

CHAPITRE UN

RAPPELS HISTORIQUES SUR LE DÉVELOPPEMENT DES FIBRES SYNTHÉTIQUES

Une légende du *Livre des odes* de CONFUCIUS dit comment, vers 2 700 avant J.C., la Princesse LEIZU, femme de l'Empereur HUANGDI, découvrit la soie. Cette légende raconte qu'une chenille divine offrit en cadeau au mythique Empereur Jaune de retour d'une grande victoire, un rouleau d'étoffe qu'elle avait tissée. A la grande surprise de LEIZU, l'étoffe, inconnue jusqu'alors, était légère comme les nuages et lisse comme l'eau.

LEIZU trouva immédiatement le moyen de produire ce merveilleux tissu. Grâce à son intuition, elle éleva des vers à soie en les nourrissant des tendres feuilles de l'arbre sur lequel vivait et travaillait la chenille. Cette chenille du bombyx du mûrier secrète un fil fin et résistant dont elle s'enveloppe en un "cocon" dans lequel s'opère sa métamorphose en papillon. Après plus d'un mois le papillon détruit le cocon pour s'envoler.

La légende dit que la Princesse ordonna de faire sécher au four les cocons juste avant la sortie des papillons de telle sorte que ceux-ci périssent sans briser l'enveloppe. On put ainsi récupérer de 3 000 à 4 000 mètres de fil de soie par cocon, dont 300 à 900 mètres de première qualité.

Une autre version de la légende, tirée de ce même *Livre des odes* de CONFUCIUS, rapporte plus simplement qu'il s'agit de l'Impératrice HSI-LING-SHI qui, un jour de printemps vers 3 000 ans avant J.C., aurait cueilli une petite boule grise au pied d'un mûrier. Roulant cette boule entre ces doigts, elle en aurait fait naître un fil d'une finesse et d'une solidité extrême.

On pense en fait que la soie fut découverte en CHINE environ 2 000 ans avant notre ère, le tissage de la soie étant attesté dès la fin de la dynastie SHANG (XVII – XI^{ème} siècle av. J.C.). A partir du VI^{ème} siècle avant J.C., le fil de soie et les étoffes façonnées furent diffusées en occident mais les Chinois veillaient jalousement à en garder l'exclusivité, punissant de mort quiconque tentait de divulguer des connaissances.

C'est vers le VI^{ème} siècle après J.C. que deux moines persans surprirent en CHINE le secret de "l'éducation du ver à soie" et en rapportèrent quelques œufs ou graines cachés dans des bambous. La production et le tissage de la soie ne devaient pas tarder à s'étendre dans tout le bassin méditerranéen. En FRANCE, le premier atelier de soieries sera installé à TOURS au temps des croisades. Le 23 novembre 1466, Louis XI rendit une ordonnance qui proposait la création d'une manufacture à LYON mais ce n'est qu'en 1536 qu'on peut dater la véritable création d'une industrie de la soie dans cette ville. A cette date, en effet et plus exactement le 02 septembre, FRANÇOIS 1^{er} donne à la soierie lyonnaise sa chartre de fondation en octroyant des privilèges importants aux ouvriers en soie qu'on appellera en 1540 la "Corporation des ouvriers en draps d'or, d'argent et en soye". Ceux qu'à partir de 1831 on appellera les "Canuts".

Tous les fils artificiels qu'on a depuis essayé de fabriquer ont été conçus sur le modèle de la soie naturelle. Le précurseur semble être le chimiste et mathématicien Robert HOOCKE (1635 - 1703), secrétaire de la ROYAL SOCIETY qui, après avoir étudié la soie naturelle, proposait en 1665 :

"de filer une substance gélatineuse ressemblant à de la colle, comme celle que secrète les vers à soie, pour en faire un fil, une sorte de soie artificielle, possédant les qualités de la soie naturelle"

Une cinquantaine d'années plus tard, le savant français René Antoine de REAUMUR (1663 - 1757) décrit les organes avec lesquels le vers à soie produit son fil et ce qu'il appela "la liqueur à soye". Il fit l'observation qu'il devait être possible de filer et tisser des laques. Ses remarques furent oubliées et c'est l'invention du thermomètre à alcool qui le rendit célèbre.

C'est un français, le Comte Hilaire Bernigaud de CHARDONNET (1839 - 1924) qui découvrit la soie artificielle et qui en fut le pionnier de l'exploitation industrielle, bien que celle-ci lui ait valu bien des déboires, dont plusieurs explosions dans ses installations.

Le Comte de CHARDONNET faisait dissoudre du nitrate de cellulose dans un mélange d'alcool et d'éther puis refoulait le mélange à travers des tubes capillaires en verre. Il éliminait ensuite les solvants et le fil solidifié obtenu se révélait

brillant comme de la soie. CHARDONNET déposa ses premiers brevets en 1885 (No 165 349). En 1889 il présentait ses fibres à l'exposition universelle de PARIS et dès 1891 il créait à BESANCON la première usine de soie artificielle qui produisait une cinquantaine de kilogrammes par jour. Malheureusement cette nouvelle soie se révéla hautement inflammable car il s'agissait en faitde nitrocellulose !!!

A l'époque, la découverte de la soie artificielle était "dans l'air". En recherchant un fil incandescent pour la lampe électrique qu'il venait d'inventer, un anglais Joseph Wilson SWAN (1828 - 1914) réussit, presque sans s'en apercevoir, à produire une soie artificielle. Il fit fondre de la cellulose dans de l'acide acétique, passa le mélange dans de l'alcool, et obtint des fils soyeux et brillants avec lesquels sa femme s'amusa à broder des tissus d'ameublement. Quatre ans avant CHARDONNET il exposa ses fils à LONDRES en 1885 mais il ne prit pas de brevet.

La croissance de l'industrie des soies artificielles resta difficile jusqu'en 1897. Cette année là les Allemands Max FREMERY et Johan URBAN, eux aussi à la recherche d'un filament pour lampe à incandescence, découvrirent un procédé sans danger pour la production industrielle en faisant dissoudre du coton dans de l'ammoniaque avec de l'oxyde de cuivre puis en le récupérant sous forme de soie brillante. La société GLANZSTOFF FABRIKEN A.G. fut alors fondée en 1899 pour l'exploitation industrielle.

Le procédé "au cuivre" est aujourd'hui à peu près complètement abandonné. La seule méthode importante encore utilisée a été mise au point en GRANDE BRETAGNE au début du siècle. En 1892, un an après le démarrage de l'usine de CHARDONNET, trois britanniques Charles CROSS, Edwards J. BEVAN et Clayton BEADLER, font breveter ce que l'on appelle "le procédé viscosé". Ils expliquent que "si le mélange de cellulose avec de l'alcali et de l'eau est exposé à l'action du sulfure de carbone, une réaction se produit : les fibres se gonflent au point de se gélatiser presque complètement. Dans cet état le produit est alors très soluble dans l'eau avec laquelle il forme une solution jaune extrêmement visqueuse" d'où le nom de viscose qui sera donné plus tard à ces fibres.

Les premiers pays producteurs de soie artificielle furent la FRANCE, la GRANDE BRETAGNE, l'ALLEMAGNE et les ETATS UNIS. En 1903 l'Allemand F. TODTENHAUPT essaya même sans succès de produire des fibres à partir de la caséine. La société italienne SNIA VISCOSA fut la première à lancer en grand la Fibranne : fibres artificielles courtes pouvant se substituer au coton ou à la laine.

C'est au lendemain de la guerre 1914 - 1918 qu'a débuté en FRANCE la fabrication industrielle de l'acétate de cellulose dont une variété, soluble dans l'acétone, servait à enduire les entoilages d'avion de combat. A la recherche d'un débouché nouveau, les Usines Chimiques du RHONE mettent au point un procédé de filage qui est breveté puis exploité, d'abord au PEAGE de ROUSSILLON, puis ensuite à LYON, en 1928, par la société RHODIACETA (filiale à parts égales du Comptoir des Textiles Artificiels - CTA - et des Usines Chimiques du RHONE).

Les premières usines de fibres artificielles entraient à peine en production aux USA et en EUROPE que les chimistes des pays industriels s'attaquaient à la production de fibres synthétiques.

Deux allemands, le professeur F. KLATTE (1880 – 1934) et son collaborateur HERMANN avaient constaté que les molécules de chlorure de vinyle - Il s'agissait de macromolécules mais on ne le savait pas encore à l'époque - possédaient les propriétés voulues pour obtenir des fibres chimiques. Le brevet date du 04 juillet 1913, mais il fallut attendre 1931 pour que l'I.G. FARBEN INDUSTRIE commence à produire des fibres polychlorovinylées. Dans l'intervalle se situent les découvertes fondamentales de H. STAUDINGER.

Les chimistes s'étaient en effet aperçus très vite que des composés organiques voisins présentaient bien souvent des propriétés absolument différentes. La cellulose, par exemple, qu'on trouve dans tous les végétaux, a pour formule $C_6 H_{10} O_5$ mais sa décomposition donne du glucose $C_6 H_{12} O_6$, la différence étant une petite molécule d'eau H_2O , alors que les propriétés diffèrent complètement.....Et le cas était loin d'être unique.

C'est au chimiste allemand Hermann STAUDINGER (1881 - 1965) qu'on doit de connaître le pourquoi de cette différence. En 1925 il comprit qu'il avait affaire, non pas à des petites molécules agglomérées tout en restant distinctes, mais bien à des molécules géantes. Il put démontrer qu'une molécule de cellulose comprend entre 200 et 10 000 unités de glucose. Il donna à ces "nouvelles" unités géantes le nom de MACROMOLECULES.

STAUDINGER, qui reçut le prix NOBEL en 1953, comprit également pourquoi les macromolécules avaient des propriétés aussi particulières : les combinaisons en chaîne s'attiraient mutuellement et étaient donc ainsi comme liées entre elles.

Les chercheurs s'attaquèrent alors méthodiquement à la synthèse des macromolécules, la clé de l'affaire étant la "polymérisation" (poly = nombreux - meros = partie) au cours de laquelle les molécules monomères se fondent ensemble pour former les macromolécules. Cependant l'histoire des fibres synthétiques demeure une suite presque entièrement composée de découvertes fortuites et de coïncidences surprenantes.

Dès 1927, sous l'impulsion du Docteur STINE, directeur du Chemical Department, la société américaine Du PONT de NEMOURS installe à la station d'essais de WILMINGTON un service de recherche fondamentale sur les macromolécules. Ce service est confié, avec toute liberté d'action, à un jeune chimiste de 32 ans, le Docteur Wallace Hume CAROTHERS. (1896 – 1937)

Le but du chercheur était de créer des longues chaînes analogues à celles des produits naturels tels que la cellulose, le cuir, la laine, la soie,.... et contenant des atomes d'oxygène, de carbone, d'hydrogène, et pour certaines, d'azote. Une pareille tentative avait déjà été effectuée en ALLEMAGNE par E. FISHER mais n'avait abouti qu'à des chaînes insuffisamment longues.

Après 6 années de travaux ininterrompus CAROTHERS et son équipe n'arrive pas à quitter le domaine théorique. Certes, par hasard, ils obtiennent un polyester aliphatique dont on pouvait tirer des fibres : à la traction celles-ci s'allongeaient sans se rompre, jusqu'à atteindre quatre fois leur longueur initiale pour devenir plus fine que la soie naturelle.

Les chimistes de Du PONT reconnurent que les macromolécules obtenues, d'abord en désordre, devenaient parallèles quand on les tendait, ce qui donnait à la fibre une résistance extraordinaire. Par contre elles devenaient molles dans l'eau tiède. En raison de cette résistance thermique vraiment très insuffisante CAROTHERS ne chercha pas à mettre au point ce qui était bel et bien le premier **polyester** de synthèse probablement filé dès 1930 (polyester du triméthylène glycol et de l'acide hexaméthylène dicarboxylique)

Bien qu'un brevet déposé en 1931 par CAROTHERS décrive la préparation des polyesters à partir de diacides et de diols, tous les travaux furent stoppés.

L'équipe est au bord du découragement, mais, sous l'impulsion du Docteur E. V. BOLTON, successeur du Docteur STINE, une orientation précise est donnée : réaliser la synthèse d'un polymère qu'on pourrait fondre et filer mais dont le point de fusion serait supérieur à 180°C.

CAROTHERS et son équipe de près de 40 chimistes se tournèrent alors vers les **polyamides** à partir d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine dont les fibres fondaient à 260°C. Les deux molécules initiales contenant chacune 6 atomes de carbone, on appela la nouvelle substance "polyamide 6-6". Le 28 février 1935 la première fibre de polyamide 6-6 était présentée.

CAROTHERS ne s'arrêta d'ailleurs pas là et démontra qu'on pouvait préparer beaucoup d'autres polymères également satisfaisants. Il donna même sa préférence au polymère 5-10. Mais ce fut néanmoins le 6-6 qui fut adopté et testé en filage par Du PONT de NEMOURS à WILMINGTON sous le nom de **NYLON**.

L'étymologie du mot est mal définie : une interprétation pittoresque mais surtout fantaisiste en fait les premières lettres des mots d'une phrase de slang qui, traduite en argot français, donnerait à peu près "Et maintenant, vieux japs, allez vous faire voir" Allusion non déguisée à la joie américaine d'avoir détrôné le monopole de la soie détenu jusqu'alors uniquement par les Nippons. Une autre version propose la première lettre des prénoms des femmes des principaux chercheurs de l'équipe : Nancy, Yolande, Lauren,etc.

En 1936 le procédé paraît au point en demi-grand et Du PONT charge alors une équipe de 230 chercheurs et techniciens du lancement industriel de la fibre de Nylon. Les premiers échantillonnages sont faits en 1937 - 1938 tandis qu'est entreprise la construction de l'usine de SEAFORD (DEL). La première bobine de fil Nylon SEAFORD sortira du métier le 12 décembre 1939.

Le succès allait aussitôt être foudroyant et la recherche de bas nylon par les jeunes femmes américaines confinait presque à la folie. D'autres usines suivront bientôt (MARTINSVILLE, CHATTANOOGA, RICHMOND,) qui contribueront rapidement à l'effort de guerre des Etats Unis. Entre temps Du PONT concédait sa licence tant en Amérique que dans le Monde à 25 firmes.

Un des premiers licenciés fut en FRANCE la société RHODIACETA. En effet Du PONT était licencié de cette firme pour le filage de l'acétate de cellulose, comme il l'avait été du CTA pour la viscose. Cette collaboration a fait que les techniciens de RHODIACETA ont été les premiers avertis en 1937 des résultats obtenus par CAROTHERS. Les accords du 12 juillet 1938 et du 30 mars 1939 confèrent à RHODIACETA l'exploitation du brevet pour la FRANCE, la BELGIQUE, l'ESPAGNE et la SUISSE.

RHODIACETA se met aussitôt au travail et adjoint à son usine de LYON-VAISE, qui filait de l'acétate de cellulose, une seconde usine pour le filage du Nylon. Par suite de la guerre la mise en route est très difficile, en raison d'une part de la rupture des liaisons avec les ETATS UNIS, d'autre part de l'occupation allemande qui oblige à travailler discrètement. De plus il faut étudier un procédé de fabrication des matières premières différent et mieux adapté aux possibilités nationales d'obtention des produits de base.

Le 07 mars 1941 cependant, moins d'un an et demi après SEAFORD, l'usine de VAISE, près de LYON, sort à son tour la première bobine de fil de Nylon.

RHODIACETA ne se contentera pas seulement d'assurer en FRANCE l'exploitation du brevet transmis par Du PONT. Elle va aussitôt après la guerre provoquer la fabrication du Nylon dans les pays pour lesquels elle est licenciée puis dans ceux pour lesquels Du PONT accorde également des licences par la suite :

- * En BELGIQUE à ZWINJNAARDE - Société FABELTA.
- * En ESPAGNE à BARCELONE - Sociedad Anonima de Fibras Artificiales (S.A.F.A.).
- * En SUISSE à EMMENBRÜCKE - Société de la Viscose Suisse.
- * En ALLEMAGNE à FRIBOURG - DEUTSCHE RHODIACETA.
- * En ITALIE avec la Société MONTECATINI à PALLANZA - Société RHODIATOCE.
- * Au BRESIL à SANTO ANDRE - Compania RHODIACETA de SAO PAULO.

Le développement du Nylon en EUROPE se réalise également par I.C.I. et COURTAULDS, licenciés de Du PONT en GRANDE BRETAGNE, qui fondent la BRITISH NYLON SPINNERS avec une usine à PONTIPOOL.

CAROTHERS ne connaîtra jamais les succès de son produit car il se suicida en 1937. Avant sa mort il était devenu une célébrité internationale et il avait écrit un ouvrage dans lequel il déclarait notamment qu'un produit appelé "caprolactame" - un condensé sous forme cyclique de l'acide epsilon amino-caproïque - était impossible à polymériser et qu'on ne pourrait pas avec ce matériau obtenir des fils offrant une bonne résistance à la traction.

Pourtant un chimiste de l'I.G. FARBEN, Paul SCHLACK (1897 – 1987), avait travaillé sur ce produit au début des années 1930 mais il avait abandonné à cause de la crise économique et du lancement des fibres de polychlorure de vinyle par l'I.G. FARBEN. En 1937, devant le succès de CAROTHERS, SCHLACK reprend ses recherches en oubliant les conclusions du maître. Or CAROTHERS s'était trompé et à la surprise générale, le 28 janvier 1938, SCHLACK réussit à polymériser le caprolactame et à obtenir des filaments très analogues à ceux du polyamide 6-6. La nouvelle fibre est nommée "polyamide 6" car le caprolactame contient 6 atomes de carbone. Elle fut lancée plus tard sous le nom commercial de PERLURAN, puis, à partir de 1941, de **PERLON**.

Cette histoire eut un dénouement mémorable. En effet, au printemps de 1938, les dirigeants de l'I.G. FARBEN reçurent dans leurs bureaux des envoyés de Du PONT ayant dans leurs bagages des échantillons d'articles en polyamide 6-6. Du PONT voulait en effet proposer à l'entreprise allemande - son plus redoutable concurrent - de fabriquer sa fibre sous licence afin de s'assurer une sorte de monopole en EUROPE. Coup de théâtre, l'administrateur de l'I.G. FARBEN ouvre son coffre-fort et montre à ses visiteurs un produit très semblable à celui de Du PONT. Bien mieux, les Allemands informent les Américains, qu'au même instant, des émissaires de l'I.G. FARBEN sont en route pour les ETATS UNIS afin de proposer à Du PONT les brevets allemands.

En fin de compte, et pour éviter un coûteux conflit économique, les deux groupes décidèrent d'échanger leurs brevets.

Quelques mois plus tard, en 1939, les chercheurs du groupe français PECHINEY découvraient eux aussi un nouveau produit : le polyamide 11, qui venait s'ajouter aux deux précédents. Cependant la mise au point ne fut terminée qu'en 1944. Ce produit, obtenu par condensation d'un amino-acide à 11 atomes de carbone, connut un développement industriel sous le nom de RILSAN. Sa fabrication pour les fibres textiles a été abandonnée dans les années 70 à cause de l'approvisionnement fluctuant, en qualité et en quantité, de la matière première initiale : l'huile de ricin, et du procédé chimique complexe d'obtention de l'acide. Il subsiste cependant une production pour matières plastiques de par les propriétés spécifiques du produit.

Dans les derniers jours de la seconde guerre mondiale, en avril 1945, P. SCHLACK réussit à s'enfuir dans la partie Ouest de l'ALLEMAGNE, à BOBINGEN, avec ses documents et une installation pilote de polyamide 6. L'usine alors en construction dans la partie est, à LANDSBERG, fut démontée par les Russes et réinstallée près de MOSCOU.

En ce qui concerne les **polyesters**, ce sont deux chimistes anglais, John R. WHINFIELD et James T. DICKSON, qui, en 1941, réussirent là où CAROTHERS avait échoué. Dès 1935 J.R. WHINFIELD en effet avait décidé de travailler dans le développement de fibres synthétiques. Dans les laboratoires de la CALICO PRINTERS ASSOCIATION (Lancashire) ils eurent l'idée de remplacer les diacides aliphatiques, testés sans succès, par un diacide aromatique : l'acide téréphtalique. En le combinant avec l'éthylène glycol ils obtinrent un nouveau polyester duquel on pouvait tirer des fibres dotées d'une bonne résistance à la chaleur et à l'abrasion. Le premier brevet concernant le polyéthylène téréphtalate fut déposé le 29 juillet 1941

La CALICO PRINTERS ASSOCIATION n'étant qu'une entreprise de finissage textile, elle conclut un accord avec l'IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES (I.C.I.) qui déposa des brevets pour le polyester (à partir de 1947 car pendant la guerre les brevets étaient tenus secrets) dans tous les pays du monde sauf aux ETATS UNIS où Du PONT s'assura de l'exclusivité.

En fait, le premier lot valable de polyester fut produit à partir d'une installation pilote en 1944, en utilisant comme matières premières de l'éthylène glycol servant d'antigel et de l'acide téréphtalique utilisé par I.C.I. comme intermédiaire dans la préparation de colorants.

L'acide téréphtalique étant alors un produit assez rare et cher, la production industrielle démarra avec son dérivé diméthylrique : le téréphtalate de diméthyle (D.M.T.) plus facile à obtenir et à purifier. Ce n'est qu'à partir de 1970 environ que l'acide téréphtalique pur a pu être obtenu facilement en grandes quantités.

Aujourd'hui encore le développement mondial des polyesters reste très important.

Il est intéressant de noter que P. SCHLACK synthétisa également en Allemagne, durant la seconde guerre mondiale en 1942, un polyester viable : le polybutylène téréphtalate (PBT). Malheureusement pour lui, les conditions de l'époque ne lui permirent pas de poursuivre ses travaux et il fallut attendre les années 70' pour que le PBT refasse surface.

La dernière des grandes fibres synthétiques de cette époque fut découverte simultanément aux ETATS UNIS et en ALLEMAGNE après 12 ans de recherches. Il s'agit du polyacrylonitrile qui donne des fibres dites "acryliques". Dès 1930, un chimiste allemand spécialiste des fibres, Herbert REIN (1899 - 1956) avait essayé de solubiliser du polyacrylonitrile, substance sèche et cassante. Un premier brevet est déposé en 1931 par l'I.G. FARBEN. Cependant ce n'est qu'en 1942 que REIN et son collaborateur ZERWECK arrivèrent à un procédé intéressant. Leur brevet ne précède que de deux mois celui que Du PONT déposa de son côté aux ETATS UNIS. Ce n'est qu'après la seconde guerre mondiale, en 1948, que furent commercialisées les premières fibres par Du PONT aux U.S.A. et BAYER en ALLEMAGNE avec une forte croissance jusqu'au début des années 80.

Enfin, en ce qui concerne le polypropylène, la mise au point de sa polymérisation date de 1954 par Giulio NATTA de l'Instituto di Chimica Industriale des Politecnico de MILAN (Italie). NATTA utilisa les découvertes de Karl ZIEGLER du MAX PLANCK Institut de MÛLHEIM (Allemagne) sur les catalyseurs stéréospécifiques, connus depuis sous le nom de "catalyseurs ZIEGLER-NATTA". K. ZIEGLER et G. NATTA reçurent le prix NOBEL en 1963. Le premier site de production du polypropylène, construit par MONTECATINI, démarra en 1957 en Italie. Le développement fut foudroyant et le polypropylène peut être considéré aujourd'hui comme l'un des polymères thermoplastiques les plus importants du fait, entre autres, de son coût relativement bas. C'est en 1962 que fut lancé, par CELANESE Canada, la première fibre texturée pour tapis en polypropylène. Sur une production estimée en 1996 à 16 000 000 tonnes seulement environ 1 / 4 est affecté à des applications textiles et para-textiles (fils, fibres et ruban/laminette)

Pour terminer cette évocation historique, nous ne manquerons pas de remarquer que la vitesse à laquelle l'industrie chimique a réussi à fabriquer la série des fibres de synthèse est assez impressionnante :

- | | |
|--|----------|
| * Du premier élevage du vers à soie à la notion que l'homme pourrait, lui aussi, fabriquer des fils | 2500 ans |
| * Des premières théories à la production de la soie artificielle | 300 ans |
| * De l'obtention sans le savoir de macromolécules aux explications de STAUDINGER. | 80 ans |
| * De la découverte de la première grande fibre industrielle (polychlorure de vinyle) à la fibre acrylique. | 12 ans |

Le cas de la fibre de polypropylène est particulier car l'application textile est apparue plusieurs années après le lancement du polymère pour matière plastique.

Il est très peu probable que dans les années prochaines on observe l'apparition de nouvelles fibres synthétiques textiles destinées à une production de masse comme cela a été le cas pour les polyamides, les polyesters, les polyacryliques et le polypropylène. Les progrès portent surtout actuellement sur des procédés plus économiques d'accès aux molécules monomères. On peut noter cependant les tentatives récentes (1996 - 1997) de relance du polyamide 4-6 et de lancement réussi du polypropylène téréphtalate (PPT) et du polyéthylène naphthalénate.

En ce qui concerne le polyester PET, qui représente les tonnages les plus importants et qui se développe également dans des utilisations non textiles comme l'emballage des boissons, les évolutions prévisibles vont dans le sens d'énormes installations de polycondensation (plus de 500 t./ jour), intégrées à la préparation des monomères, et avec des procédés optimisés. Les prévisions évoquent même pour les premières années du XXI^{ème} siècle des installations frisant les 1 000 tonnes / jour.

Les textiles de haute technologie pour des applications très spécifiques sont toujours évidemment l'objet de travaux importants mais les tonnages produits sont hors de proportion avec ceux des textiles de base. La prochaine révolution viendra peut-être des biotechnologies qui proposeront des fibres textiles attractives non liées au pétrole mais tirées de plantes cultivables : polylactones issues du maïs par exemple ?? (Voir le paragraphe 10 du chapitre DIX NEUF°)

COMPLÉMENT

QUELQUES DATES IMPORTANTES QUI ONT MARQUÉ LES CINQUANTE DERNIÈRES ANNÉES DU XX^{ème} SIÈCLE **- ESSENTIELLEMENT EN EUROPE -**

(d'après CHEMICAL FIBER INTERNATIONAL – Vol 50, April 2000)

- 1950** La production mondiale de fibres chimiques est de 1,7 millions de tonnes dont 1,6 millions de tonnes de fibres cellulosiques.
- 1950** VEREINIGTE GLANZSTOFF FABRIKEN AG commence la production de PERLON à OBERBRUCH en ALLEMAGNE.
- 1952** La société allemande RHODIACETA AG lance la production de Nylon à FRIBOURG en Allemagne.
- 1953** Hermann STAUDINGER, le père de la chimie macromoléculaire, reçoit le prix NOBEL.
- 1954** BAYER débute la production de fibres polyacryliques "DRALON".
HOECHST lance une fibre polyester sous la marque "TREVIRA".
- 1955** GLANZSTOFF et FARBERWERKE HOECHST AG débutent la production de polyester sous licence ICI sous les marques "DIOLEN" et "TREVIRA".
- 1959** Du PONT lance la première fibre élastane sur le marché américain : le "DACRON".
Lancement en Italie d'une installation pilote de fibre polypropylène selon le procédé de Giulio NATTA.
- 1960** La production mondiale de fibres chimiques est de 3,4 millions de tonnes dont 2,7 millions de cellulosiques et 700 000 tonnes de synthétiques.
Du PONT améliore la fabrication du Nylon6-6 et du polyester "DACRON" pour les usages avec le coton.
Lancement d'un type de PERLON à section non circulaire.
Le Docteur OHLINGER, Directeur de FARBERWERKE HOECHST AG, déclare qu'il n'apparaîtra pas de nouvelle fibre synthétique dans un futur proche.
Des fibres bicomposants sont développées par plusieurs producteurs.
Un monofilament fluorocarboné est introduit sur le marché : le "TEFLON".
- 1961** Du PONT fonde Du PONT de NEMOURS International SA à GENEVE pour promouvoir ses ventes de fibres en EUROPE, et particulièrement le LYCRA.
- 1962** Du PONT commence les tests de production d'une fibre polyamide aromatique : m. aramide "NOMEX".
- 1963** Le développement des fibres chimiques stimule le marché des machines textiles. Plusieurs procédés de texturation, dont l'air-jet TASLAN, et les machines de tricotage circulaire initient un boom du jersey
- 1964** Le terme générique "polynosiques" est posé à partir de l'expression française "polymères non synthétiques"
TOYO CHEMICAL Co et ELECTRO CHEMICAL Industries Co développent au JAPON la fibre "SUPERENVILON", à partir d'un copolymère de PVC et de PVA.
LENZING présente une super fibre de viscose.
Les premières fibres de polyoléfines sont introduites sur le marché américain.

- 1965** Les non tissés commencent leur brillante carrière. Du PONT et FREUDENBERG lancent leurs produits pratiquement en même temps.
Le terme générique "MODAL" est enregistré la nouvelle fibre super viscosse de LENZING.
La filiale anglaise de MONSANTO développe une fibre élastane : l'ELURA.
Des fibres bicomposés multicouches sont présentées comme base de microfibrilles.
- 1966** La fibre élastane de BAYER, le "DORLASTAN", est introduite sur le marché.
BASF commence la production de fibres acryliques.
- 1967** Le **Tex** est introduit sur le plan mondial comme unité de mesure de la finesse des fibres.
- 1969** AKU et GLANZSTOFF fondent ENKA GLANZSTOFF.
Bob GORE développe un procédé basé sur une couche de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Ce procédé sera commercialisé un an plus tard sous le nom de "GORE-TEX".
- 1970** **La production mondiale de fibres chimiques est de 8,4 millions de tonnes dont 3,6 millions de cellulosiques et 4,8 millions de synthétiques.**
- 1970** Il est pour la première fois possible d'obtenir des microfibrilles par filage direct et non plus par splittage de multicomposants.
Apparition de fibres antistatiques et de fibres résistantes au feu.
Plusieurs sociétés commencent à s'intéresser à la fibre de carbone.
- 1972** Pour la première fois la production de polyester dépasse la production de polyamide.
- 1973** Apparition d'un polyester teignable sans véhiculeur.
La fibre p-aramide "KEVLAR" est présentée par Du PONT. Elle sera commercialisée en 1975.
- 1976** BAYER développe une fibre acrylique micro-poreuse.
COURTAULDS donne le nom de "VILOFT" à sa nouvelle fibre viscosse creuse.
Une fibre viscosse flame-retardant apparaît sur le marché.
- 1977** BAYER présente une fibre acrylique absorbante sous le nom de "DUNOVA".
- 1978** Développement du procédé open-end de filature des fibres courtes ou en mélange
Apparition des fibres anti pilling (anti boulochage)
- 1980** **La production mondiale de fibres chimiques est de 14,3 millions de tonnes dont 3,5 millions de cellulosiques et 10,8 millions de synthétiques.**
- 1983** Des fibres acryliques sont utilisées en remplacement de l'amiante.
De nouveaux développements sont annoncés dans le domaine des fibres céramiques, des fibres inorganiques et des fibres métalliques.
- 1985** LENZING développe une fibre résistante à la température (P84) sur la base d'un polyimide aromatique.
HOECHST introduit dans le monde de la mode, avec ses partenaires, des microfibrilles en polyester : "TREVIRA FINESSE" et "TREVIRA MICROFINESSE".
ENKA AG présente une membrane polyester "SYMPATEX" anti vent et respirante
BASF présente une fibre pour usages techniques à base de mélamine, résistante à la température et aux agents chimiques, ainsi qu'anti-feu.
- 1986** Large développement des fibres méta et para aramides.
- 1987** AKZO AG lance la fibre para aramide "TWARON".
- 1990** **La production mondiale de fibres chimiques est de 19,4 millions de tonnes dont 3,2 millions de cellulosiques et 16,2 millions de synthétiques. Les fibres de verre ne sont pas comprises.**
- 1991** La fibre textile de mélamine de BASF est lancée sur le marché sous le nom de "BASOFIL". Elle est produite sur une installation pilote entre 1992 et 1997 à LUDWIGSHAFEN en ALLEMAGNE.
- 1992** COURTAULDS lance sur le marché américain sa fibre "LYOCELL" . Elle sera connue l'année suivante sous la marque "TENCEL".
- 1994** Un polyester amide biodégradable est développé par BAYER.
- 1997** CELANESE présente une fibre d'acétate anti microbienne à grande stabilité dans le temps.
SHELL CHEMICAL démarre la production de polymère PTT aux USA.
LENZING commence la production de fibres "LENZING LYOCELL" en AUTRICHE.
- 1998** COURTAULDS commence la production de fibres "TENCEL" en ANGLETERRE.
- 2000** **La production mondiale de fibres chimiques est de 28,0 millions de tonnes dont 2,7 millions de cellulosiques et 25,3 millions de synthétiques. On prévoit en 2010 35 millions de tonnes de synthétiques, avec les polyesters et le polypropylène comme leaders.**

Brevet d'Invention

sans garantie du Gouvernement

Durée: *Quinze* ans.
N° 165,349

LOI DU 5 JUILLET 1844.

EXTRAIT.

Art. 32.

Les brevets qui n'ont pas acquis au moins le caractère de nouveauté au moment de leur dépôt, et qui n'ont pas été déclarés valables par le jury d'invention, sont nuls et de nul effet.

Art. 33.

Le brevet qui n'a pas acquis au moins le caractère de nouveauté au moment de son dépôt, et qui n'a pas été déclaré valable par le jury d'invention, est nul et de nul effet.

Le Ministre du Commerce,

Vu la loi du 5 juillet 1844;

Vu le procès-verbal dressé le 11 novembre 1844, à 2 heures
minutes, au Secrétariat général de la Préfecture du département
de Doubs, et constatant le dépôt fait par le sieur

Chardonnet

d'une demande de brevet d'invention de *Quinze* années, pour
la fabrication de *soie artificielle* par le
procédé *à la chaux*

Arrête ce qui suit:

Article premier.

Il est déclaré au sieur *Chardonnet* (Né à *Montceau*)
résidant pour le moment à *l'Archevêché*
Doubs,
sans examen préalable, à *soie artificielle* et *à la chaux*, et sans garantie, soit de
la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de la fidélité
ou de l'exactitude de la description, un brevet d'invention de *Quinze*
années, qui ont commencé à courir le 11 novembre 1844,
pour la fabrication de *soie artificielle* par le
procédé *à la chaux*.

Article deuxième.

Le présent arrêté, qui constitue le brevet d'invention, est déclaré
pour l'usage de la loi.

Le présent arrêté a été inscrit au registre des brevets d'invention
dépensés à l'effet de la

le 11 novembre 1844, au nombre *de* *un* des doubles de la description
dépensés à l'effet de la

le 11 novembre 1844, au nombre *de* *un* des doubles de la description
dépensés à l'effet de la

le 11 novembre 1844, au nombre *de* *un* des doubles de la description
dépensés à l'effet de la

UNITED STATES PATENT OFFICE

2,071,250

LINEAR CONDENSATION POLYMERS

Wallace H. Carothers, Pennsbury Township, Chester County, Pa., assignor to E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del., a corporation of Delaware

Application July 1, 1931, Serial No. 548,701

28 Claims. (Cl. 268--166)

This invention relates to the preparation of high molecular weight linear superpolymers having unusual and valuable properties, and more particularly it relates to the production of fibres from synthetic materials, and to a new method of propagating chemical reactions.

Linear condensation polymers of various types, particularly linear polyesters, have been described in the scientific and patent literature (Carothers and Arvin, J. Am. Chem. Soc. 51, 2360 (1929); Carothers and Van Natta, *ibid.*, 52, 314 (1930); Lycan and Adams, *ibid.*, 51, 3450 (1929), and in the applications of Wallace H. Carothers, Serial Numbers 362,841 now Patent No. 2,012,267 and 406,721 now Patent No. 1,995,291 filed August 1, 1929 and November 12, 1929, respectively). Through the application of the principles set forth in these citations, linear polyesters of moderately high molecular weight have been obtained. Thus, if ethylene glycol and succinic acid in equivalent amounts are heated together in a closed container one obtains a mixture in the form of a liquid or pasty mass which is partly composed of polymeric ethylene succinate of low molecular weight together with water, unchanged succinic acid, and unchanged glycol. If the same reactants are heated in a distilling flask arranged so that the water can distill out of the reaction mixture as fast as it is formed, practically all the succinic acid and glycol are finally used up and the product consists of polymeric ethylene succinate having a molecular weight of about 1500. If the heating of this product is continued in the distilling flask under vacuum its molecular weight finally rises to about 3000. At this stage an apparent limit has been reached, and so far as I am aware no linear condensation polymers having the same unique properties and having an average molecular weight as high as my new compounds have ever been prepared hitherto.

The synthetic linear condensation superpolymers produced in accordance with the present invention are suitable for the production of artificial fibres which are pliable, strong, and elastic and which show a high degree of orientation along the fibre axis. In this respect they resemble cellulose and silk which, as recent researches have proved, are also linear superpolymers (Meyer, *Biochemische Zeitschrift*, 214, 253-261 (1928)). So far as I am aware, no synthetic material has hitherto been prepared which is capable of being formed into fibres showing appreciable strength and pliability, definite orien-

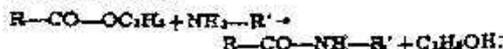
50 tation along the fibre axis, and high elastic recovery in the manner characteristic of the present invention. It is true that Staudinger has frequently emphasized the probable structural analogy between polyoxymethylene and cellulose, and he has shown (Z. Krist. 70, 193 (1929)) that it is possible to obtain polyoxymethylene in the form of oriented fibres, but these fibres are only a few millimetres in length and they are very fragile. It is true also that threads or filaments can be drawn from any tough thermoplastic resin, and British Patent 303,867 (French equivalent 667,077) discloses a process for making artificial silk in which a condensation product of a polyhydric alcohol and a polybasic acid or its anhydride is employed as a raw material. British Patent 303,468 discloses a process for making synthetic fibres from a urea-formaldehyde resin. But there is nothing in the disclosures of these references to indicate that the filaments or fibres are sufficiently strong or pliable to have any utility, and insofar as I am able to ascertain, filaments or fibres produced in accordance with the disclosures of these patents do not have any useful degree of pliability, strength, or elasticity.

Before considering in detail the objects of the invention and the methods for their attainment, it will be advantageous, for a better understanding of the present invention involving the production of linear condensation superpolymers, to refer to certain definitions and considerations involved in the production of the known linear condensation polymers.

I use the term condensation to name any reaction that occurs with the formation of new bonds between atoms not already joined and proceeds with the elimination of elements (H₂, N₂, etc.) or of simple molecules (H₂O, C₂H₅OH, HCl, etc.). Examples are: esterification,



amide formation,



ether formation,



anhydride formation,



Condensation polymers are compounds formed by the mutual condensation of a number of (func-