SUPPLÉMENT TECHNIQUE

LA QUESTION DE LA STABILITE DE LA CASEINE DANS LES LOTIONS POUR PERMANENTES A FROID

par

G. GÉNIN

Ingénieur E.P.C.I.

L'emploi de dérivés du lait dans la préparation de produits de beauté remonte à la plus haute antiquité et on trouve de nombreuses références anciennes dans lesquelles sont décrites des applications de la caséine du lait pour l'entretien de la peau ou de la chevelure. Ce que l'on sait aujourd'hui de la structure de la caséine et autres protéines du lait justifie l'emploi de ces produits et, en ce qui concerne plus particulièrement la préparation des lotions pour permanentes à froid, cette préparation est décrite dans de nombreux articles et brevets dont en particulier celui de Schwarz [1].

Or l'emploi de la caséine pour cette application particulière ne va pas sans certaines difficultés qui ont fait récemment l'objet d'une étude de A. Shansky [2] et les constatations faites à cette occasion sont d'ailleurs susceptibles d'être utilisées dans d'autres domaines de l'utilisation de la caséine dans les produits cosmétiques.

La caséine est une protéine assez différente, par sa constitution complexe, des autres protéines et cela peut expliquer les précautions particulières qu'exige son emploi. Si Shansky a plus spécialement étudié la préparation de lotions pour permanente à froid, il est probable que les observations qu'il a eu l'occasion de faire au cours de ses recherches se révéleront valables pour d'autres applications.

Emploi de la caséine dans la permanente à froid

La formule de base étudiée répondait à la composition suivante :

Eau :	800 g
Ammoniaque (26 à 28 p. 100)	90 g
Acide thioglycolique :	64 g
Caséine	15 g

On voit que, dans la préparation d'un tel mélange, on opère dans des conditions que l'on retrouve fréquemment dans d'autres applications :

- le système étudié est un milieu aqueux newtonien,
- il se caractérise par une forte alcalinité,

- il contient un composé réducteur,
- il renferme des sels.

Pour la préparation d'une telle lotion, on peut faire appel à différentes techniques, les plus intéressantes étant les suivantes :

— On prépare une pâte de caséine avec un liquide non aqueux, mais soluble dans l'eau, tel qu'un glycol, et on ajoute cette pâte à la quantité d'eau ammoniacale et d'acide thioglycolique prévue.

— On fait passer une dispersion de caséine dans l'eau dans un broyeur colloïdal et la fine dispersion obtenue est introduite dans le mélange d'ammoniaque et d'acide thioglycolique.

— On dissout à l'avance la caséine broyée grossièrement dans une solution aqueuse d'ammoniaque et on ajoute ensuite l'acide thioglycolique.

Avec l'une ou l'autre de ces trois méthodes, on obtient des dispersions uniformes. Cependant Shansky a adopté la troisième qui, quoique demandant plus de temps, a l'avantage de dépendre de moins de facteurs extérieurs susceptibles de modifier les propriétés du produit finalement obtenu.

Or, lorsqu'on prépare une lotion pour permanente à froid, dans les conditions qui viennent d'être indiquées, on constate qu'après un repos de trois mois à la température ordinaire, il se forme un précipité floculant dans le produit. Après huit mois de magasinage, le précipité devient nettement visible et après 18 mois, il se dépose au fond du récipient sous la forme d'un disque compact et dense qu'on ne peut plus remettre en suspension.

La première opération a été de séparer le précipité ainsi formé et de le laver de façon à procéder à son analyse, en utilisant à cet effet les techniques décrites par Feigl [3]. On a pu ainsi vérifier que ce précipité était constitué d'une protéine naturelle ayant toutes les caractéristiques de la caséine.

Rôle éventuel de la lactalbumine dans la formation du précipité

La caséine commerciale que l'on utilise ordinairement est obtenue par précipitation du lait au moyen d'acide lactique, d'acide sulfurique, d'acide chlorhydrique ou de présure. La caséine ainsi obtenue contient une forte proportion de produits protéiniques et seulement des traces de substances étrangères, telles que graisses, sucres ou vitamines. Par purification, il est d'ailleurs possible, en partant de ce produit, d'obtenir une protéine encore plus fine et la caséine destinée à être utilisée dans les industries alimentaires est contrôlée par sa teneur en azote (ce qui permet de déterminer la teneur en protéine) et en graisse. Pour le produit destiné à des applications techniques, on détermine plutôt la solubilité et l'acidité.

Cependant, la plupart des principaux fabricants de caséine admettent qu'il existe, dans ce produit, une certaine quantité de lactalbumine qui se précipite en même temps que la caséine, au cours de la préparation de cette dernière. Comme la lactalbumine est insoluble dans les solutions dont le pH a été réglé à la valeur convenable dans les lotions pour permanentes, on pouvait penser que le précipité constaté dans les lotions était dû à la lactalbumine. En fait, la comparaison des compositions du précipité formé dans les lotions, de la caséine et de la lactalbumine, qu'on peut résumer comme suit :

	Précipité p. 100	Caséine p. 100	Lactalbumine[4] p. 100
Cendres	2,5	2,1	4,0
Matières extractables à l'éther	1,2	1,5	6,0
Méthionine et cystine	3,3	2,8	6,5
Protéine (N $\times$ 6,38)	87,0	88,0	82,5

apporte bien la preuve que le produit est essentiellement constitué de caséine.

La structure de la caséine et son rôle dans la formation du précipité

Dès 1843, Selmi [5] avait constaté que les solutions de caséine ne sont pas des solutions ordinaires, mais qu'elles sont constituées de petites particules ou micelles dispersées dans un liquide. Graham [6], lors de ses recherches classiques sur les bases de la chimie des colloïdes, fut amené à proposer le terme de sol pour définir de telles solutions, les précipités formés à partir de ces sols étant appelés gels. Graham visait tout particulièrement les protéines lorsqu'il inventa le mot colloïde pour définir les produits ayant des propriétés voisines de celles des solutions de colle animale.

Les caractéristiques particulières des colloïdes ont toujours été associées avec l'existence de ces particules dispersées ou micelles, dont les dimensions sont beaucoup plus grandes que celles des molécules ou des ions dans les solutions de cristalloïdes, tout en restant petites par rapport aux particules macroscopiques que l'on peut facilement observer avec un microscope, même avec un faible grossissement.

On peut concevoir ces micelles comme des agrégats de molécules ou d'ions, dont les dimensions et la structure peuvent varier considérablement, contrairement à la structure invariable d'une molécule ou d'un ion de n'importe quelle substance cristalloïde. On voit que les caractéristiques colloïdales dépendent largement des dimensions des particules dispersées et, que ces particules soient des agrégats de molécules ou de macromolécules de composition identique, n'est que d'importance secondaire.

Il peut donc y avoir intérêt à disposer de méthodes relativement simples pour déceler l'existence de ces micelles et différentes méthodes, d'ailleurs applicables à la caséine [7], telles que diffusion de la lumière, observation à l'ultramicroscope et ultracentrifugation, ont déjà été décrites dans la littérature.

Pour procéder à l'examen des lotions pour permanentes à base de caséine, Shansky a fait appel aux techniques de diffusion de la lumière, en vue de démontrer le caractère colloïdal de ces solutions. Il a utilisé dans ce but un dispositif optique qui permet d'envoyer un faisceau de rayons parallèles dans un récipient contenant la solution de caséine. Il a constaté, et ceci constituait la preuve qu'on est bien en présence d'une solution colloïdale, que les rayons lumineux sont déviés et prennent la forme d'un cône, phénomène connu sous le nom de cône de Tyndall. Tous les produits du commerce contenant de la caséine et utilisés comme lotions capillaires présentent ce phénomène et il restait à établir la relation entre la nature colloïdale de ces solutions et leur instabilité.

Or il semble établi aujourd'hui, à la suite de recherches les plus récentes entreprises dans ce domaine [8], que la caséine doit être considérée plutôt comme un mélange que comme un simple individu chimique. On pense que ce mélange est formé de fractions ayant des compositions chimiques différentes, des solubilités également différentes et qui néanmoins travaillent normalement en parfaite harmonie [9]. Il reste certainement beaucoup à faire pour caractériser ces diverses fractions ; cependant on admet généralement aujourd'hui que trois fractions prédominent : les caséines alpha, beta et kappa [10]. Des interactions sont nécessaires entre les fractions alpha et kappa pour qu'il y ait formation de micelle, et la caséine beta intervient alors, au cours d'une interaction secondaire, pour former des complexes contenant les trois formes de caséine. Ce sont ces trois formes de caséine qui constituent la totalité de la caséine du lait et les micelles dans le lait existent naturellement sous la forme d'un système dans lequel les différents constituants sont en équilibre, mais pour une raison ou pour une autre, cet équilibre peut être déplacé et la caséine peut passer de la forme « soluble » à la forme « précipité ».

On doit à Shansky d'avoir examiné ce point de plus près et d'avoir entrepris les recherches permettant de conduire à un système plus stable, les résultats de cette étude pouvant avoir d'importantes répercussions dans diverses industries où la caséine est utilisée sous la forme de solutions colloïdales : fabrication de colles et d'adhésifs, du papier, des peintures et du cuir.

D'après cet auteur, on obtient des suspensions stables de micelles lorsque la caséine alpha et la caséine kappa sont dans un rapport pondéral convenable, correspondant à 4 caséines alpha pour une caséine kappa. Si ce rapport est supérieur à 4, l'excès de caséine

alpha précipite, en laissant alors une suspension stable de micelle de caséine de la composition convenable.

Le rôle relativement important joué par de faibles traces d'un constituant en excédent est confirmé en prélevant le précipité qui se forme dans une préparation pour permanentes à froid qui a été conservée un certain temps. On constate que ce précipité ne représente pas plus de 1 p. 100 de la totalité de la caséine dispersée dans le produit. Si ce précipité semble être volumineux, c'est qu'en réalité il comporte une forte proportion d'eau fixée par les protéines. En fait, la quantité de matières solides contenues dans le précipité ne représente que 0,015 p. 100 du poids total de la lotion. C'est d'ailleurs par suite de la présence d'aussi faibles quantités de corps précipité que l'élimination de ces substances est assez délicate. A cela s'ajoute le fait que, lorsque une préparation nouvelle a été étudiée, il faut une durée d'observation et de magasinage assez longue pour obtenir des conclusions concernant l'intérêt de cette préparation.

Partant de l'hypothèse que la précipitation qui se forme est due à un excès de caséine alpha, Shansky a été amené à procéder à un fractionnement de la caséine brute avant son emploi dans les lotions et à utiliser en conséquence une caséine constituée essentiellement de micelles de caséine alpha et kappa. Ces recherches remontent maintenant à plus de deux ans et des échantillons préparés avec cette caséine purifiée on été conservés à la température ordinaire, à froid ou dans une étuve à 50° C. A plusieurs reprises au cours de leur conservation, des échantillons ont été prélevés et centrifugés. Aucun sédiment ne s'étant formé au fond du tube du centrifugeur, on a prélevé le fond du liquide afin de l'examiner au microscope sans trouver trace de produit flocculé.

En conséquence, on peut conclure de ces recherches que lorsque la caséine utilisée est constituée de caséine de la composition requise, il est possible d'obtenir la formation de micelles convenables qui ne provoquent pas de formation de précipités au cours d'un stockage prolongé.

RÉFÉRENCES

- [1] SCHWARZ M. H. — *Br. am.* 2 540 494, 1951.
- [2] SHANSKY A. — *Amer. Perfumer and Cosmetics*, 1964, t. 79, p. 39, avril.
- [3] FEIGL F. — *Spot tests in organic analysis*, p. 401. Edit. Elsevier, 1956.
- [4] BLOCK and BOLLING. — *The amino acid composition of foods*, 2^e édit.
- [5] SELMI F. — *Muovi Ann. di Scienze Natur. Bologna* (2), 8, p. 404, 1847.
- [6] GRAHAM T. — *Phil. Trans.*, t. 15, p. 183, 1861.
- [7] BRUINS H. R. — *Kolloid Z.*, t. 57, p. 152, 1931.
- [8] COHN E. J., HENDRY J. L. et PRENTISS A. M. — *J. Biol. Chem.*, t. 63, p. 721, 1925.
- [9] SORENSSEN S. P. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. 47, p. 457, 1925.
- [10] WAUGH D. F. — 35th National Colloid Symposium, University of Rochester.

Bulletin analytique

REVUES

Colles et peintures.

Gorshkova (A. G.). — Influence de la composition de la couche superficielle des papiers encollés à la caséine sur les propriétés physiques et chimiques des solutions d'humectation employées dans les travaux d'impression par le procédé offset. Sb. Nauchn. Rabot, Vses. Nauchn. — Issled. Inst. Poligr. Prom., 1962, n° 14, p. 87.

On a étudié l'influence de papiers encollés et comportant des couches superficielles à base de caséine durcie par l'urotropine ou par la formaline ou à base de gélatine durcie par de l'alun d'aluminium ou de chrome, sur les solutions utilisées pour humecter les plaques métalliques employées dans les travaux d'impression sur ces papiers par le procédé offset.

Les suspensions de caséine abaissent la tension superficielle des solutions acides ou alcalines, contribuant de cette façon à une émulsification indésirable de l'encre au cours des travaux d'impression. L'emploi de gélatine permet de réduire cet inconvénient. L'addition de carboxyméthylcellulose-sodium aux solutions d'humectation réduit l'émulsification de l'encre. *G. Génin*

Yaremchuk (N. A.), Lukavskaya (L. E.) et Shevchenko (M. L.). — Coloration des vernis à base de caséine pour la teinture du cuir. Legkaya Prom. Kazkhstana, Nauchn. Tekhn. Sb., 1962, n° 6, p. 22.

Description de méthodes rapides permettant la préparation d'agents de fixation de pigments organiques à base de colorants directs ou de colorants acides, en employant comme subjectile du sulfate de baryum, du dioxyde de titane et des argiles naturelles comme les bentonites. Les pigments ainsi préparés ont été utilisés pour la coloration des produits de teinture à base de caséine destinés à la coloration du cuir. Par l'emploi de ces agents, on obtient des produits présentant de meilleures qualités et bénéficiant d'un meilleur pouvoir couvrant. *G. Génin*

Trakhtenberg (S. I.). — Modification de la caséine par les acrylates en vue de son emploi pour la finition du cuir. Kozh. Obuvn. Prom., 1963, t. 5, n° 9, p. 20.

Le film constitué par le mélange mécanique d'une solution de caséine et d'une dispersion de polyacrylate de méthyle, mélange

utilisé pour la finition du cuir, donne, après extraction à l'acétone, un film constitué de caséine pure, la totalité du méthacrylate étant éliminée. Le film, préparé à partir du mélange des deux constituants, a l'inconvénient de vieillir assez rapidement.

Après avoir passé en revue un certain nombre d'études antérieures portant sur l'emploi de copolymères de protéines et de polymères en vue de la fabrication de films, on donne le résultat d'études entreprises en Union Soviétique et portant sur la polymérisation de la caséine et de l'acrylate de polyméthyle, suivant les procédés décrits dans les brevets russes 136.557 et 148.908. On obtient ainsi des dispersions ou des solutions d'un polymère greffé dans lequel les molécules d'acrylate de polyméthyle sont séparées par des molécules de caséine. Si l'on traite ces produits par l'acétone, 40 p. 100 seulement de l'acrylate de polyméthyle sont extraits et l'extrait ne contient pas d'azote, ce qui montre que seul l'excès d'acrylate de polyméthyle a été éliminé.

Des dispersions préparées industriellement renfermant au moins 13 p. 100 d'extrait sec et 2 p. 100 de monomères libres ont pu être préparées à un pH de 5,0 à 7,5. Ces produits présentent de hautes qualités d'allongement et peuvent être utilisées pour la finition du cuir de chèvre.

G. Génin

Pilc (V.) et Ondracek (J.). — Plastification des films de caséine pigmentée. Kozarstvi, 1963, t. 13, n° 10, p. 304.

Description de la préparation d'une huile plastifiante portant l'indicatif TR que l'on prépare par sulfatation de 2870 kg d'huile de ricin avec 716 kg d'acide sulfurique à 93 p. 100 en opérant à 34° C. Le produit obtenu après lavage avec une solution de sulfate de sodium et neutralisation par la triéthanolamine renferme 64, 4 p. 100 d'acides gras, 3,46 p. 100 de SO₃ lié organiquement et ce produit, en émulsion à 10 p. 100, a un pH de 7,0. On a comparé les propriétés de pellicules de caséine plastifiée avec ce produit à celle de caséine plastifiée par de l'huile de ricin sulfatée. Le nouveau plastifiant TR permet d'obtenir des films de caséine supérieurs par leurs qualités d'allongement, leurs qualités de vieillissement, l'absence de migration du plastifiant et par leur stabilité aux rayons ultra-violet. Par contre ces films perdent plus de poids par suite de la volatilité de la triéthanolamine libre présente.

G. Génin

Chistyakova (N. V.). — Amélioration des films de résines acryliques sur l'empeigne des chaussures par l'emploi de caséine. Kozh. Obuvn. Prom., 1963, t. 5, n° 10, p. 30.

Les vernis pour cuir contenant des résines acryliques comme liant ne sont stables que jusqu'à 84-106° C et risquent d'être en-

dommagés au moment du repassage effectué à 90° C. On peut protéger ces films de résines acryliques par une couche superficielle d'un vernis à base de caséine et de gomme laque ou de nitrocellulose. On trouvera dans l'original des renseignements sur les qualités d'adhérence pour cuir de films acryliques, à sec et à l'état humide, après protection du film, soit par le produit à base de caséine-gomme laque, soit par la nitrocellulose.

G. Génin

Acide lactique et lactates.

Strakhov (I. P.). — Emploi des sels d'aluminium et en particulier du lactate dans le tannage. Kosh. Obuvn. Prom., 1963, t. 5, n° 2, p. 16.

Description de la préparation de différents sels d'aluminium obtenus en faisant réagir un équivalent de formiate, d'acétate, de propionate, de lactate ou de glycolate de sodium par atome d'aluminium. Le tannage par les sels basiques d'aluminium peut être ensuite complété par un tannage avec des résines phénoliques, des acides lignosulfoniques, des résines d'urée et de phénol, de la dicyanodiamide ou des résines d'urée. C'est l'emploi de glycolate ou de lactate qui donne les meilleurs résultats.

G. Génin

Sovikova (Z.). — Emploi de bains à base de lactate pour le nickelage sans courant. Korose Ochrana Mater., 1963, n° 1, p. 10.

Les variations de pH qui se produisent au cours de nickelage sans emploi de courant dans des bains de sels de nickel minéraux affectent d'une façon défavorable la qualité du dépôt de nickel. Pour éviter cet inconvénient, on peut utiliser des bains contenant des sels de nickel d'acides organiques qui agissent comme tampon et comme substances formant des complexes.

On a utilisé dans ce but du citrate, du lactate, ou du succinate de nickel, préparés à partir de carbonate de nickel et de l'acide organique correspondant. Ces bains qui contenaient 7 g de nickel par litre étaient constitués uniquement d'une solution du sel de nickel organique contenant en outre 10 g d'hypophosphite de sodium par litre, le pH étant réglé à 4-4,5.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les bains au lactate de nickel, les bains au citrate ne sont pas suffisamment stables et conduisent à la formation d'un précipité de poudre de nickel et le succinate de nickel a une solubilité insuffisante. On a étudié également des bains à base de lactate, de sulfate, de chlorure ou de

carbonate de nickel, afin d'examiner l'influence de l'hypophosphite de sodium sur la stabilité des bains.

Les nombreux essais entrepris ont montré qu'un bain contenant 40 g de lactate de nickel et 15 g d'hypophosphite de sodium par litre donne des résultats satisfaisants. Il peut être régénéré d'une façon continue en suivant sa teneur en nickel et il doit être remplacé lorsque la précipitation de nickel atteint 2 g par litre.

G. Génin

Tanabe (H.). — Emploi de composés basiques d'aluminium et en particulier de lactate dans l'industrie des cosmétiques. *Am. Perfumer Cosmet.*, 1962, t. 77, n° 8, p. 25.

Etude générale de l'utilisation des composés basiques d'aluminium de nature minérale ou organique, dans l'industrie des cosmétiques. Cette étude, accompagnée de 34 références, décrit en particulier les emplois des composés d'aluminium formés avec différents acides organiques, tels que acides lactique, citrique, gluconique, succinique, p-aminobenzoïque, anthranilique, benzoïque, cinnamique, acétylsalicylique, ainsi que de savons d'aluminium, de glutamate d'aluminium et de sulfate basique d'aluminium.

G. Génin

Sepitka (A.). — Procédé d'isolement et de purification de l'acide lactique. *Prumysl Potravin*, 1963, t. 14, n° 1, p. 45.

Description de l'application d'une méthode de distillation de l'acide lactique consistant à faire passer de la vapeur d'eau au travers d'une mince couche d'acide ruisselant le long des parois d'un cône en toile métallique. On a comparé sous forme de tableaux numériques les résultats obtenus dans la purification de l'acide en fonction des conditions opératoires.

G. Génin

Sepitka (A.). — Procédé d'isolement et de purification de l'acide lactique. *Prumysl Potravin*, 1963, t. 14, n° 2, p. 82.

Description d'une méthode de distillation permettant, en partant d'une qualité d'acide lactique alimentaire, d'obtenir de l'acide lactique pur pour l'industrie pharmaceutique. On opère par entraînement au moyen de vapeur d'eau de l'acide lactique coulant en couche mince sur les parois d'un cône en toile métallique; le rendement total en acide purifié est de 95 p. 100 et on obtient 80 p. 100 de l'acide au cours des 15 premières minutes de l'opération.

G. Génin

Cavallaro (L.), Trabacelli (G.) et Zucchi (F.). — Etude de la passivité de l'acier inoxydable en présence d'acide lactique ou d'autres acides organiques et d'agents tensio-actifs. Met. Ital., 1963, t. 55, p. 56.

Etude de l'action d'un certain nombre d'acides organiques : lactique, acétique et citrique, en solution à 0,1 N, seuls ou avec addition dans la proportion de 1 p. 100 d'un agent tensio-actif tel que le sulfate de lauryle normal. On a opéré sur un acier renfermant 0,35 p. 100 de carbone, 0,30 p. 100 de silicium, 13 p. 100 de chrome, 0,30 p. 100 de manganèse, 0,02 p. 100 de soufre et 0,02 p. 100 de phosphore. Les échantillons de métal étaient nettoyés, polis au moyen de toile émeri, puis polis par traitement par une suspension aqueuse de Cr_2O_3 . Avant essai, la surface de l'acier était activée par une solution de 16 parties d'acide sulfurique, 8 d'acide phosphorique et 76 d'eau.

Les résultats obtenus montrent qu'en présence d'un agent tensio-actif, il y a corrosion de l'acier qui conserve sa passivité en l'absence de ces agents.

G. Génin

Bourrat (J.). — Résistance à la corrosion par des acides organiques et en particulier l'acide lactique des aciers inoxydables. Corrosion, Anticorrosion, 1963, t. 11, n° 4, p. 140.

Etude des conditions dans lesquelles les aciers inoxydables et les aciers alliés peuvent être soumis à la corrosion lorsqu'ils sont utilisés par l'industrie chimique dans la construction de matériel appelé à être placé au contact d'acides organiques comme par exemple l'acide lactique.

On décrit les différentes formes de corrosion qui peuvent se produire : par piqûre, intergranulaire, avec formation de crevasses, ou par corrosion sous contrainte. Les causes de ces phénomènes sont expliquées et on énumère les moyens d'éviter la corrosion. Pour le stockage des acides organiques à la température ordinaire, il est conseillé d'employer l'acier inoxydable 18/8. Pour l'appareillage de fabrication, l'acier inoxydable 18/8 contenant 2,5 à 3,5 p. 100 de manganèse doit être préféré.

Pour certains cas particuliers, on peut utiliser des aciers austénitiques-ferritiques contenant 20 p. 100 de molybdène et 25 p. 100 de cuivre avec ou sans addition de chrome.

G. Génin

BREVETS

Fibres et pellicules.

Lodzkie Zaklady Wlokien Sztucznych. — **Emploi de protéines en mélange avec de l'alcool polyvinylique pour la fabrication de fibres.** *Br. pol.* 45.580 demandé le 14 juillet 1959.

Des protéines animales ou végétales ou leur mélange sont dissoutes dans une solution aqueuse à 30 p. 100 d'urée, de façon à obtenir une solution à la concentration de 15 à 17 p. 100 en protéine que l'on chauffe à 95-98° C avec addition d'un agent anti-moussant comme le phosphate de triéthyle.

La solution de protéine est alors mélangée avec une à dix parties d'alcool polyvinylique d'un degré de polymérisation de 1 000 à 2 000. La solution filable ainsi préparée est maintenue entre 18 et 40° C suivant le solvant utilisé et, après addition d'un colorant, on la file à 40-60° C. Le bain de coagulation contient 40 à 80 g d'acide sulfurique par litre et 250 à 400 g de sulfate de sodium par litre.

G. Génin

Toyo Rayon Co Ltd. — **Emploi du lactate d'éthyle dans la teinture des fibres de polypropylène.** *Br. jap.* 872, demandé le 21 février 1961 et publié le 11 février 1963.

On irradie du polypropylène en poudre et on le chauffe avec une solution aqueuse de lactate d'éthyle et d'acide acrylique à 60 ° C pendant 3 heures, puis dans un mélange d'acétone et d'eau à 60° pendant une heure. Le mélange est filé à l'état fondu et subit un allongement de 300 p. 100 à 120° C. Il fournit une fibre qui se teint facilement et rapidement par les colorants basiques.

G. Génin

Toyo Rayon Co Lt. — **Emploi de lactate d'éthyle pour la préparation de polyoléfines aux qualités tinctoriales améliorées.** *Br. jap.* 2388 demandé le 14 février 1961 et publié le 20 mars 1963.

La polymérisation par greffage de polyoléfines avec des monomères vinyliques par irradiation en présence de rayons gamma, lorsqu'on opère en présence d'acides hydroxycarboxyliques comme l'acide lactique ou de leurs esters fournit des polyoléfines dont la teinture est facilitée. Par exemple des fibres de polypropylène de 25 deniers sont trempées dans un mélange de 75 parties en volume d'acide acrylique et de 25 parties de lactate d'éthyle. On expulse l'excès de liquide et on irradie les fibres en présence de rayons

gamma, de façon à fixer 1 p. 100 de dérivés vinyliques. Les fibres ainsi obtenues se teignent facilement avec différents colorants ou pigments.

G. Génin

Toyo Spinning Co Ltd. — **Emploi de protéine dans la préparation de fibres de celluloses régénérée.** *Br. jap.* 18. 563, demandé le 26 novembre 1960, publié le 17 septembre 1963.

La protéine utilisée est traitée avec un composé comportant un radical amino ou imino et un composé époxy, le produit est ajouté à la viscose et le mélange est filé dans un bain de coagulation acide.

Par exemple, on disperse 100 g de caséine dans 300 g d'une solution de soude caustique à 0,1 p. 100. On chauffe avec 50 g d'éther glycidyle du bisphénol pendant 30 minutes, puis avec 20 g d'éthylènediamine à 65° pendant une heure et le sirop résineux obtenu est ajouté à la viscose constituée de 8 p. 100 de cellulose et de 6,5 p. 100 de soude caustique. Le filage se fait dans un bain de coagulation acide et on obtient une fibre qui se teint facilement et rapidement par les colorants acides.

G. Génin

Caséine.

International minerals and chemicals corp. — **Procédé de préparation d'hydrolysats de protéines.** *Br. am.* 2.991.309, demandé le 30 déc. 1957.

Des hydrolysats de protéines convenant à l'alimentation et présentant un goût amélioré, un équilibre convenable des acides aminés, et une faible teneur en sodium, en ammoniacque et en sels, sont obtenus en chauffant de la caséine avec 2 fois son poids d'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'on ne constate plus d'augmentation de l'acide aminé. On ajoute de l'eau de chaux pour amener le pH à : 11,5-12 et une quantité de soude caustique en solution aqueuse légèrement supérieure à celle nécessaire pour neutraliser les acides asparagique et glutamique présents.

Après séparation par filtration de sulfate de calcium, on ajoute du carbonate d'ammonium pour précipiter le calcium résiduel et le carbonate de calcium précipité est séparé par filtration. La majeure partie de l'ammoniac est entraînée par un courant de vapeur d'eau en opérant dans le vide, on remplace l'eau perdue et on règle le pH à 5-6, par addition d'acide chlorhydrique. Après décoloration à température élevée, la solution est concentrée et desséchée à moins de 85° C sous pression réduite. Ce traitement de décoloration, qui se fait au moyen de charbon actif, permet d'améliorer le goût du produit.

G. Génin

Ohtaki (S.). — Procédé de préparation d'un aliment contenant un sel de calcium. *Br. ang.* 892.914 demandé le 30 juillet 1959.

On peut préparer un produit alimentaire contenant du calcium en mélangeant une solution d'un sel de calcium finement divisé et une solution de protéine, par exemple lait écrémé, caséine, gélatine, blanc d'œuf, caséine de soya. Le mélange est desséché par atomisation de façon à enrober les particules de sel de calcium d'une pellicule de protéine.

Par exemple, de la poudre de carbonate de calcium est broyée en présence d'eau dans un moulin colloïdal pour obtenir 12 kg de fines particules contenant 50 p. 100 d'eau. On ajoute une solution de 4 kg de lait écrémé desséché et 25 kg d'eau et le mélange est séché par atomisation. Le produit permet une excellente utilisation et absorption du calcium sans laisser de goût désagréable dans la bouche.

G. Génin

Borden Co. — Procédé d'amélioration de la saveur de la caséine. *Br. am.* 3.036.918, demandé le 23 décembre 1959.

La caséine, qui ne doit pas contenir plus de 1,5 p. 100 de graisse, est hydrolysée avec des enzymes protéolytiques, de façon à libérer la thyrosine contenue, la caséine restant insoluble dans l'eau à son point isoélectrique lorsque l'incubation est terminée. Le mélange obtenu est soumis à une oxydation jusqu'à ce que l'acide ascorbique soit complètement oxydé par de l'eau oxygénée à 3 p. 100. On règle ensuite le pH à 6,6. Ce produit peut être employé pour l'enrichissement des composés alimentaires.

G. Génin

Borden Co. — Procédé de purification et de stabilisation de la caséine. *Br. am.* 3.040.018, demandé le 24 décembre 1959.

On agite 100 parties en poids de caséine dans de l'eau avec un composé alcalin non toxique comme le bicarbonate de sodium, de façon à obtenir un mélange ayant un pH de 6 à 7. On ajoute 0,1 à 2 parties d'acide ascorbique et 0,0001 à 0,1 partie de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (proportion calculée en fer), la température étant maintenue entre 50 et 80° C. On fait passer de l'oxygène jusqu'à ce que le produit insoluble dans l'eau qui se forme soit filtrable. Après filtration, on ajoute un acide non toxique, comme par exemple de l'acide chlorhydrique de qualité alimentaire pour régler le pH à la valeur du point isoélectrique de la caséine, et précipiter cette dernière. La caséine est lavée et séchée.

G. Génin

Lactose.

Adox Fotowerke GmbH. — **Préparation d'émulsions photographiques avec emploi de lactose.** *Br. all.* 1.153.990, demandé le 29 août 1962.

Les images obtenues à partir d'émulsions d'halogénure d'argent dans la gélatine ont un pouvoir couvrant plus élevé si lors de la préparation de ces émulsions, on ajoute 5 à 55 g de lactose pour 20 à 100 g de bromure d'argent. Le lactose qui n'a pas d'effet favorable sur la viscosité de l'émulsion évite la formation de brouillard dans les plaques développées et peut être également ajouté sous forme de couches auxiliaires. Son action est surtout sensible dans les émulsions à gros grains et à grande rapidité.

G. Génin

Atlas chemicals industries Inc. — **Emploi du lactose dans la préparation de galactitol.** *Br. ang.* 941.797, demandé le 10 avril 1961.

De l'alpha-lactose pharmaceutique (100 g) est mélangée avec 300 g d'eau, on ajoute de l'acide phosphorique pour régler le pH à une valeur de $2 \pm 0,1$ et le mélange est chauffé au reflux à 100° pendant une heure. On ajoute suffisamment de catalyseur au nickel réduit déposé sur un support de kieselghur de façon que le poids de nickel représente 2 p. 100 de celui du lactose initial, en opérant sous azote. À ce moment, le pH est de 2,5.

Le mélange est introduit dans un autoclave en acier inoxydable muni d'un agitateur, l'air est purgé par un courant d'azote et on crée à l'intérieur de l'appareil une pression d'hydrogène de 100 kg par cm². On chauffe à 160° pendant 30 minutes et on agite pendant 4 heures, on refroidit ensuite l'autoclave à la température ordinaire, on casse la pression et on recueille le galactitol avec un rendement de 39 p. 100.

G. Génin

Newell (I. L.) et Houlihan (W. F.). — **Emploi du lactose comme agent de brillantage dans les bains de zingage.** *Br. am.* 3.112.251, demandé le 17 août 1961.

On opère sur des bains de zingage à base de cyanate de zinc ayant de préférence la composition suivante (pour 1 gallon de bain) : 3,5 à 6 onces de zinc, 11,0 à 18,0 de CNNa, 8 à 13 onces de NaOH et la quantité d'eau nécessaire pour obtenir 1 gallon. Le rapport NaCN/Zn doit être compris entre 2,5 à 3,2 pour 1. On ajoute alors à ce bain des mono ou des polysaccharides comme le lactose dans la proportion de 0,05 à 10 onces par gallon, ainsi qu'un composé

bisulfitique d'aldéhyde. L'addition de ce produit prolonge la durée d'emploi des bains de zingage et améliore la brillance des dépôts de zinc.

G. Génin

Dagra Feed products N. V. — **Produit d'enrobage des compositions à base de vitamine K₃.** — **Utilisation du lactose.**
Br. ang. 966.685, du 12 août 1964.

Les composés granulaires contenant de la vitamine K₃, un bisulfite de métal alcalin, en combinaison avec des hydrates de carbone ou de l'amidon, peuvent être enrobés avec un produit soluble dans l'eau et un composé organique volatil, afin d'améliorer leur stabilité.

Par exemple, un mélange de 31,5 parties de bisulfite alcalin et de vitamine K₃, de 6 parties de lactose, de 3 parties d'amidon de pommes de terre et de 7,5 kg de S₂O₅Na₂, est broyé avec une solution de 0,6 kg de polyvinylpyrrolidone dans 12 litres d'alcool éthylique. Le produit est séché, broyé, à une finesse de 0,3 mm et enrobé dans une solution de 1 kg de polyvinylpyrrolidone dans 10 litres d'alcool éthylique et séché à nouveau. Les particules ainsi préparées ne subissent pas de perte de leur activité en vitamine K₃ après 12 mois de conservation.

G. Génin

BIBLIOGRAPHIE ANALYTIQUE

1° LES LIVRES

Szakvary (A.). — **Les résidus des produits phytosanitaires.** — **Enquête auprès des producteurs.** 1 vol. broché 15 × 24, 187 pages ; Imp. R. Foulon, 29, rue Deparcieux, Paris, 1965.

Cet important travail du Centre de Recherches Foch (4, avenue de l'Observatoire, Paris-6^e) — Directeur : H. Gounelle — est consacré à l'étude des résidus de pesticides dans les aliments d'origine végétale. Un travail similaire reste à présenter en ce qui concerne les aliments d'origine animale, mais l'ouvrage dont il s'agit ne peut cependant qu'intéresser nos lecteurs.

L'enquête a démontré que de nombreux agriculteurs ne se rendaient pas compte des conséquences possibles d'un emploi irrationnel, ou sans précaution, des produits en question, qui rendent