

## SUMMARY

The principle and details of a new test for detecting antibiotics in milk, called the «reverse-phase disc assay test», are described. This test was designed to provide flexibility in field testing for antibiotics. Storage temperature no longer exerts a great influence on seeded bacteria because nutrients are eliminated from the agar and deposited on test disks instead. Results may be obtained in 6 hours without optical aids and in 2 1/2 to 3 hours utilizing microscopic examination.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] American Public Health Association : Standard Methods for the Examination of Dairy Products. 1953, 10<sup>th</sup> ed., 320-324. (Association Américaine de l'Hygiène Publique : Méthodes normales pour l'examen des produits laitiers. 1953, 10<sup>e</sup> édition, 320-324.)
- [2] B. ARRET and A. KIRSHBAUM. A rapid disc assay method for detecting penicillin in milk. *J. Milk and Food Tech.*, 1959, **22**, 329-331. (Méthode rapide d'essai avec disque pour déceler la pénicilline dans le lait. *J. Milk and Food Tech.*, 1959, **22**, 329-331.)
- [3] F. V. KOSIKOWSKI. Controlling growth of Test Bacteria for Antibiotic Assays through Anaerobiosis. *Science*, 1957, **126**, 844-845. (Surveillance de la croissance de bactéries de test pour essais d'antibiotiques par anaérobies. *Science*, 1957, **126**, 844-845.)

## SUPPLEMENT TECHNIQUE

**L'EMPLOI DE LA CASÉINE DANS LES MÉLANGES  
A BASE DE LATEX SYNTHÉTIQUE  
POUR LA FABRICATION DU PAPIER COUCHÉ**

par

**G. GÉNIN**

Ingénieur E.P.C.

Depuis quelques années, l'emploi des latex synthétiques que produit l'industrie du caoutchouc, comme liant dans la préparation des mélanges de pigment servant à la fabrication du papier couché, a pris un important développement, et on citera en particulier, parmi ces latex, les latex de styrène-butadiène tels que le Dow Latex-512-R fabriqué par la Dow Chemical Co. Ce produit, qui diffère

d'ailleurs des latex utilisés par l'industrie du caoutchouc, peut être utilisé seul ou en mélange avec des produits naturels tels que la caséine, ou d'autres protéines, pour la préparation des produits de couchage.

A l'occasion d'une réunion organisée par la Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Tappi), à Badford Springs (Pa.), du 14 au 16 mai 1958, R. L. ERRATT, R. G. JAHN et L. H. SILVERNAIL de la Dow Chemical Co [1] ont publié les conclusions d'une intéressante étude ayant porté sur l'utilisation de tels mélanges dans l'industrie du papier et du carton et sur les avantages qui peuvent en résulter.

Cette étude a été entreprise afin de mieux renseigner les techniciens de l'industrie du papier couché sur l'utilisation de ces mélanges, sur les avantages qui peuvent en résulter, ainsi que sur les essais permettant de contrôler la qualité de ces mélanges et celle des papiers couchés obtenus avec ces produits. Elle a été entreprise d'un point de vue essentiellement pratique, afin d'en déduire des règles simples concernant la préparation de ces mélanges et nous reproduisons ci-dessous, d'après l'étude publiée par ces auteurs, l'essentiel des essais entrepris et les conclusions principales auxquelles ils ont conduit.

### Matières premières utilisées

Les pigments employés étaient constitués par un mélange, ayant des dimensions moyennes de particules, de 80 p. 100 de kaolin de la qualité couramment utilisée dans la fabrication du papier couché et de 20 p. 100 de dioxyde de titane type rutile, ce mélange étant utilisé sous la forme d'une dispersion aqueuse à 70 p. 100 d'extrait sec, le pyrophosphate tétrasodique constituant l'agent dispersant.

L'étude a porté d'autre part, sur deux qualités de protéines : une caséine de faible viscosité et de la protéine de soya, dont il a été préparé des solutions à 15 p. 100. Celles-ci étaient obtenues en trempant les protéines dans la quantité d'eau voulue portée à 60° C pendant 5 minutes, en les solubilisant par addition de 10 p. 100 d'une solution concentrée d'ammoniaque (à 28 p. 100) et en poursuivant le chauffage à 60° pendant encore 20 minutes. Les solutions étaient ensuite refroidies et, avant que leur température s'abaisse au-dessous de 40° C., elles étaient additionnées d'un agent bactéricide.

Enfin le latex utilisé était le Dow Latex 512-R à 48 p. 100 d'extrait sec.

## Préparation des mélanges pigmentés servant au couchage du papier

L'étude a comporté deux séries de mesures.

Dans une première série d'essais, on a déterminé l'influence de la teneur en extrait sec de différents mélanges contenant des proportions variables de latex d'une part, et de caséine ou de protéine de soya d'autre part, sur la viscosité des produits contenant une proportion déterminée de pigments. Les essais ont porté sur des mélanges ayant des rapports latex/caséine ou latex/protéine de soya égaux respectivement à 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 et 0/100.

Ayant ainsi préparé différents mélanges servant de liants, on a déterminé dans une seconde série d'essais, la viscosité des produits de couchage préparés avec ces liants et contenant par rapport au poids de pigment, une proportion d'adhésifs naturels et synthétique égale à 10, 12,5, 15, 17,5 ou 20 p. 100.

Les mesures de viscosité en fonction de la teneur en extrait sec et en fonction de la proportion d'adhésif étaient effectuées sur un viscosimètre Brookfield opérant à la vitesse de 100 tours/minute.

### Préparation du papier couché et détermination de ses propriétés

En utilisant les différents produits de couchage de composition variable décrits dans ce qui précède, on a procédé à l'enduction d'un papier fabriqué avec une pâte blanchie au sulfite (papier pesant 51 pounds à la rame), en utilisant pour cela une installation d'essai et en déposant un poids de produit de couchage (après séchage) de l'ordre de 15 à 17 pounds par rame. Après cette opération, les feuilles de papier couché subissaient un séchage d'une nuit à la température d'environ 25°, puis, ensuite, un supercalandrage dans une calandre de laboratoire exerçant une pression de 270 kilos par centimètre de longueur de rouleau.

Avant d'être essayées, les feuilles ont subi un conditionnement consistant à les placer dans une enceinte à la température de 25° et dans une humidité relative de 50 p. 100, pendant un temps suffisant pour qu'un équilibre s'établisse, ce qui demandait en principe deux jours.

Le contrôle des caractéristiques du papier a porté sur les points suivants :

— *Tendance à l'arrachement du couchage.* — En France, cette résistance s'évalue en plaçant sur le papier couché des bâtons de cire de différents types repérés, en exerçant sur ces bâtons une certaine pression, en les retirant ensuite et en notant le numéro

du bâton qui provoque, par son décollement, l'arrachage du couchage. Les études américaines ont été faites avec un appareil plus généralement adopté par les arts d'impression et qui est l'appareil d'essai I.G.T. Dans cet appareil, un secteur imprimant est animé d'un mouvement uniformément accéléré, on le garnit d'une encre IPI n° 6, d'une viscosité parfaitement déterminée et on mesure pour quelle vitesse du secteur, il se produit un arrachement de la couche par adhérence à l'encre lorsque cette vitesse s'accroît. Les essais étaient répétés sur 6 échantillons afin d'obtenir des valeurs moyennes valables.

— *Résistance au transpercement.* — Cet essai était effectué en appliquant sur le papier une couche d'un vernis pour étiquette dilué par du xylène, le mélange étant additionné de 0,1 p. 100 d'un colorant rouge soluble dans les huiles. En opérant avec différents mélanges de richesse croissante en xylène, en déposant sur le papier des gouttes de ces différents mélanges en les laissant au contact du papier pendant 30 secondes, en retirant l'excès au moyen d'un buvard, il était possible d'établir pour quelle dilution du mélange de vernis et de xylène il y avait pénétration et transpercement de la couche d'adhésif, une tache rouge apparaissant dans ce cas au dos du papier. Quand la proportion de vernis utilisé dans le mélange augmente, la pénétration diminue.

— *Mesure du brillant.* — Elle était effectuée au moyen d'un appareil Photovolt sur le papier, avant et après calandrage.

— *Mesure de la blancheur Tappi.* — Cette propriété déterminée avant et après calandrage, puis après application d'une encre K and N, était également mesurée au moyen d'un appareil Photovolt et constituait en quelque sorte une mesure de la réceptivité du papier couché pour cette qualité particulière d'encre. Lorsque la quantité d'encre absorbée dans la couche augmente, la blancheur diminue.

### Résultats expérimentaux

L'étude de ERRATT et de ses collaborateurs, contient, sous la forme de nombreux tableaux, les résultats de ces différents essais que l'on peut résumer comme suit :

D'une façon générale, on peut tout d'abord estimer que les résultats fournis par les mélanges de latex et de caséine ou de latex et de protéine de soya sont, sauf cas particuliers, comparables. Si dans certains cas, on a pu observer quelques différences dans les valeurs absolues, on peut constater que dans la plupart des essais, les valeurs relatives pour différents rapports latex/caséine ou latex/protéine de soya sont très proches les unes des autres.

L'emploi de formules contenant 58, 48, 45, 42 et 40 p. 100 d'extrait sec, de mélanges ne renfermant que du latex (58 p. 100 d'extrait sec) ou uniquement que de la caséine (40 p. 100 d'extrait sec) conduit à des produits dont la viscosité est satisfaisante pour la préparation des produits de couchage, compte tenu évidemment, de la méthode d'enduction adoptée. Les résultats obtenus montrent également que la viscosité diminue lorsque le rapport latex/protéine naturelle augmente pour une teneur constante en extrait sec total. La diminution de viscosité la plus importante est celle qui se produit lorsqu'on fait varier la teneur en pigment dans des mélanges qui ne contiennent que du latex comme liant. Ceci montre donc que le latex peut être utilisé soit pour diminuer la viscosité, soit pour augmenter la teneur en extrait sec du produit de couchage sans agir sur la viscosité.

Or l'emploi de produits à concentration plus élevée en produit sec entraîne un séchage plus rapide, permet d'augmenter la vitesse de couchage du papier ou d'obtenir des couchages plus épais. On a observé également que les qualités de protéines de soya à basse viscosité donnent des produits à plus faible viscosité que celle obtenue avec des mélanges contenant de la caséine.

La résistance à l'arrachage est nettement améliorée dans les latex ne contenant que du latex comme liant, à l'exclusion de protéines naturelles. Les mélanges de latex et de protéine ou les produits ne contenant que des protéines naturelles comme liant présentent une résistance à l'arrachage comparable et, dans ces mélanges, l'augmentation de la proportion de latex est sans action sur la tendance à l'arrachage. Cependant, on souligne que ces essais ont porté sur des échantillons qui n'avaient subi qu'un vieillissement de deux jours, alors que si le vieillissement est prolongé, l'influence de l'augmentation de la teneur en latex sur la diminution de la tendance à l'arrachage apparaît sensible. La résistance à l'arrachage est fonction de la teneur en adhésif (latex et protéine) du produit de couchage.

Les essais ont également montré que la résistance à la pénétration par le mélange de vernis et de xylène est améliorée par l'accroissement de la teneur en latex, cette amélioration étant particulièrement sensible pour les mélanges qui contiennent comme adhésif plus de 50 p. 100 de latex. Cette qualité est également améliorée par une augmentation de la teneur totale en produits adhésifs : latex et protéine. Cette observation est tout autant valable pour la résistance au transperçement par les vernis que par les encres d'imprimerie.

En ce qui concerne l'éclat ou brillant du papier et sa modification sous l'action du calandrage, on constate que cette propriété

s'accroît lorsque la proportion de latex dans le liant servant à la préparation du produit de séchage augmente. Cela résulte probablement du caractère thermoplastique du copolymère entrant dans la composition de ce latex, alors que les adhésifs naturels, tels que caséine ou protéine de soya sont plus durs et plus cassants. Il en résulte que le latex communique au papier un meilleur satinage.

Les mesures de blancheur Tappi effectuées à l'appareil Photovolt montrent que cette qualité diminue lorsque la proportion d'adhésif dans le produit de couchage augmente. Le phénomène est d'ailleurs moins apparent avec les produits d'induction ne contenant que du latex qu'avec ceux qui ne contiennent que de la caséine ou de la protéine de soya comme liant. Quoique les papiers préparés avec le latex Dow comme seul adhésif aient une blancheur inférieure à celle des papiers ne contenant que des protéines, lorsque la proportion de liant est faible, cette blancheur devient pratiquement identique pour les deux types de liant, lorsque la proportion d'adhésif est plus élevée, ce qui est en général, le cas dans la pratique.

Un point intéressant à observer est que les produits de couchage préparés avec des mélanges de latex et de protéine, en particulier les mélanges à 75 ou 50 parties de latex pour 25 ou 50 parties de protéine ont une blancheur supérieure à celle des produits ne contenant qu'un seul type d'adhésif : latex ou protéine. Le calandrage n'a qu'un effet négligeable sur la blancheur.

Enfin, la réceptivité de l'encre par le papier couché diminue, comme cela est mis en évidence par une augmentation de la blancheur lorsque la proportion d'adhésif augmente. A ce point de vue, les produits de couchage qui ne contiennent que du latex présentent une moindre variation de leurs propriétés de réceptivité vis-à-vis de l'encre, lorsque la proportion d'adhésif varie, que les produits contenant seulement des protéines naturelles. Les mélanges de latex et de protéine occupent une position intermédiaire. Ceci justifie l'intérêt de l'utilisation du latex dans la préparation des produits de couchage, car on peut alors augmenter la proportion de latex pour améliorer les qualités de cohésion de la couche sans diminuer notablement la réceptivité du papier pour l'encre.

### Conclusions

On peut tirer un certain nombre de conclusions générales de cette étude qui montrent que par l'emploi de latex on peut améliorer la qualité des papiers couchés fabriqués avec des produits de couchage à base de caséine. On notera en particulier :

— Que l'augmentation de la proportion de latex dans le produit

de couchage permet d'obtenir des produits à plus faible viscosité pour une teneur en extrait sec égale ou supérieure ;

— La résistance à l'arrachage de la couche peut être nettement augmentée par le remplacement d'une partie des adhésifs naturels par du latex ;

— L'augmentation de la proportion de latex améliore l'éclat du papier et diminue son transperçement par les vernis ou les encres ;

— le remplacement partiel de la caséine par du latex jusqu'à un maximum d'environ 50 p. 100 fournit un papier présentant une blancheur Tappi supérieure à celle des papiers fabriqués avec des produits de couchage ne contenant que du latex ou de la caséine ;

— La diminution de la réceptivité pour l'encre, qui résulte d'une augmentation de la proportion d'adhésif dans le produit de couchage, peut être limitée en remplaçant une partie de la caséine par du latex.

#### RÉFÉRENCE

- [1] R. L. ERRATT, R. G. JAHN et L. H. SILVERNAIL, TAPPI. 1959, t. XLII, n° 3, 142 A.

#### SUMMARY

This Review deals with the use of casein in the basic mixtures of synthetic latex in the manufacture of art paper and in turn includes : the raw materials used, preparation of pigmented mixtures for coating the paper — determination of the properties of coated paper — results of experiments.

It is evident that the use of latex provides an improvement in quality.

## Bulletin Analytique

### (Revues)

#### Fibres artificielles et pellicules

*Eliseeva (V. I.) et Kuzmina (E. V.). — Propriétés mécaniques des pellicules de caséine. Zhur. Priklad. Khim., 1958, t. XXXI, p. 1245.*

L'addition de produits détersifs aux solutions de caséine utilisées pour la fabrication de pellicules n'affecte pas les propriétés mécaniques de ces dernières. La glycérine et les produits détersifs augmentent l'élasticité des pellicules ; cependant par vieillissement la fragilité initiale est rétablie.