

SUPPLÉMENT TECHNIQUE

L'EMPLOI DU FORMALDÉHYDE DANS LE TRAITEMENT DE LA CASÉINE DESTINÉE A LA FABRICATION DES PEINTURES

par

G. GÉNIN

Ingénieur E. P. C.

On sait que la caséine joue un rôle important dans la préparation des peintures à l'eau ou détrempez et représente un constituant important de ces produits. Elle est utilisée à la fois comme liant et substance filmogène et en même temps c'est un agent stabilisant des pigments ou charges introduits dans ces peintures. Cependant l'expérience montre qu'une proportion importante de la phase aqueuse contenant la caséine des peintures à l'eau, se trouve absorbée par le support, par exemple, le crépis sur lequel est déposée la peinture, de sorte que le film formé par la réunion des gouttelettes de peinture au cours du séchage ne contient plus qu'un faible pourcentage de la caséine introduite dans la peinture initiale.

Les peintures à l'eau préparées dans ces conditions conservent toujours la propriété de former des films susceptibles de gonfler en présence d'eau et cette caractéristique peut être à la fois un inconvénient puisqu'elle rend la peinture particulièrement sensible à l'action de l'humidité de l'air, mais en même temps un avantage, car la pellicule de peinture peut absorber lentement l'humidité de l'air et la transmettre au support, mais inversement l'eau contenue dans le support, par exemple, dans les murs d'un bâtiment neuf, peut s'évaporer peu à peu au travers de la couche de peinture par dissolution dans la caséine et évaporation à l'air.

Autrement dit, on peut dire qu'une peinture à la caséine respire, mais cette caractéristique pourrait être réalisée avec une absorption d'eau beaucoup plus faible que celle qui résulte de la présence de caséine. On a donc cherché à modifier la constitution des peintures à l'eau, c'est ce qui a donné naissance à l'apparition des nombreuses peintures émulsion actuellement sur le marché, mais on a songé également à modifier la caséine présente dans la pellicule de peinture, de façon à la transformer chimiquement et à faire en sorte qu'elle ne gonfle plus dans l'eau après séchage.

On sait que, dans des conditions convenables, la caséine peut être durcie par un traitement au moyen d'aldéhyde formique et elle se transforme alors en une combinaison insoluble qui a connu

son heure de gloire dans le domaine des matières plastiques sous le nom de galalithe et qui, d'ailleurs, est encore utilisée pour certaines applications particulières. M. KUHN et M. HAAS [1], ont eu l'idée, au cours d'un travail effectué dans le laboratoire des peintures et vernis de l'école des ingénieurs de l'industrie textile de Krefeld, d'étudier dans quelles conditions ce durcissement de la caséine par le formaldéhyde pourrait être appliqué au traitement des peintures aqueuses.

Dans ce but, ils ont préparé une peinture émulsion contenant les ingrédients suivants :

Caséine	11 parties
Eau	89 parties
Dispersion d'acétate de polyvinyle sans plastifiant des Etablissements Wacker Chemie, dénommée VPE M 50	60 parties
Dispersion plastifiée d'acétate de polyvinyle des Etablissements Wacker Chemie, dénommée VPE M 54-25 C	140 parties
Ammoniaque	3 parties
Total	303 parties

Cette peinture témoin a été préparée en dissolvant la caséine dans de l'eau chaude par addition d'ammoniaque. Les dispersions des deux types d'acétate de polyvinyle ont ensuite été ajoutées à la solution de caséine, après refroidissement de celle-ci. La peinture ainsi préparée a alors été appliquée sur des plaques de verre, afin d'en étudier le comportement.

Dans une première série d'expériences, KUHN et HAAS ont effectué le traitement par le formaldéhyde en opérant de la façon suivante : après application de la peinture et avant évaporation complète de l'eau, la pellicule de peinture a été traitée au moyen d'une solution de formaline à 30% déposée sur la couche au moyen d'un pinceau. On a ensuite examiné le comportement des pellicules de peinture après 24 heures de séchage en les immergeant dans l'eau et en opérant avec des couches traitées ou non. On a pu constater que les couches traitées à la formaline résistaient sensiblement mieux à l'eau que les couches non traitées.

Malheureusement dans la pratique, un tel traitement ne peut être utilisé par suite de l'odeur désagréable du formaldéhyde et des inconvénients de son emploi par l'utilisateur. Les chercheurs allemands ont donc essayé d'ajouter le formaldéhyde à la peinture dispersée avant application de celle-ci. L'addition de 1 à 2% de solution de formaline à la peinture de base n'a pas entraîné d'altération de la peinture. Par contre, l'addition de 3% de solution de formaline a provoqué la prise en gelée de la peinture dispersée.

Dans le but d'augmenter l'efficacité du traitement, on a donc essayé d'incorporer le formaldéhyde sous la forme d'un composé chimique. Différents produits ont été utilisés dans ce but, par exemple des produits de condensation de l'urée et du formaldéhyde, tels que la diméthylolurée et la tétraméthylolurée. Ces produits ont été utilisés sous la forme d'une solution chauffée et légèrement alcaline, que l'on ajoutait à la peinture en émulsion. Malheureusement, lors de la neutralisation de la peinture par un très léger excès d'acide, il se produisait une floculation des constituants et, par manque de temps, les essais entrepris dans cette voie ont été abandonnés et en particulier il n'a pas été possible d'examiner à fond la possibilité de combattre ce phénomène par l'addition d'une solution alcaline à la dispersion de caséine.

C'est alors que KUHN et HAAS ont eu l'idée d'examiner l'emploi d'autres composés chimiques contenant du formaldéhyde et qui ont la propriété de libérer ce corps dans certaines conditions. Parmi ces composés, il faut citer des acétals d'aldéhyde formique. Ces composés sont faciles à préparer avec un bon rendement [2], en procédant à une distillation azéotropique des acétals qu'on peut obtenir par réaction de paraldéhyde et d'alcools. Ces acétals présentent une très grande stabilité en milieu basique ou neutre. Mais ils ont la propriété de se décomposer lentement dès que le pH de la solution atteint la valeur 6 et plus rapidement pour un milieu plus acide de pH 4, en aldéhyde formique et en alcool.

Les essais ont été entrepris avec l'acétal d'éthylène, produit déjà décrit dans la littérature chimique [3] et que l'on peut obtenir par réaction de paraldéhyde sur une solution d'éthylèneglycol dans le toluène, en opérant en présence d'acide sulfurique concentré comme catalyseur. Ce composé se présente sous la forme d'un liquide incolore qui bout à $71^{\circ} C$.

Les essais ont également porté sur l'acétal de dibutyle qui n'a pas encore été décrit dans la littérature, mais que l'on peut cependant obtenir avec un bon rendement et qui se présente sous la forme d'un liquide huileux, incolore, qui bout à 180° sous une pression de 760 millimètres de mercure, et à 100° sous une pression de 20 millimètres, et qui possède une odeur fruitée.

L'acétal de l'éthylèneglycol s'incorpore facilement dans la peinture en émulsion contenant la caséine. Par contre, l'incorporation de l'acétal de dibutyle, qui est moins hydrophile, ne peut être réalisée qu'avec l'aide d'un agitateur à grande puissance.

Les auteurs allemands espéraient, qu'après application des peintures ainsi traitées, il se formerait au sein de la peinture un milieu devenant peu à peu acide, par suite d'une décomposition partielle de la caséine et que cela provoquerait la décomposition

des acétals, donc la libération de l'aldéhyde formique susceptible alors de réagir sur la caséine.

Malheureusement, le but escompté n'a pas été atteint, et on a constaté qu'aucun durcissement ne se produisait, mais qu'au contraire, la pellicule de peinture renfermant de l'acétal de dibutyle séchait moins rapidement. Il est probable que cette constatation devait être attribuée à la présence dans le film d'une certaine proportion d'un produit à point d'ébullition élevé se comportant presque comme un plastifiant.

Pendant les peintures ainsi traitées ont été étudiées au point de vue de leur résistance à l'eau et, si après cinq minutes d'immersion dans l'eau, il n'a été constaté aucune amélioration de la tenue mécanique des peintures traitées par l'acétal de dibutyle, on a observé, par contre, une nette amélioration de leur élasticité, alors que cette constatation n'a pas été faite sur les peintures contenant de l'acétal d'éthylène-glycol qui s'évapore plus vite par suite de son point d'ébullition moins élevé.

On peut donc déduire de l'ensemble de ces essais, qu'il est établi que les solutions aqueuses de formaldéhyde permettent de diminuer le gonflement en présence d'eau des pellicules de peinture contenant de la caséine comme constituant. Ces essais ont également montré qu'il est possible d'incorporer dans ces peintures une quantité suffisante de formaldéhyde sous la forme d'un composé chimique, par exemple d'acétal de dibutyle, pour assurer le durcissement de la caséine. Par contre, les conditions dans lesquelles les essais ont été effectués ont également montré qu'il n'était pas possible de provoquer la décomposition de l'acétal dans un temps convenable afin de libérer le formaldéhyde et de permettre la formation de produits de condensation caséine-formaldéhyde avant séchage complet des films de peinture. Ce point particulier fera l'objet de prochaines études de la part des auteurs allemands.

Il est intéressant de signaler, en donnant le compte rendu de cette étude, qu'elle a été provoquée par des observations enregistrées à l'occasion de recherches parallèles. C'est en effet en procédant à l'étude de propriétés de peintures émulsions renfermant des agents émulsifiants susceptibles de subir une auto-oxydation que KUHN a constaté que les sels obtenus par combinaison d'acides gras, tels que acides oléique et ricinoléique, ou d'autres acides gras présentant une longueur de chaîne convenable, et de bases organiques renfermant un groupement aldéhyde ou avec les acétals de ces composés amino-aldéhydiques, constituent des agents émulsifiants efficaces qui conviennent à la préparation de peintures dispersées.

Or, on a constaté que ces composés émulsifiants se transforment,

au cours du séchage de la peinture, et par auto-oxydation, en amino-acides, ne présentant plus de réaction basique. Ils ne peuvent donc plus former de sels avec les acides gras ; en conséquence, la pellicule obtenue, après séchage de la peinture, ne contient plus d'agents dispersants et ne gonfle plus dans l'eau.

C'est cette constatation qui a conduit les auteurs allemands à s'attaquer au problème de la décomposition des acétals. Lors de la préparation d'agents émulsifiants auto-oxydables, on cherchait à obtenir des amino-acides présentant un caractère faiblement acide, si possible insolubles dans l'eau et hydrophobes. Au contraire, si on veut utiliser les amino-acides provenant de la décomposition des acétals pour réaliser le durcissement de la caséine, on doit s'efforcer d'obtenir par auto-oxydation d'un sel primitivement neutre, un acide présentant une solubilité suffisante dans l'eau de façon à régler le pH du milieu à une valeur inférieure à 4. L'acide ainsi mis en liberté entraîne à son tour la décomposition de l'acétal et la mise en liberté du formaldéhyde, ce dernier pouvant alors agir sur la caséine et provoquer son durcissement.

Il importe cependant que, dans un tel mécanisme, l'acide mis en liberté ne soit pas trop corrosif, afin d'éviter la formation de rouille si la peinture à la caséine vient au contact de pièces métalliques, comme par exemple, des clous logés dans le crépis. Or il existe des acides répondant à cette condition : ce sont les acides phosphoniques organiques et les acides mono et dicarboniques substitués par des groupements phosphoniques. L'emploi de ces produits a fait déjà l'objet d'autres recherches et on a pu préparer avec eux des sels par combinaison avec des amino-aldéhydes. Etant donné les résultats que nous venons d'exposer, c'est probablement sur l'emploi de ces sels que seront dirigées les prochaines recherches de KUHN. Par dispersion, dans une peinture à base d'acétate de vinyle contenant de la caséine, de ces sels additionnés d'acétal, il sera possible, par décomposition du sel par auto-oxydation, de mettre en liberté une certaine quantité d'acide provoquant à son tour la décomposition de l'acétal, l'aldéhyde formique mis en liberté réagissant alors avec la caséine, pour provoquer son durcissement.

RÉFÉRENCES

- [1] M. KUHN et M. HAAS. *Deuts. Farben Zeit.*, t. XII, n° 2, p. 61. 1958.
- [2] M. KUHN. *J. für praktische Chemie*, t. CLVI, p. 103. 1940.
- [3] TRILLAT. *C. R. Acad. Sci.*, t. CXVIII, p. 1280. 1894.