dans les pays suivants : Australie, Canada, Cuba, République Dominicaine, Finlande, Grèce, Guatemala, Israël, Japon, Norvège, Pérou, Philippines, Union Sud-Africaine, Uruguay et Etats-Unis d'Amérique. Comparé au vert de lissamine, on a constaté une bonne concordance en ce qui concerne les concentrations décelables.

On a réalisé des préparations à l'aide de 100 000 et 25 000 U de pénicilline et de 0,25, 0,125, 0,031 et 0,023 grammes de colorant dans un milieu hydrophobe. 50 à 60 p. 100 de l'antibiotique injecté et 50 à 100 p. 100 du colorant ont été éliminés avec le lait. Le colorant demeuré visible à l'œil nu correspondait à 0,1 U de pénicilline par ml de lait. A la suite des essais effectués sur 14 vaches, on a constaté que la coloration subsistait jusqu'à la septième traite avec moins de 0,1 U de pénicilline par ml de lait.

(à suivre.)

SUPPLÉMENT TECHNIQUE

L'EMPLOI DE L'ACIDE LACTIQUE DANS LA FABRICATION DES RÉSINES ALKYDES MODIFIÉES

par

G. GENIN

Ingénieur E.P.C.I.

Le terme « alkyde » s'applique à un groupe de résines synthétiques constituées de résines de polyester modifiées par des huiles, et qui résultent par conséquent de la réaction d'un polyalcool, d'un polyacide et d'acides gras. Le mot « alkyd », dans la langue anglosaxonne, a été créé en accolant à la première syllabe du mot *alcool*, le suffixe *kyd* correspondant à la dernière syllabe du mot *acide*. Initialement, ce terme a été appliqué d'une façon générale aux esters polymérisés, mais il est réservé aujourd'hui à des polyesters modifiés par les acides gras et utilisés dans la fabrication des vernis.

Actuellement, la plupart des résines alkydes utilisées dans la préparation des vernis sont préparées en partant d'anhydride phtalique comme principal constituant acide, de glycérine et de pentaérythritol comme polyalcools et d'acides gras dérivés des huiles siccatives ou non. Cependant plus récemment, on a ajouté d'autres produits à cette liste, en particulier le triméthyloléthane et le triméthylolpropane parmi les alcools, et les acides isophta-

lique, téréphtalique, maléique, fumarique, adipique et benzoïque parmi les acides, ce dernier étant utilisé principalement comme agent de terminaison de chaîne.

L'acide lactique peut constituer également une matière première intéressante pour la fabrication de résines alkydes modifiées présentant certaines propriétés améliorées. Comme nous le verrons plus loin, cet acide est devenu aujourd'hui un produit d'un approvisionnement intéressant et d'un prix comparable à celui des autres matières premières utilisées dans la préparation de ces résines.

Pour le fabricant de résines, l'acide lactique de formule :

peut être considéré à la fois comme :

— Un produit monofonctionnel par son groupe hydroxyle et mono-fonctionnel par son groupe carboxyle ;

— Un composé difonctionnel, puisqu'il comporte dans sa molécule deux groupes réactifs OH et COOH qui permettent de former des chaînes polymérisées ;

— Un composé de fonction nulle puisqu'il introduit dans un mélange contenant un certain rapport de groupes OH et COOH, il ne modifie pas ce rapport, puisqu'il introduit le même nombre de chacun de ces groupes.

Quoiqu'il soit monofonctionnel en ce qui concerne son groupe COOH, il n'intervient pas comme agent de terminaison de chaîne, comme agissent par exemple, dans la préparation des résines, d'autres acides monofonctionnels tels que l'acide benzoïque.

Introduit dans les constituants d'une résine alkyde, l'acide lactique se fixe dans la chaîne des polymères en constituant un agent modifiant, mais qui fait partie intégrante de la chaîne. Enfin, on peut également le considérer comme un plastifiant réactif capable de réduire la rigidité de la chaîne et de conférer au polymère une plus faible viscosité.

Tous ces faits ont été signalés par H. R. TOUCHIN [1], qui donne les exemples suivants pour illustrer ces différents points.

Par exemple, si l'on fait réagir la glycérine et l'acide lactique, on obtient un nouveau trialcool, de constitution plus complexe que celle de la glycérine et que l'on peut représenter par la formule :

Inversement, en faisant réagir deux molécules d'acide lactique et une molécule d'anhydride phtalique, on obtient un nouveau diacide de formule plus complexe, ayant la formule suivante :

Alors que schématiquement, une résine glycérophtalique peut être représentée par la formule suivante, dans laquelle F représente la chaîne d'acides gras :

une résine dans la préparation de laquelle on aura utilisé une quantité d'acide lactique équivalant à celle d'acide phtalique, sera représentée par la formule :

En examinant cette formule schématique, on constate que le rôle de l'acide lactique est double : il contribue à la constitution de la chaîne polymérisée, mais d'autre part, il augmente la distance qui sépare les radicaux glycériques et phtaliques et ceci permet d'obtenir un produit dans lequel les phénomènes d'empêchement stérique sont moins prononcés et dont la chaîne bénéficie d'une plus grande liberté. On voit donc que l'emploi d'acide lactique doit permettre d'obtenir toute une gamme de polymères de caractéristiques différentes.

Dans la préparation des résines alkydes, il serait évidemment peu économique de scinder une huile végétale en acides gras et en glycérine, pour recombinaison ensuite ces constituants lors de la préparation de la résine. Aussi fait-on appel à deux procédés différents :

— Le procédé par alcoolyse, dans lequel l'huile est transformée en monoglycéride en la chauffant avec un polyalcool en présence d'un catalyseur. On fait ensuite réagir ce monoglycéride avec par exemple de l'anhydride phtalique pour obtenir l'alkyde :

— Le prodédé par acidolyse dans lequel l'huile est chauffée avec un diacide, qui déplace une partie des acides gras de triglycéride, et on ajoute ensuite le polyalcool pour obtenir l'alkyde :

L'un des problèmes devant lequel se trouve placé le fabricant de résines est le choix des groupes hydroxyles libres. Deux méthodes sont généralement utilisées, l'une consiste à calculer le nombre de groupe OH d'après seulement la teneur en polyalcools, l'autre consiste à tenir compte du nombre total de groupes OH des constituants de la formule, ceci en dépit du fait, que dans la méthode par alcoolyse, un OH au moins du polyalcool n'est jamais présent sous forme de OH libre dans la réaction d'estérification. Dans ce cas, le choix reste arbitraire. Si on ajoute de l'acide lactique à une formule, on ne modifie pas, comme nous l'avons vu, l'équivalence des groupes OH et COOH, néanmoins si on calcule le nombre total des groupes OH, une résine contenant de l'acide lactique aura une plus grande teneur en groupes OH libres.

Ceci se manifeste par une vitesse d'estérification un peu plus lente dans les résines modifiées par l'acide lactique, mais par contre, les viscosités obtenues seront sensiblement plus faibles et il deviendra possible de préparer des résines ayant un plus faible indice d'acide sans risque de gélification prématurée.

Comparaison des résines alkydes modifiées ou non par l'acide lactique

H. R. TOUCHIN [2] a publié de nouveaux résultats de recherches permettant de faire la comparaison de ces deux types de résines.

Il a préparé quatre échantillons par la méthode par alcoolyse. L'huile de lin est chauffée à 250° C et on ajoute le pentaérythritol en présence de soude caustique comme catalyseur. Le mélange est ensuite maintenu à 250° C pendant un certain temps, puis on abaisse la température à 150°. On ajoute ensuite l'anhydride phtalique, puis le cas échéant l'acide lactique et on effectue l'estérification en présence de xylol comme agent d'entraînement de l'eau formée à 235-240° C.

Le tableau ci-dessous donne la composition des résines ainsi préparées et les caractéristiques essentielles des résines obtenues par TOUCHIN. On constatera immédiatement la différence considérable qui existe, au point de vue viscosité et indice d'acide, entre les produits contenant ou ne contenant pas d'acide lactique.

TABLEAU I

Numéro de la préparation	1	2	3	4
Huile de lin raffinée par les alcalis	60,0	59,0	68,2	67,8
Pentaérythritol	13,4	9,8	10,7	7,7
Anhydride phtalique.....	26,6	19,4	21,1	15,3
Acide lactique	—	11,8	—	9,2
	100,0	100,0	100,0	100,0
Quantité d'eau théorique ..	3,2	4,7	2,6	3,7
Longueur en huile	62%	62%	70%	70%
Excès de groupe OH	20%	20%	20%	20%
Coloration (1)	2 1/2-3	6 1/4-6 1/2	3-3 1/2	6-6 1/4
Viscosité en poises (2)	90	2,6	1,6	0,6
Indice d'acide	18,3	11,1	13,1	13,4
Durée d'estérification (min.)	210	405	195	415

TOUCHIN a alors étudié les propriétés de films de vernis préparés avec ces quatres résines, en opérant sur des solutions de résine à 70 p. 100 dans le white spirit, additionnées de 0,5 p. 100 de Pb, 0,05 p. 100 de Co et 0,1 p. 100 de Ca. Le tableau suivant donne les résultats obtenus.

(1) En solution à 70 p. 100 dans le white spirit. Echelle de coloration PRS.

(2) En solution à 70 p. 100 dans le white spirit. Déterminée par la méthode PRS du tube à bulles.

TABLEAU II

Numéro de la préparation	1	2	3	4
Durée de séchage au toucher (heures) ...	3 1/2	4 1/4	4	3 3/4
Durée de séchage complet (heures).....	5 1/2	8 1/4	9	4 3/4
Dureté Rocker 24 heures	10%	11%	11%	8%
48 heures	13%	20%	18%	13%
168 heures	32%	33%	30%	20%
Dureté au crayon : 24 heures	2 H	3 B	2 B	5 B
48 heures	3 H	HB	B	5 B
168 heures	4 H	4 H	4 H	3 H
Essai de courbure sur mandrin de 1/8 ^e de pouce	essai satisfaisant			
Adhérence au verre 48 heures	100%	100%	100%	100%
168 heures	92%	76%	44%	92%
Adhérence au fer blanc 48 heures	100%	100%	80%	60%
168 heures	100%	36%	50%	32%
Adhérence à l'acier doux 48 heures	nulle	12%	nulle	nulle
168 heures	nulle	4%	36%	40%
Adhérence au bois 48 heures	100%	92%	100%	100%
168 heures	100%	100%	100%	100%

Après 14 jours de conservation dans une boîte incomplètement remplie, mais parfaitement bouchée, on a constaté dans les échantillons 1 et 2 la formation modérée d'une peau superficielle assez ferme, la formation d'une peau plus mince dans l'échantillon n° 3 et l'absence de peau dans l'échantillon 4.

Ces vernis ont également été examinés au point de vue résistance à l'eau, en opérant sur des films déposés sur plaquettes de verre, séchés à l'air pendant 48 heures et immergés dans l'eau pendant 48 heures. Les observations suivantes ont été relevées :

Produit n° 1. — Blanchiment léger et perte d'adhésion. Le produit, après séchage, reste légèrement gonflé et fragile.

Produit n° 2. — Blanchiment plus sensible et perte d'adhésion. Le produit après séchage reste gonflé et est devenu fragile.

Produit n° 3. — Léger blanchiment et perte d'adhésion. Le produit retrouve ses propriétés après séchage.

Produit n° 4. — Même observation que pour le produit 3.

Des essais ont également été effectués sur des vernis contenant des pigments blancs ou colorés par du rouge de toluidine et contenant de la baryte comme charge. Le tableau ci-dessous donne par exemple la composition des vernis blancs préparés et leurs caractéristiques.

TABLEAU III

Numéro du vernis préparé	5	6	7	8
Dioxyde de titane type rutile	25,1	28,6	33,4	33,4
Solution de résine n° 1.....	47,4	—	—	—
2.....	—	54,4	—	—
3.....	—	—	63,5	—
4.....	—	—	—	63,5
White spirit et siccatif	27,5	17,0	3,1	3,1
	100,0	100,0	100,0	100,0
Viscosité (coupe Type B-4	67 sec.	71 sec.	154 sec.	93 sec.
Poids au litre (kg)	1,11	1,19	1,18	1,18

Les produits 5 et 6 ont été broyés avec une partie de la solution de résine additionnée de solvant; par suite de la viscosité de la solution, les produits 7 et 8 ont été broyés sans dilution préalable des solutions de résine.

On a ensuite essayé ces vernis pigmentés comme l'avaient été les solutions de résine et le tableau IV résume les résultats obtenus.

TABLEAU IV

Numéro des vernis pigmentés	5	6	7	8
Durée de séchage au toucher (heures) ...	2 1/2	3	3 1/2	3
Durée de séchage complet (heures).....	3 1/2	5	6 1/2	6
Coloration	9	9	8	8
Brillant	9	10	9	9-10
Dureté Rocker 24 heures	50%	35%	12%	6%
48 heures	45%	45%	18%	12%
168 heures	57%	40%	23%	22%
Dureté au crayon 24 heures	2 H	3 H	2 B	3 H
48 heures	3 H	3 H	HB	3 H
168 heures	6 H	6 H	6 H	6 H
Essai de courbure sur mandrin de 1/8" de pouce 168 heures	état satisfaisant			
Adhérence au verre 48 heures	100%	100%	100%	100%
168 heures	96%	96%	100%	100%
Adhérence au fer blanc 48 heures	100%	68%	100%	4%
168 heures	4%	100%	64%	94%
Adhérence à l'acier doux 48 heures	72%	88%	8%	20%
168 heures	80%	96%	4%	96%
Adhérence au bois 48 heures	100%	100%	100%	100%
168 heures	100%	100%	84%	100%

Au point de vue tendance à la formation de peaux, on notera les observations suivantes :

Produit n° 5 : peau mince et ferme ;

Produit n° 6 : Peau très mince et ferme ;

Produit n° 7 et 8 : Peau très mince.

Quant à la résistance à l'eau déterminée comme indiqué précédemment, on notera les observations suivantes :

Produit n° 5. — Nombre important de microsoufflures, perte d'adhésion, légère fragilité. Après séchage, on n'observe pas de perte de brillant ou de diminution des qualités mécaniques, mais les traces de microsoufflures subsistent lorsqu'on examine le film au microscope.

Produit n° 6. — Même observation, le nombre de microsoufflures étant plus réduit.

Produit n. 7. — Très petit nombre de microsoufflures.

Produit n° 8. — Nombre réduit de microsoufflures, le vernis restant fragile après séchage.

En conclusion, on peut dire que l'emploi d'acide lactique facilite le contrôle de la réaction dans la préparation des vernis, fournit des produits ayant une plus faible viscosité, mais une coloration un peu plus prononcée, défaut qui n'a pas encore été éliminé. Les films fournis par les solutions de résines modifiées par l'acide lactique ont des propriétés comparables à celles de résines non modifiées avec peut-être une durée de séchage légèrement augmentée, mais lorsque le séchage est complet, la dureté facilement obtenue est comparable dans les deux cas.

Dans la préparation de vernis pigmentés, les résines modifiées par l'acide lactique ont la propriété de permettre un broyage et une dispersion plus rapide des pigments. La durée de séchage et la dureté finales sont sensiblement les mêmes pour les deux types de résines et, malgré la différence de coloration des résines modifiées ou non, la coloration des vernis pigmentés est la même. Les résines modifiées ont une plus faible tendance à former des peaux que celles non modifiées, la résistance à l'eau est comparable dans les deux cas, avec peut être une plus légère tendance à la formation de soufflures pour les résines modifiées.

On voit que ces essais vont peut être servir de point de départ à un nouveau domaine d'utilisation de l'acide lactique : la fabrication des résines alkydes, ce qui pourrait entraîner une consommation considérable de cet acide et un nouveau débouché pour les sous-produits de l'industrie du lait. Il faut signaler toutefois qu'un

concurrent important apparaît à l'horizon : l'acide lactique fabriqué par un procédé purement chimique.

On a en effet annoncé récemment que la Monsanto Chemical Co. vient de mettre en service, dans son usine de Texas City (Texas), un atelier de fabrication d'acide lactique d'une capacité de production d'environ 5 000 tonnes par an. C'est pour répondre aux besoins d'un nouvel utilisateur d'acide lactique que cette décision a été prise. Il s'agit de la Patco Products Co., filiale de la C. J. Patterson Co. de Kansas City (Mo) qui a entrepris depuis quelque temps la fabrication d'un produit d'addition à la farine, dénommé le Verv, et qui permet d'obtenir un pain de meilleure qualité (3). Le Verv est du stéaryl-2-lactylate de calcium, il renferme environ 40 p. 100 d'acide lactique et son emploi comme levure chimique a été autorisé par la Food and Drug Administration américaine.

Les producteurs américains d'acide lactique par fermentation d'hydrates de carbone ne parvenant pas à couvrir les besoins de ce nouvel utilisateur, il a fallu avoir recours à des produits d'importation dont la qualité était parfois critiquée. En effet, si le stéaryl-2-lactylate de calcium n'est pas fabriqué avec de l'acide lactique rigoureusement pur, il tend à fournir des pâtes colorées, au cours de la cuisson du pain, en se décomposant.

C'est cette situation qui a incité la Monsanto Chemical Co a entreprendre la fabrication de l'acide lactique par voie chimique. Le procédé fournit un produit d'une qualité correspondant à celle de l'acide lactique qualité alimentaire et à un prix comparable. Ce procédé repose sur une réaction classique de transformation des nitriles en acide. La matière première utilisée est le lactonitrile, un sous-produit de la fabrication du nitrile acrylique fabriqué à Texas City. Le lactonitrile est transformé en une solution aqueuse d'acide lactique brut qui est purifiée au moyen de charbon actif et par des méthodes d'échange d'ions. C'est donc un important concurrent qui se dresse pour l'industrie des sous-produits laitiers, d'autant plus que la fabrication du nitrile acrylique, matière première pour la production de plastiques, de caoutchoucs synthétiques et de fibres artificielles est aujourd'hui entreprise dans tous les pays industrialisés.

G. GÉNIN.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. R. TOUCHIN. *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 1963, t. 46, p. 118.
- [2] H. R. TOUCHIN. *Paint Technol.*, 1964, t. 28, n° 1, p. 31.
- [3] ANONYME. *Chem. and Engng News*, 1963, t. 41, n° 49, p. 44.