- Action inhibitrice des streptocoques producteurs de nisine sur le développement des sporulés anaérobies dans le fromage de Gruyère fondu. *J. Dairy Res.*, **19**, 187 à 193. 1952.
- [14] J. S. KOOP et J. W. PETTE. Het toepassen van antibiotica afscheidende melkzuurstreptococcen als zuursel bij het tegengaan van boterzuurgisting in kaas. *Neth. Milk and Dairy J.*, **6**, 317 à 322. 1952.
- [15] G. A. COX. A simple method for detecting « non acid » milk. *N. Z. J. Agr.*, **49**, 231 à 234. 1934.
- [16] A. KELNER. A method for investigating large microbial populations for antibiotic activity. *J. Bact.*, **56**, 157 à 162. 1948.
- [17] A. HIRSCH, M. McCLINTOCK et G. MOCQUOT. Observations on the influence of inhibitory substances produced by the lactobacilli of Gruyère cheese on the development of anaerobic spore-formers. *J. Dairy Res.*, **19**, 179 à 186. 1952.
- [18] M. BRIGGS. The classification of Lactobacilli by means of physiological tests. *J. gen. Microbiology*, **9**, 234 à 248. 1953.

SUPPLÉMENT TECHNIQUE

L'EMPLOI DE LA CASÉINE COMME STABILISANT DES PEINTURES AU LATEX

par

G. GÉNIN

Ingénieur E. P. C.

Nous avons déjà étudié, dans cette rubrique, l'utilisation de la caséine dans la préparation de stabilisants pour peintures au latex [1]. L'importance qu'ont prise les peintures de ce type dans la décoration moderne et les débouchés importants que constitue pour la caséine la fabrication de ces peintures mérite que l'on revienne à nouveau sur cette question.

C'est en 1949 que les peintures au latex ont fait leur apparition aux Etats-Unis. Le développement des applications de ces peintures a été tel qu'on estime qu'aujourd'hui près de 50 % des travaux de peintures effectués à l'intérieur des habitations comportent l'emploi de peintures au latex. Or, depuis peu, ces produits sont également utilisés pour les travaux de protection extérieure des bâtiments et on envisage même de les utiliser pour les peintures industrielles, c'est-à-dire pour la protection des métaux.

En France, l'utilisation de ces peintures a été moins généralisée, mais la création de nouvelles fabriques de latex d'élastomères va mettre à la disposition des utilisateurs français des peintures de ce type.

Initialement, l'expression « latex », lorsqu'on l'appliquait à des produits utilisés dans la préparation des peintures, visait

essentiellement des émulsions de copolymères de styrène-butadiène ou de styrène-plastifié. Aujourd'hui d'autres types de peintures au latex ont fait leur apparition, constitués d'émulsions d'acétate de polyvinyle ou d'émulsions de résines acryliques. Néanmoins, les renseignements que nous allons donner, s'ils visent essentiellement les latex de styrène-butadiène, s'appliquent également aux autres types de latex. Ces renseignements sont empruntés à une étude de H. K. SALZBERG qui appartient d'ailleurs à une grande firme laitière américaine, la Société Borden, qui a créé une filiale chargée essentiellement de fabriquer différents produits chimiques dont certains utilisent les sous-produits de l'industrie laitière comme matière première [2].

Le rôle des agents stabilisants dans les peintures au latex

Les agents stabilisants additionnés au latex ont pour but essentiel de retarder ou d'empêcher complètement les risques de coagulation qui peuvent se produire dans la fabrication, le magasinage ou l'utilisation de ces peintures au latex. Mais on englobe également, sous le nom de stabilisants, des agents qui ont pour objet de réduire les variations de viscosité du produit, de s'opposer à l'altération bactérienne et également, dans le cas de peintures, d'éviter les changements de coloration. Toute peinture constituée par une suspension de pigments dans un liant approprié bénéficie d'une stabilité qui dépend d'un équilibre convenable entre certaines forces chimiques et physiques, mais le temps, les variations de température, l'agitation et d'autres facteurs peuvent détruire cet équilibre.

Le passage des peintures à l'huile aux peintures en émulsion, dans lesquelles le liant se trouve remplacé par une solution aqueuse a, en général, rendu plus complexes les phénomènes qui règlent la stabilité de ces peintures. Celles-ci sont constituées de particules de résine additionnées ou non de pigments en suspension dans l'eau et lorsqu'on applique ces dispersions, les particules se collent les unes aux autres, en formant un film continu protecteur. Mais pendant la préparation et le magasinage des peintures, il faut éviter cette coalescence des particules de résine et la décantation des pigments, phénomènes rendus plus aisés par suite de la faible viscosité du liant. On parvient à éviter la coagulation des peintures au latex par l'addition d'un stabilisant et d'un épaississant.

L'emploi des protéines comme agent stabilisant

On parvient à retarder la coalescence des particules de résine en suspension dans un latex en imitant ce que fait la nature dans

le latex de caoutchouc, c'est-à-dire en entourant les particules de résine d'une enveloppe de nature protéinique. Cette enveloppe est caractérisée par l'emploi d'un produit qui doit présenter un poids moléculaire élevé et par conséquent une forte viscosité, une bonne solubilité dans l'eau, et cette enveloppe doit en outre communiquer aux particules de résine une charge électrique telle que ces particules se repoussent les unes les autres lorsqu'elles sont en suspension dans la peinture. Or, parmi les produits qui possèdent l'ensemble de ces qualités, il faut citer au premier rang la caséine et les caséinates et, dès le début de l'apparition des peintures au latex, on a décrit l'emploi de la caséine comme agent stabilisant [3].

Pratiquement, l'industrie des peintures utilise la caséine sous la forme d'une solution ammoniacale. Il importe d'employer une caséine de qualité convenable et de ne pas ignorer que, suivant son origine, la caséine utilisée peut présenter des caractéristiques très variables. Deux qualités essentielles sont exigées de la caséine utilisée dans l'industrie des peintures : ce sont l'absence d'impureté minérale d'une part, et une grande pureté bactériologique. L'industrie est aujourd'hui à même de fournir des qualités de grande pureté dont on apprécie souvent les qualités de conservation en procédant, sur une suspension dans l'eau de ce produit, à un essai d'incubation connu sous le nom d'essai WARTH [4].

Préparation des stabilisants à base de caséine

La caséine constitue aujourd'hui la base d'un grand nombre de stabilisants que l'on trouve dans le commerce sous la forme sèche ou sous la forme liquide, ce qui évite au fabricant d'avoir à préparer les agents stabilisants proprement dits destinés à être incorporés dans la peinture.

La préparation de ces agents stabilisants exige l'emploi d'une caséine de haute qualité et présentant des caractéristiques uniformes. La caséine est solubilisée par addition d'alcali, généralement des composés de potassium ou d'ammonium. On évite en effet l'emploi de composés de sodium, car l'expérience a montré qu'une trop forte proportion d'ion sodium dans la peinture favorise l'apparition d'un défaut connu sous le nom d'efflorescence [5]. Pratiquement, on préfère d'ailleurs l'emploi d'ammoniaque comme solvant de la caséine par suite de sa volatilité ; une fois la pellicule de peinture appliquée, l'ammoniac s'évapore et il subsiste dans le film de peinture de la caséine sous une forme présentant une bonne résistance à l'humidité. Généralement, on incorpore dans ces stabilisants à base de caséine une certaine proportion d'agent de conservation destiné à la fois à faciliter le magasinage de cet agent

et en même temps à augmenter la durée de conservation de la peinture elle-même. Nous reviendrons d'ailleurs un peu plus loin sur cette question des agents de conservation. On signalera enfin que certains agents de stabilisation à base de caséine renferment des sels ayant la propriété de durcir les protéines, ce qui augmente la résistance au lavage des pellicules de peinture.

Pratiquement, les agents stabilisants à base de caséine sont livrés sous deux formes, soit sous la forme de poudre, soit sous la forme liquide. Les stabilisants en poudre sont des produits facilement solubles, de telle sorte que le fabricant de peinture n'a qu'à procéder à leur dissolution avant l'emploi des produits. La dissolution peut être avantageusement effectuée dans des mélangeurs à double enveloppe chauffés par circulation d'eau chaude, mais on peut également utiliser de simples mélangeurs à condition d'employer de l'eau chaude pour préparer la dissolution. Les solutions sont généralement préparées à la concentration de 15% et leur viscosité est suffisamment faible pour permettre le mélange facile de ces solutions dans la peinture.

Les agents stabilisants livrés à l'état liquide ont habituellement une concentration qui varie, suivant les marques, de 15 à 50%. Les produits ayant la plus forte concentration sont généralement les plus économiques et il faut, bien entendu, tenir compte de cette concentration qui doit être indiquée par le fournisseur dans la préparation des peintures.

Le prix d'un agent stabilisant liquide doit d'ailleurs être calculé en se basant sur la concentration du produit que l'on peut grossièrement apprécier par la détermination du résidu sec. Les différents produits liquides que l'on trouve dans le commerce présentent pratiquement la même efficacité, s'ils sont employés en quantité telle que la proportion de caséine contenue dans la peinture soit la même.

Les peintures au latex doivent être additionnées d'agents de conservation afin d'empêcher le développement des bactéries et des moisissures au cours de leur stockage et la présence d'un agent stabilisant à base de caséine rend encore plus nécessaire l'emploi d'un tel agent de conservation. Ce dernier doit à la fois éviter la décomposition protéolytique de la protéine et le développement des moisissures dans la peinture. Parmi les produits qui se sont révélés les plus efficaces, nous citerons les sels de potassium de l'orthophénylphénol et les phénols chlorés. Employés en proportions convenables, ces agents permettent de conserver les peintures au latex dans des conditions normales de magasinage pendant au moins un an.

Comportement des agents stabilisants à base de caséine en présence de pigments contenant du calcium

Lorsque le problème s'est posé d'utiliser des agents stabilisants à base de caséine, on a craint que l'emploi dans la préparation des peintures de pigments au dioxyde de titane contenant du calcium pourrait provoquer des difficultés résultant de la formation de complexes et de la perte de l'efficacité de l'agent stabilisant. En fait, l'expérience a montré que la précipitation de la caséine dans les peintures au latex par le calcium contenu dans certains pigments n'était pas toujours à craindre. On a observé que certains stabilisants à base de caséine donnaient entière satisfaction, alors que d'autres se révélaient moins favorables et finalement, on a été conduit dans certains cas à utiliser des combinaisons d'amidon et de caséine comme agent stabilisant lorsque la peinture contient des pigments renfermant du calcium.

On doit à RONAI et WEISBERG [6] des travaux qui ont montré que l'épaississement des peintures à base de latex de styrène butadiène et contenant en outre comme pigments ou comme charges du sulfate de calcium ou du carbonate de calcium, épaississement qui se produit lorsqu'on utilise de la caséine brute comme agent stabilisant, peut être évité en utilisant :

a) Soit du caséinate de potassium préparé par séchage par atomisation d'une solution de caséine dans la potasse caustique ;

b) Soit du caséinate d'ammonium obtenu par séchage par atomisation d'une solution de caséine dans l'ammoniaque ;

c) Soit en chauffant la solution de caséine utilisée avec du bisulfite de sodium.

On peut enfin empêcher totalement l'épaississement observé en utilisant de la caséine hydrolysée par un enzyme. Les caséines modifiées utilisées dans ces conditions fournissent des peintures qui ont une viscosité initiale relativement faible. Il faut alors incorporer dans ces peintures des agents épaississants. L'emploi de caséine hydrolysée par un enzyme a également l'avantage de permettre de préparer des peintures qui résistent à des congélations et à des décongélations successives.

Quelques mots doivent être dits du rôle des épaississants. Le rôle essentiel de la caséine est en effet, comme nous l'avons vu, d'empêcher par la formation d'une pellicule de protéine adsorbée autour des particules de résine la coalescence de ces particules. Cependant, la proportion dans laquelle la caséine est utilisée est trop faible pour agir d'une façon sensible sur la viscosité de la peinture. Les solutions de protéine utilisées sont en effet beaucoup

plus fluides que certaines solutions de gommés végétales solubles dans l'eau, de dérivés cellulósiques, ou d'acrylates polymérisés. Il y a donc, dans la plupart des cas, intérêt à ajouter à la peinture, à côté du stabilisant un agent épaississant. On pourra employer dans ce but des substances telles que méthylcellulose ou carboxyméthyl-cellulose, ou sels de potassium ou d'ammonium d'un éther acrylique. Certaines gommés naturelles ou d'autres colloïdes ont également été proposés, comme par exemple les alginates. Ces produits doivent présenter une bonne résistance à l'alcalinité de la peinture.

Contrôle des caractéristiques physiques des peintures au latex

Lorsque, après quelques études préliminaires, on a procédé à la fixation d'une formule de peinture au latex, contenant les différents constituants que nous avons passés en revue, il importe de procéder à quelques essais en vue de vérifier les caractéristiques physiques essentielles de cette peinture. Sans décrire d'une façon complète les nombreux contrôles auxquels le fabricant de peinture peut être conduit, nous dirons quelques mots de deux caractéristiques essentielles sur lesquelles l'emploi de l'agent stabilisant peut exercer un rôle important.

La première de ces caractéristiques est la stabilité de la viscosité de la peinture. Cette viscosité est en effet susceptible de varier et certains facteurs comme l'élévation de la température, peuvent entraîner d'importantes modifications de la viscosité. On utilise généralement, pour l'appréciation de la viscosité, soit le viscosimètre Stormer [7], soit le viscosimètre Brookfield [8]. On estime qu'une peinture convenablement stabilisée doit avoir une stabilité qui ne varie pas, lorsqu'elle est maintenue à 60° pendant au moins 300 heures. On a parfois attribué la perte graduelle de viscosité qu'on observe lorsqu'une peinture est conservée en magasin à une destruction de l'agent stabilisant. Pratiquement, la destruction de la molécule de caséine, lorsqu'elle se produit dans une peinture, doit être attribuée plus à un phénomène d'hydrolyse sous l'influence de l'alcalinité du milieu qu'à une action des bactéries.

L'autre propriété intéressante à vérifier est la résistance de la peinture à des congélations et à des décongélations successives. Il n'existe pas encore de méthode standard permettant d'apprécier cette propriété. Cependant, en 1952, le Northwestern Club de la Federation of Paint and Varnish Production Clubs a publié les résultats d'essais effectués sur cinq agents stabilisants à base de protéine [9]. Les échantillons de peinture étaient soumis à une

température de -18° C. pendant 16 heures, ils étaient ensuite ramenés à la température ordinaire et maintenus à cette dernière pendant 7 heures. Les essais étaient répétés pendant trois cycles. On a constaté que certaines peintures se comportaient parfaitement dans ces conditions, alors que d'autres présentaient des phénomènes de coagulation. Par exemple, les peintures à base de polystyrène plastifié résistent beaucoup moins bien à cet essai que les peintures à base de latex de styrène-butadiène. On peut cependant améliorer très nettement le comportement d'une peinture dans ces conditions d'essai par l'addition d'une proportion suffisante d'un agent stabilisant à base de caséine.

Préparation et emploi des stabilisants à base de caséine

Les stabilisants livrés par le fournisseur sous la forme d'une poudre sèche doivent être dissous au moment de leur emploi, par le fabricant de peinture, dans une certaine quantité d'eau chaude, de façon à préparer une solution à 15 %. Dans ce but, on opère comme suit : on trempe 10 parties de caséine dans 67 parties d'eau tiède, en opérant dans un récipient légèrement chauffé et muni d'un agitateur. Lorsque la caséine est convenablement mouillée on ajoute au mélange une partie d'ammoniaque à 26° Bé et on élève la température à 80° environ. On maintient cette température pendant 15 à 20 minutes et on refroidit.

La méthode inverse, qui consiste à chauffer la caséine et l'eau avant l'addition d'ammoniaque, est parfois recommandée, car on évite ainsi d'avoir à opérer, à un certain moment de la préparation, sur un mélange relativement visqueux. Cependant, lorsqu'on utilise ce procédé et qu'on l'applique à certaines qualités particulières de caséine, on risque d'obtenir des solutions relativement épaisses.

Si on utilise un agent stabilisant contenant déjà les alcalis solubilisants nécessaires, on opère de la même façon, mais sans addition d'ammoniaque ou d'autres composés alcalins. Enfin les stabilisants du commerce livrés à l'état liquide peuvent être employés sans préparation préalable.

En ce qui concerne l'incorporation de l'agent stabilisant dans la peinture, étant donné que la solution de caséine peut être considérée comme une dispersion de particules colloïdales et qu'en conséquence cette solution présente la structure de la peinture elle-même, on commence généralement par la mélanger aux pigments en opérant dans un broyeur à rouleaux ou dans un moulin colloïdal. On peut d'ailleurs n'utiliser à ce moment qu'une partie de la solution de caséine. Il y a intérêt à opérer sur la solution de caséine

encore chaude et ce n'est qu'après qu'on ajoute les autres constituants de la peinture, c'est-à-dire agents antimousse, désodorisants, plastifiants, et éventuellement, agents épaississants. Tous les spécialistes sont d'accord sur le fait que le latex proprement dit ne doit être ajouté qu'en dernier lieu et en agitant modérément.

Le stabilisant ne constitue qu'une partie minime de la peinture si on envisage le pourcentage en poids qu'il représente dans le produit final. Cependant son prix n'est pas négligeable et si, par exemple, on emploie dans la peinture 1% de la qualité de caséine convenable, le prix de la caséine, en y comprenant également le prix des agents alcalins solubilisants, peut représenter environ 2% du montant total des matières premières et ce pourcentage peut même s'élever à 3 ou 5% lorsqu'on utilise des stabilisants préparés à l'avance, c'est-à-dire solubilisés.

Le choix entre l'emploi de caséine telle quelle ou de caséine solubilisée dépendra donc des frais qu'entraîne la préparation dans la fabrique de peinture de la dissolution de caséine, en tenant compte, bien entendu, des frais de main-d'œuvre, de l'amortissement du matériel et des dépenses de surveillance rendues indispensables si on veut éviter les préparations défectueuses.

On peut dire aujourd'hui que l'emploi de caséine ou de stabilisant à base de caséine donne satisfaction à la fois au fabricant de peinture et à l'utilisateur de peinture. Jusqu'à présent, la caséine a surtout été utilisée comme agent stabilisant des peintures à base de latex de styrène-butadiène ou de polystyrène. Cependant, l'apparition de nouveaux latex obligera les utilisateurs de ces produits à vérifier si la caséine peut donner dans ces nouvelles fabrications les mêmes avantages, ou si l'emploi de divers latex ne risque pas de conduire à des exigences nouvelles. Il y a donc dès maintenant, une étude à faire qui doit être menée en collaboration par les fabricants de caséine et par les fabricants de peinture, afin de mettre au point les méthodes de fabrication les meilleures.

RÉFÉRENCES

- [1] G. GÉNIN. *Le Lait*, **35**, n° 341-342, 29. 1955.
- [2] H. K. SALZBERG. *Paint Varnish Prod.*, **44**, n° 10, 35. 1954.
- [3] L. A. MELSHEIMER et W. H. HOBACK. *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 717. 1953.
- [4] H. A. GARDNER et G. G. SWARD. « Physical and chemical examination of paints, varnishes and lacquers ». 11^e éd., 1950. Editeur: Henry A. Gardner Laboratory, Bethesda, Mid.
- [5] Prevention of Efflorescence on latex paints. Une brochure publiée par Dow Chemical Co, Midland. 1952.
- [6] K. S. RONAI et S. M. WEISBERG. *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 774. 1954.

- [7] Spécification fédérale TT-P-141b, Méthode 428-1. 1949. Publiée par Superintendent of Documents. Washington D. C.
[8] D. A. BIXLER. *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 739. 1953.
[9] *Amer. Paint J.*, 21 novembre 1952. 8.

Bulletin Bibliographique

1^o JOURNAUX, REVUES, SOCIÉTÉS SAVANTES

Colles et peintures

Metlitskaya (R. A.). — L'emploi de la caséine dans la préparation des produits de finition pour cuir. Nauch.-Issledovatel. Trudy Tsentral., 1953, n^o 21, p. 38.

Les produits de finition pour cuir doivent avoir des caractéristiques qui dépendent du type de cuir à traiter et de la nature de sa surface. Les cuirs qui ont une surface dense se mouillent difficilement et n'absorbent pas les colorants, tandis que les cuirs qui ont une surface poreuse avec un grand nombre de pores ouverts absorbent fortement les colorants.

La gélatine et la caséine augmentent l'adhérence du film au cuir et la gélatine améliore également l'élasticité. L'albumine d'œuf améliore le lustre et la résistance à l'eau de la pellicule de produit de finition. L'albumine du sang approfondit la nuance et augmente le lustre et la résistance à l'eau, tout en favorisant le vieillissement de la pellicule. La gomme laque enfin est analogue par ses effets, à une caséine de haute qualité, elle a de meilleures propriétés mouillantes que la caséine, mais fournit une pellicule qui est plus cassante et moins adhésive.

Jahn (R. G.). — Influence du latex Dow 512-R sur les propriétés rhéologiques de produits d'encollage à base d'argile, de caséine, d'alpha-protéine ou d'amidon. Tappi, 1956, t. XXXIX, p. 725.

On a établi les rhéogrammes au moyen du viscosimètre Hercules d'un certain nombre de formules d'encollages pour papier couché, à base d'argile de différentes concentrations, avec ou sans présence de sesquisilicate de sodium et de savon. Dans certains cas, la caséine, l'alpha-protéine et l'amidon, étaient remplacés par une certaine proportion de latex.

Les résultats obtenus montrent que le latex est un agent modifiant intéressant pour les produits d'encollage contenant ces diverses protéines. Le latex ayant une viscosité plus faible que celle des solutions de caséine, de protéine ou d'amidon, le remplacement de ces protéines par le latex permet de préparer des produits qui, pour une teneur en résidu sec donnée, ont une viscosité plus faible.

Shikazono (N.) et Kanayama (T.). — Caséine et protéine. Leur utilisation dans la fabrication des peintures ignifuges. Repts. Govt. Chem. Ind. Res. Inst. Tokyo, 1956, t. LI, p. 275.