6 kg), acide sulfurique (0,56 kg), à 20-30 °C, puis par portions, 10 kg de coton cardé ; la masse se transforme progressivement en bouillie ; on introduit alors 21 kg d'anhydride acétique pour l'acétylation proprement dite<sup>xii</sup>.

Quoique positifs, les résultats restent insatisfaisants. La production, à cette époque, était destinée aux applications films ininflammables et vernis. Pour les vernis, les défauts n'étaient pas rédhibitoires. Mais pour les films, il en allait différemment. *"Notre acétate ne donnait pas satisfaction au principal client en vue pour qu'il remplaçât la nitrocellulose. On note trois défauts : le manque de clarté des collodions qui serviront à la fabrication du film, sa stabilité insuffisante et enfin les propriétés mécaniques qui sont nettement inférieures à celles de la nitrocellulose"*<sup>xiii</sup>. On peut voir là des explications possibles, justifiant la cessation des livraisons à Pathé, début 1914.

Entre 1912 et 1920, il n'y avait probablement pas de protocole opératoire rigoureusement suivi. La procédure était modifiée plus ou moins fréquemment pour essayer, empiriquement, d'améliorer la fabrication. Des variantes étaient tentées, mais, en gros, les formules n'étaient pas fondamentalement différentes et respectaient les deux étapes : hydrolyse, acétylation<sup>xiv</sup>. Dans l'étape d'hydrolyse, la cellulose, sous forme de linters, est trempée dans un mélange d'acide acétique glacial (caractérisé par son point de fusion : 16,2°C), d'acide sulfurique et généralement d'anhydride acétique. L'imprégnation dure de 2 à 5 heures, entre 19 et 33°C. Pour l'acétylation qui suit immédiatement, on ajoute uniquement de l'anhydride acétique, mais pas d'acide sulfurique. Pratiquement, la réaction est adiabatique, car les moyens de refroidissement ne permettent pas de réguler ni même simplement de maîtriser la température du milieu réactionnel. Les emballements sont fréquents, surtout par temps chaud. La température monte plus ou moins rapidement jusqu'à 55°C environ. La réaction est suivie par des contrôles dits "à la poche". Un prélèvement est effectué dans l'acétyleur avec un cône en

<sup>6</sup> Ces produits fibreux ont été échantillonnés chez Pathé.

cuire. La mesure du temps d'écoulement de la solution (900 cm<sup>3</sup>) à travers l'orifice conique standardisé (16 mm) permet de contrôler la viscosité, donc l'état d'avancement de la réaction.

À partir de 1920, il apparaît toujours plus indispensable de mieux contrôler la réaction afin d'obtenir des produits plus constants, plus homogènes, plus clairs. Davantage de rigueur est indispensable. On s'appesantit d'abord sur la qualité de la matière première. Jusqu'à présent, on achetait du coton blanchi. Maintenant, et durant quelques années, la fabrication se charge aussi du blanchiment, tant que les fournisseurs n'auront pas amélioré leur qualité. Pour ce qui concerne l'acétylation, les fabricants font le constat que les conditions opératoires appliquées jusqu'alors favorisent l'hétérogénéité : il faut y remédier. *"Les trois premiers cinquièmes du coton introduits dans l'appareil sont immergés, en effet dans un milieu contenant un excès d'anhydride. Cet anhydride les déshydrate, puis parallèlement commence à les acétyle si bien que les deux derniers cinquièmes du coton ne rencontrent plus qu'un acide acétique contenant de l'acide sulfurique, puis privé d'anhydride, acide qu'ils diluent de plus en plus par l'apport de leur humidité. En outre la solution agit sur les premières portions de coton durant une heure de plus que sur les dernières portions. Lorsque l'introduction du coton est terminée, il n'y a donc pas deux parcelles qui soient dans les mêmes conditions pour subir la suite de l'hydrolyse"*<sup>xv</sup>.

D'autres remarques contemporaines complètent ces constatations, se rapportant, elles, au rôle de l'eau ; elles témoignent des progrès des chercheurs de la S.C.U.R. dans la connaissance des processus chimiques en jeu :

- Il apparaît souhaitable que le coton, avant acétylation, *"soit soumis à l'action de l'eau ou tout au moins d'un milieu qui ne soit pas anhydre et qui ne contienne pas des déshydratants puissants"*<sup>xvi</sup>. Le séchage préalable du coton aux environs ou au-dessus de 100°C conduit à des réactions d'acétylation lentes, et l'acétate obtenu donne des solutions louches; si l'acétate est humide la réaction est rapide et difficile à maîtriser mais le produit est clair et peu visqueux.

- Inversement la réaction d'acétylation ne s'emballé que si le milieu réactionnel contient de l'eau. La destruction de l'eau avant l'acétylation est donc indispensable. Dans certaines formules (vers 1919-1920), on remarque une opération intermédiaire entre l'hydrolyse et l'acétylation. C'est l'introduction d'un complément d'anhydride acétique et d'acide sulfurique en solution dans l'acide acétique dans le but de supprimer toute trace d'eau éventuelle. Elle n'est pas systématique et n'apparaît, à cette époque, qu'occasionnellement. Ultérieurement, elle sera institutionnalisée sous le terme de *"séchage"*. Les chercheurs ont aussi envisagé de déplacer l'eau par l'acide acétique pour éviter l'élévation de température. La technique n'est pas exploitée immédiatement ; elle sera reprise beaucoup plus tard par Rhodiaceta dans son procédé d'acétylation en continu. Tout comme ne sera pas exploité l'addition, à l'estérification, de formol sous forme de trioxyméthylène, qui améliore viscosité et clarté. L'idée sera reprise plus de trente ans après pour les fabrications destinées aux applications textiles, pour d'autres raisons.

La nouvelle formule préconisée à partir de 1920, formule de base qui sera améliorée progressivement et autour de laquelle se construiront évidemment d'autres variantes, prend en compte ces constatations. Elle comprend pour l'essentiel :

- le mouillage, trempage du coton, à son taux d'humidité normal d'équilibre ambiant (soit de l'ordre de 7%) dans l'acide acétique légèrement dilué (98 à 98,4%). Dans cette étape, il n'y a plus d'acide sulfurique ;

- le *"séchage"* et l'hydrolyse. L'addition de la liqueur d'hydrolyse (acide acétique, acide sulfurique, anhydride acétique) élimine l'eau dans un premier temps, puis hydrolyse dans un second temps. *"L'objet principal de cette seconde phase est de désagréger le coton et en faire une sorte de bouillie propre à subir bien régulièrement l'action de l'anhydride. Elle se propose aussi de transformer partiellement la cellulose en hydro ou mieux hydrate de cellulose, ce qui jusqu'à présent est considéré comme important."*<sup>xvii</sup>

Dans ces conditions, l'acétylation se déroule tranquillement : la température monte régulièrement de 15-20°C (la température de l'eau de refroidissement) à 50-55°C, en 1 heure 15 à 1 heure 45.

À la fin de la réaction, on introduit rapidement une solution aqueuse d'acide acétique à 60% dans le but d'éviter la dégradation par coupure des chaînes susceptible de se produire en milieu anhydre (formation d'acide sulfurique naissant par déplacement des groupes sulfates fixés). L'ester est alors le dérivé triacétylé (ou presque). Pour l'amener au degré d'estérification pour lequel il est soluble dans les solvants usuels, une partie des fonctions acétiques doit être éliminée pour ramener le taux d'estérification de 3 à 2,4 environ. Cette rétrogradation, appelée improprement communément "*saponification*"<sup>7</sup> dans la terminologie des établissements de la SUCRP et de Rhodiaceta, est, principalement, une hydrolyse partielle des fonctions esters acétiques. Elle nécessite la présence d'un acide (l'acide chlorhydrique a été préféré quelques années à l'acide sulfurique, mais abandonné pour des problèmes de corrosion). C'est, en 1925, une opération longue (13 heures), effectuée dans des cuves en bois. On l'arrête au taux d'acétate souhaité par addition d'acétate de soude. Le moment d'interruption est déterminé par l'examen d'un prélèvement : l'acétate est précipité dans l'éther sous forme de fils fins, dont on examine la solubilité dans l'acétate d'éthyle pur. Pour les films, la solubilisation doit être complète. Pour la qualité Rhodoïd, on prolonge la "*saponification*" jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement insoluble. La solution de gomme acétique est ensuite diluée avec de l'acide acétique à 18%, précipitée par l'eau filtrée. Le précipité est lavé très soigneusement dans une cuve en bois pour éliminer les sulfoacétates, essoré par pressage, puis séché durant 35 heures à une température de l'ordre de 60°C.

En 1925, la durée totale d'une fabrication, séchage final compris, est de l'ordre de 100 heures (cycle produit) ; celle de la séquence mouillage, "séchage", hydrolyse, acétylation, jusqu'à l'arrêt : environ 10 heures<sup>xviii</sup>.

La gestion économique du procédé impose la récupération de l'acide acétique. Pour 550 kg de coton, il faut mettre en œuvre environ 4.500 kg d'acide acétique. La solution aqueuse diluée, récupérée après précipitation de l'acétate de cellulose est purifiée pour éliminer les boues et solides résiduels. L'acide acétique est séparé du milieu aqueux par extraction à l'éther sulfurique.

Les années suivantes, tout en respectant les principales étapes de la formule précédente (mouillage, "séchage", hydrolyse, acétylation, saponification), les procédures vont être adaptées afin, d'une part, d'obtenir les qualités exigées par les applications que l'on veut développer, d'autre part, de réduire la durée des cycles de production. (Cf en annexe le tableau : *Evolution des formules de 1912 à 1965*). La modification de l'appareillage (remplacement du cuivre par l'acier inoxydable) permet un gain significatif de productivité. Vers 1950, la durée de l'estérification proprement dite (jusqu'à l'arrêt) passe de 5 heures 30 (appareil cuivre) à 4 heures 30 (appareil en acier inoxydable) pour une formule Rhodoïd, de 7 à 6 heures pour une qualité "film"<sup>xix</sup>.

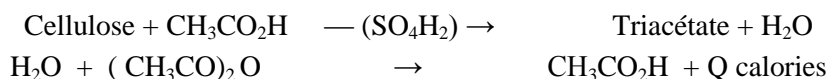
À partir de 1970, est mis en route un procédé dit "concentré". Les étapes de mouillage et d'hydrolyse sont confondues, le taux d'acide sulfurique est plus important, la température plus élevée : la durée du cycle est raccourcie de 1 heure 30 environ<sup>xx</sup>.

En 1920, la communauté scientifique n'a pas identifié la constitution de la cellulose. Il est admis cependant que sa formule chimique comporte des fonctions alcooliques et qu'elle réagit comme un triol. La complexité de la structure physico-chimique ne sera éclaircie qu'au cours de la décennie suivante et la constitution totalement acceptée que beaucoup plus tard. C'est dire que, durant de nombreuses années, les chercheurs industriels devront procéder avec un certain empirisme. Aujourd'hui, la structure de la cellulose est connue – c'est, sur le plan chimique, un poly (beta-1-4D-glucosane) et de nombreux ouvrages scientifiques pertinents sont consacrés à ce haut polymère

<sup>7</sup> L'avantage de cette terminologie est de distinguer les deux types d'hydrolyse : celle des fonctions esters acétiques, celles des liaisons éthers cellulosiques

naturel<sup>xxi</sup>. Il nous semble cependant utile d'apporter ici, très brièvement, les éléments de connaissance qui expliquent maintenant certaines étapes du processus d'acétylation de la cellulose.

Dans la cellulose, la forte polarité des chaînes apportée par les groupes hydroxyles favorise les interactions latérales chaîne entre chaîne, par liaisons hydrogène, et génère des zones très organisées, cristallines. Ces domaines cristallins assurent une cohérence mécanique entre les chaînes macromoléculaires qui se constituent en microfibrilles, macrofibrilles et fibres. Au niveau de ces domaines cristallins, les fonctions hydroxyles qui sont insérées dans la structure cristalline ne sont pas ou peu réactives vis-à-vis des agents chimiques. A l'inverse, les fonctions hydroxyles présentes dans les zones inorganisées, amorphes réagissent normalement avec ces mêmes agents chimiques, en particulier l'acide sulfurique. Le but du "mouillage" est d'affaiblir les interactions moléculaires à l'intérieur des zones cristallines, de gonfler ces zones en écartant les chaînes macromoléculaires et de faciliter ainsi la pénétration des réactifs chimiques : l'eau, par sa faible taille moléculaire et sa fonction -OH, est capable de s'insérer entre les chaînes et de se substituer par déplacement aux hydroxyles cellulosiques. L'action de l'eau est donc destructurante ; elle est relayée et confortée par des agents très polaires comme l'acide acétique. Le "mouillage" confère, en principe, les mêmes réactivités à toutes les fonctions chimiques (il ne supprime pas, évidemment, la différence de réactivité entre les fonctions alcools primaires, plus réactives, notamment vis-à-vis de l'acide sulfurique, et secondaires). Mais si l'eau est nécessaire au niveau physico-chimique, elle joue également un rôle important dans le processus chimique.



La présence d'eau est nuisible à la réaction d'estérification qui est une réaction chimique classique, équilibrée : elle doit être éliminée du milieu réactionnel avant l'acétylation ; c'est précisément ce qui légitime le "séchage". Par contre, introduite en fin d'estérification, elle neutralise l'action hydrolytique (donc dégradante) de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique est un catalyseur puissant de la réaction d'estérification. C'est aussi un agent d'hydrolyse, donc de dégradation de la chaîne cellulosique. C'est enfin un acteur chimique : il se fixe préférentiellement sur les fonctions alcool primaire dont il peut être déplacé par l'acide acétique en libérant un acide sulfurique naissant très actif.

### ***L'équipement industriel : les appareils d'acétylation.*** (Voir schéma et brevets)

Au cours du processus d'estérification de la cellulose, le milieu réactionnel évolue. C'est d'abord une dispersion de fibres (coton ou pâte de bois) dans un liquide très mobile ; les touffes se délitent, les fibres se dispersent, puis gonflent en formant un magma hétérogène. Lors de l'acétylation, le milieu s'homogénéise très progressivement. La masse visqueuse devient plus coulante. Elle se présente sous la forme d'un miel épais, facilement pompable et véhiculable.

Tout appareil susceptible d'assurer ce mélange et l'agitation dans un tel milieu évolutif peut être utilisé comme acétyleur. Mis à part la puissance d'agitation, il n'y a pas d'exigence technologique particulière ; tout pétrin malaxeur peut convenir. À la S.C.U.R., au début de l'étude, on travaille sur de petites quantités de coton (20 grammes) et, "après avoir utilisé des appareils bien variés, on installe un atelier demi-grand comprenant deux malaxeurs en bronze, avec agitateur en bronze, type raclant" pouvant tourner à deux vitesses, 12 et 50 tours/minute, et équipé de chicanes amovibles<sup>xxii</sup>. Ils peuvent être chauffés ou refroidis au moyen d'un bain d'eau. Ces appareils, d'un volume de 172 litres, fonctionnent déjà avant 1912 avec une charge de 10 kg de coton. Pour l'installation "en grand", le volume augmente : il est de l'ordre de 1.500 litres. La charge est d'environ 80 kg de coton. A chaque acétyleur est associée une cuve de précipitation, en pitchpin, et un filtre. Par la suite, on adjoint trois autres acétyleurs identiques qui alimentent une seule cuve de précipitation. Cette nouvelle unité de quatre acétyleurs peut produire environ 475 kg/jour, selon le titre de l'acétate de cellulose.



Entre 1913 et 1918 sont installées, à Saint-Fons, une deuxième, puis une troisième tranche semblable<sup>8</sup>.

A partir de 1922, la nécessité d'un appareillage nouveau se fait impérieuse : les capacités des appareils en place sont inadéquates aux besoins naissants. La multiplication des appareils n'apparaît pas une solution satisfaisante d'autant que ces raclants "*présentaient plusieurs inconvénients : homogénéisation insuffisante, présence de zones mortes d'où il fallait déloger le coton*"<sup>xxiii</sup>. Le système adopté est celui d'un cylindre tournant. L'idée est-elle inspirée du brevet BF 432.046 (addition 16316 du 5 août 1912) de Dreyfus ? Ce dernier indique en effet que "*l'acétylation se laisse effectuer de façon parfaite en employant des turbines à nitrer ou des fûts roulants avec ou sans agitation mécanique*". Toujours est-il que le premier appareil expérimental de ce type est mis en route en mars 1922. Ce prototype opère sur 80 kg de coton, comme les "raclants". Le résultat étant positif, il est décidé de construire d'autres "tournants" de plus grand volume, c'est-à-dire correspondant à la charge des quatre raclants, soit 300 à 400 kg. Le brevet de la S.C.U.R. BF 592.423 du 2 avril 1924, décrit le tournant et en justifie la conception : "*la réaction d'estérification exige de brasser une pâte excessivement épaisse, très visqueuse, qui requiert des appareils type Werner, puissants mais chers et exigeant une grande énergie*". Ils ne permettent de travailler que sur des volumes supérieurs à 300 litres. Les "tournants", eux, sont des cuves en cuivre rouge, genre tonneaux, tournant horizontalement autour de leur axe, à la vitesse de 5 à 11 tours/minute. Le cylindre est équipé d'un gros tampon de chargement du coton situé sur la partie cylindrique et d'un second tampon, plus petit, pour l'introduction des réactifs. Ce dernier est remplaçable pour la vidange par un dispositif avec vanne de raccordement à une pompe à engrenages. L'introduction des réactifs peut se faire également durant la rotation par l'axe de l'appareil à l'aide de herse rétractile répartissant les fluides d'une façon homogène. Le refroidissement et le chauffage de ce tonneau métallique sont assurés par un arrosage externe au moyen d'une rampe alimentée par de l'eau chaude ou froide. Les réactifs sont chargés par l'intermédiaire de capacités, doseurs en aluminium, jarres en grès. En aval, le produit estérifié est envoyé dans des cuves en bois (pitchpin) ("saponification", précipitation). Les premiers tournants d'acétylation permettent de mettre en œuvre environ 400 kg de coton, soit 600 kg d'acétate de cellulose. Ils sont complétés ultérieurement par des appareils légèrement plus importants (de l'ordre de 8 m<sup>3</sup>, 600 kg de coton). "*Avec ces appareils, on obtient un acétate régulier au point de vue viscosité, clarté, filtration*". La viscosité est contrôlée, "*en gros, par le nombre de tour que (fait) l'appareil après arrêt du moteur*". La taille des appareils, en France, sera peu modifiée. Les accroissements de production seront assurés surtout par la réduction de la durée des cycles de réaction. Les nouveaux tournants construits juste après la guerre font ainsi 8.500 litres de volume intérieur. Ils sont en acier inoxydable et, contrairement aux précédents, ils tournent autour de leur axe et non sur des galets ; leur coefficient d'échange thermique est supérieur aux appareils plus anciens et permet de gagner une heure sur les cycles. En 1949, la charge de coton est de 650 à 750 kg selon les applications auxquelles l'acétol est destiné ; la durée d'occupation des appareils varie de 7 heures (Rhodoïd) à 9 heures (film). En 1965, la charge est de l'ordre de 925 à 950 kg pour un temps d'occupation de 4 heures 30 à 5 heures.

Les tournants ne contiennent pas d'objets en mouvement à l'intérieur, quoique le brevet revendique le chargement possible de "*boulets, rouleaux, galets*". Par contre, certains sont traversés par des barres horizontales ou chicanes, suffisantes pour assurer un certain brassage<sup>9</sup>.

On retrouve les tournants dans toutes les usines exploitant le procédé de la S.C.U.R., Rhodiaceta à l'usine de Péage-de-Roussillon, les sociétés licenciées de la S.C.U.R. et de Rhodiaceta en Italie à Pallanza, en Allemagne à Fribourg, au Brésil à Santo André, aux Etats-Unis chez Du Pont de Nemours à Waynesboro. Sur le même principe, la DRAG, à Fribourg, développe, en 1936, des tournants de

<sup>8</sup> Un document interne de la S.C.U.R., datant du 4 juillet 1922 mentionne, sans le décrire, que l'acétyleur est "*du type Werner-Pfeiderer de 1.500 litres de produit fini*". Dans le plan d'installation accompagnant la description du procédé utilisé avant 1920, l'acétylation est effectuée dans une batterie de cinq acétyleurs normalement équipés de raclant. Malheureusement, le dessin incomplet ne comporte pas le dispositif d'agitation, mais simplement les cuves équipées d'une double enveloppe et d'une vanne de déchargement latérale.

<sup>9</sup> La Verein für Chemische Industrie AG a déposé en 1928 un brevet (BF 662.790) revendiquant un autoclave tournant ayant la forme d'un cigare, équipé intérieurement de barres transversales.

grand volume (tournant de 4,6 m de diamètre produisant 3 tonnes par opération), tandis qu'au Brésil les tournants deviennent sphériques (diamètre 3 m, volume intérieur 14 m<sup>3</sup>)<sup>xxiv</sup>. La licence de l'appareil tournant a également été cédée à l'I.G.Farben<sup>xxv</sup>.

### ***La production***

Voir en annexes les tableaux de production de l'acétol dans les usines de Roussillon et de Péage-de-Roussillon

### ***La situation française***

L'acétate de cellulose s'est développé par référence à la nitrocellulose et au celluloid, en transposant d'abord les techniques de transformation du celluloid sans grande modification. Mais si l'acétate utilise les mêmes outils de transformation en aval et ambitionne les mêmes types d'applications, sa fabrication, comme on a pu le constater plus haut, relève de l'industrie chimique organique lourde exigeant une structure industrielle conséquente et une capacité de fabrication des produits intermédiaires à des coûts acceptables. En France, en 1920, quelle société chimique peut prétendre pouvoir jouer ce rôle ? La Compagnie de Saint-Gobain ne s'y intéresse pas. D'ailleurs, elle se désengage de la Société Lyonnaise de Celluloid. Les Etablissements Kuhlmann consacrent leurs activités essentiellement à la chimie minérale. La Compagnie Nationale des Matières Colorantes fondée en 1917, qui fusionne avec les Etablissements Kuhlmann en 1923, est une société de chimie organique produisant uniquement des colorants. Alais, Frogès et Camargue, la Société d'Electrochimie et d'Electrometallurgie d'Ugine sont spécialisées dans l'électrochimie.

Quant aux sociétés de celluloid, aucune n'est en situation technique et financière de s'engager dans cette aventure.

Seule la S.C.U.R. dispose des capacités techniques, des compétences en chimie organique et de l'assise financière pour supporter cette recherche et son développement industriel. Aucune autre société chimique ne rivalise et ne rivalisera avec elle<sup>10</sup>.

Les conséquences sont claires. Ces sociétés de celluloid, fabricants de nitrocellulose, étaient indépendantes, intégrées depuis la nitration jusqu'au moulage ou à l'usinage de l'objet final. Il en va différemment avec l'acétate de cellulose, elles sont maintenant dépendantes d'un fournisseur, de surcroît unique en France. Elles perdent la maîtrise de la matière de base et doivent se cantonner au niveau de la transformation. Par contre, la S.C.U.R., elle, s'emploie à s'intégrer vers l'aval jusqu'au stade des produits semi-ouvrés.

À la fois fournisseur de matière première et concurrent, la S.C.U.R. domine les industries utilisant l'acétate de cellulose au point de disposer d'une suprématie commerciale. Les transformateurs concurrents vont jouer un rôle marginal : l'histoire de l'acétate de cellulose en France est celle de la S.C.U.R.-S.U.C.R.P ; les chiffres des ventes en témoignent dans le cas du Rhodoid. C'est pourquoi les éléments historiques rapportés ci-dessous concernent, pour l'essentiel, la S.C.U.R.-S.U.C.R.P. et ses sociétés alliées. Il faut ajouter aussi que les sociétés de transformation (matières plastiques, textile) qui se sont portées concurrentes n'ont pas laissé beaucoup de traces, soit parce qu'elles ont disparu rapidement, soit parce que, leur carte commerciale s'étant élargie à ces autres matières plastiques qui

<sup>10</sup> La S.C.U.R. contrôle aussi les initiatives des concurrents dans le domaine des produits acétiques. En 1923 est fondée la société Acétosynthèse, entre Bozel, le comte Tommazi (Lonza de Bâle), mais aussi Edmond Gillet et la Compagnie Nationale des Matières Colorantes pour la fabrication de produits acétiques et de paraldéhyde, avec un atelier à Villers-Saint Paul (Oise), puis au Villard, en Savoie, dans l'usine Bozel. Les principaux actionnaires de la société Bozel sont la Société Centrale de Dynamite, la société suisse Lonza (Arch. R.P., Besançon, BH 0070 E8915 27). En 1926, les Usines du Rhône entrent au conseil d'administration en apportant les licences de leurs procédés de fabrication de l'anhydride acétique. Les fabrications d'Acétosynthèse seront : l'anhydride et l'acide, les acétates (éthyle, butyle, isopropyle), le phosphate d'éthyle, le méta.

viennent de naître (caséine durcie, résines phénoliques.), l'acétate de cellulose est une matière parmi d'autres, occupant une place plus ou moins modeste. Ce n'est plus leur seul cheval de bataille, comme l'était le celluloid avant-guerre.

***Bibliographie : articles et ouvrages généraux.***

- Worden, Technology of cellulose esters, van Nostrand, 1916.  
Worden, "Acétate de cellulose", *J. Soc. Chem. Ind.* 38 370, 1919.  
Eichengrün, "Celluloseacetat", in *Ullmann Encycl.* (2ème édition), 1 116, 1928.  
Clément et Rivière, *Matières Plastiques, Soies artificielles*. Paris, Baillères et fils, 1924.  
Clément et Rivière, *La cellulose et les éthers cellulosiques*, Paris-Liège, Béranger, 1920.  
Clément et Rivière, "L'acétate de cellulose". *Revue de Chimie Industrielle*, 215, 1911.  
Clément et Rivière, "Développement actuel de l'industrie de l'acétate de cellulose et de ses applications", *Bull. Soc. Encouragement*, 238, 1918.  
Deschiens, "L'acétate de cellulose et ses emplois industriels", *Chimie et Industrie*, 3 591, 1920.  
Deschiens, "L'acétate de cellulose", *Revue des matières plastiques*, 175, 1925.  
Caille, "Etude de la préparation de l'acétate de cellulose". *Chimie et Industrie*, 12 441, 1924  
Baudet, "L'acétate de cellulose". *Revue des matières plastiques*.

**Document : Brevet du procédé cylindre tournant**

**Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés à partir des codes de champs de mise en forme.**

- 
- i Arch.R.P.Besançon document interne BH0070 E8915 24,27 D.I.R.I.1157, D.I.R.I. 1176.; Cayez, Rhône-Poulenc 1895-1875 Masson
- ii Arch.R.P.Besançon Anhydride acétique 1900-1920 (Marteret), Archives Saint-Fons Centre de Recherches 1910-1924
- iii Document S.C.U.R.
- iv Arch.R.P.Besançon BH0073 E 8916 45 Séances du Conseil
- v Arch.R.P.Besançon BH0073 op.cit.
- vi Arch.R.P.Roussillon réunion technique 30 août 1919
- vii Arch.R.P.Besançon Acétate de cellulose et Rhodoid BH 0070 E8915, document manuscrit
- viii Arch.R.P.Roussillon Beudet Renseignements sur l'acétate de cellulose en 1921
- ix Arch.R.P.Roussillon Beudet op.cit.
- x Arch.R.P.Roussillon-Theumann L'acétate de cellulose S.C.U.R 1910-1930
- xi Arch.R.P.Roussillon -Theumann op.cit.
- xii Arch.R.P.Roussillon -Theumann op.cit. ; ARBN BH 0070 E8915 28 (L'acétate de cellulose d'après les notes de M.Varagnat)
- xiii Arch.R.P.Roussillon Theumann op.cit.
- xiv Arch.R.P.Roussillon Theumann op.cit.
- xv Arch.R.P.Roussillon dossier 401-0 Procédé avec mouillage préalable dans l'acide acétique aqueux (Beudet, 22 février 1920)
- xvi Arch.R.P.Roussillon dossier 401-0 op.cit.
- xvii Arch.R.P.Roussillon dossier 401-0 op.cit.
- xviii Arch.R.P.Roussillon Dossier 401-0 et suivant, notamment: Procédé avec mouillage préalable dans l'acide acétique aqueux (Beudet, 22 février 1920); Renseignements sur l'acétate de cellulose en 1921 (Beudet); Note de Theumann Acétate de cellulose S.C.U.R. 1910-1930; Acétate de cellulose production journalière de 10x125 kg (Theumann 1921-procédé appliqué jusqu'en juillet 1920); Sur l'acétylation de la cellulose (Bouvier, 9 décembre 1921); Acétate de cellulose, rapport du 19 mai 1924 (Bidault); Acétate de cellulose rapport du 21 mai 1924 (Bidault); Acétole Roussillon marche à 75 tonnes /mois (Ledru), 20 mars 1924, Procédé de fabrication de 2 tonnes d'acétole/ jour (13 février 1925, Evieux, Avril); Procédé de fabrication de l'acétylcellulose pour la soie (13 janvier 1926, Evieux, Avril).
- xix Arch.R.P.Roussillon Dossier 401-3, acétylation: formules de l'usine (1949-1951); Acétylation de la cellulose-atelier acétole (formation du personnel) notes Courant (8 décembre 1967), note Thomas-Billot (17 septembre 1973); Dossier 401-14, exposé de M.Courant à l'Ecole des Hauts Polymères sur l'acétylation de la cellulose
- xx Arch.R.P.Roussillon dossier 401-14
- xxi Champetier G. Dérivés cellulose, Ott E, Spurlin H.M., Graffin W. Cellulose and Cellulose Derivatives Inerscience Publisher Inc 1954-1955
- xxii Arch.R.P.Roussillon dossier 401°, 401-1, Theumann: L'acétate de cellulose op.cit.
- xxiii Arch.R.P.Roussillon Theumann L'acétate de cellulose op.cit.
- xxiv Arch.R.P.Roussillon dossier 401-3, 401-14
- xxv Cayez P. Rhône-Poulenc Armand Colin/Masson 1988