

- [48] J. CERBULIS, J. H. CUSTER et C. A. ZITTLE. *Arch. Biochem. Biophys.*, **84**, 1959, 417.
- [49] B. LINDQVIST et T. STORGARD. *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1960, 1432.
- [50] M. OHEDA. *Japan J. Zootechn. Sci.*, **27**, 1956, 81.
- [51] H. MATTENHEIMER et Hs. NITSCHMANN. *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1955, 687.
- [52] T. TSUGO. *Japan Zootechn. Sci.*, **25**, 1954, 6 et **26**, 1955, 173.
- [53] T. TSUGO et K. YAMAUCHI. *XV<sup>e</sup> Intern. Dairy Congr. Londres*, 1959, 636.
- [54] H. WISSMANN et Hs. NITSCHMANN. *Helv. Chim. Acta*, **40**, 1957, 356.
- [55] W. MANSON. *Nature*, **184**, 1959, 1393 et *Arch. Biochem. Biophys.*, **95**, 1961, 336.
- [56] D. F. WAUGH. *Abs. Pap. Am. Chem. Soc.*, avril 1959, 49c.
- [57] M. H. MANDELSTAMM et J. L. STROMINGER. *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **5**, 1961, 466.

## SUPPLÉMENT TECHNIQUE

### L'EMPLOI DE L'ACIDE LACTIQUE ET DE SES DÉRIVÉS DANS LA FABRICATION DES ENCRE D'IMPRIMERIE ET DES PRODUITS DE SYNTHÈSE

par G. GÉNIN

Ingénieur E.P.C.I.

L'acide lactique est un produit connu depuis la plus haute antiquité et si nos ancêtres ne savaient pas l'isoler, par contre, ils l'utilisaient sous différentes formes. On a appris ensuite à isoler ce produit, à le préparer sous la forme de solution concentrée et, à différents états de pureté, il a été utilisé dans diverses industries : par exemple dans la préparation de produits pharmaceutiques sous la forme d'un acide de haute pureté devant répondre aux spécifications de la Pharmacopée ou, sous une forme moins pure, dans les industries alimentaires et également dans le tannage du cuir. Dans ces dernières applications, la présence dans l'acide utilisé de proportions plus ou moins importantes d'autres hydrates de carbone et de cendres était sans grande importance.

On ne peut donc pas dire, pour cette catégorie d'utilisateurs, que l'acide lactique constitue une matière première nouvelle. Par contre, dans les industries chimiques et para-chimiques, la situation n'apparaît pas sous le même jour et l'emploi de cet acide commence à être envisagé, dans certaines branches de l'industrie, en particulier dans la fabrication des peintures, vernis et produits assimilés, soit directement, soit sous la forme de certains dérivés. Cette tendance résulte de la mise au point, il y a quelques

années, d'un nouveau procédé de purification de l'acide lactique par la firme britannique Bowmans Chemicals Ltd. Cette firme peut aujourd'hui fournir une catégorie d'acide d'une pureté convenable pour un produit destiné à servir de matière première à l'industrie chimique et d'un prix comparable par exemple à celui des autres matières premières employées dans l'industrie des vernis. Ce fournisseur est en effet parvenu à livrer de l'acide lactique exempt de matières solubles dans l'eau telles que sucres, polysaccharides et sels minéraux qui pourraient gêner l'utilisation de l'acide, en particulier dans certaines synthèses chimiques. Nous renverrons d'ailleurs nos lecteurs à une étude publiée sous cette rubrique (*Le Lait*, 1960, t. XL, n° 391, p. 31) et dans laquelle ils trouveront des précisions sur la fabrication et la purification de l'acide lactique.

Cependant, l'apparition, sur le marché des matières premières, de cet acide si particulier par sa structure de composé aliphatique contenant à la fois des groupes fonctionnels OH et CO<sub>2</sub>H est encore trop récente pour qu'on ait pu épuiser toutes les possibilités d'application de ce produit au sujet desquelles on manque encore de données indispensables.

Nous examinerons dans cette note les utilisations possibles de l'acide lactique et de certains de ses dérivés dans un domaine particulier : celui de la fabrication des encres d'imprimerie, en utilisant les précieux renseignements qui ont été publiés sur la question par M. H. M. ARNOLD de la Bowmans Chemicals Ltd (*American Ink Maker*, numéro de septembre 1961, p. 34).

### **Les dérivés de l'acide lactique dans l'industrie.**

#### *Lactates d'aluminium et de sodium.*

L'application la plus importante de l'acide lactique dans l'industrie des encres d'imprimerie réside dans la préparation du lactate d'aluminium, que l'on produit *in situ* par réaction d'un sel soluble d'aluminium et soit d'acide lactique, soit de lactate de sodium. Les propriétés rhéologiques particulières de ce composé dans les systèmes aqueux ont été déjà utilisées avec succès dans la préparation des encres d'imprimerie aqueuses. Ses propriétés en tant qu'agent épaississant et agent gélifiant lui confèrent un intérêt particulièrement marqué.

Si l'on fait réagir de la même façon du lactate de sodium en excès avec un sel d'aluminium, on obtiendra naturellement un mélange de lactate de sodium et de lactate d'aluminium et d'importants travaux sont en cours sur l'utilisation de tels mélanges pour

la préparation de gels ou de pâtes capables d'absorber et de retenir une certaine quantité d'eau ou de solution. Il est évident que dans ces cas, certains problèmes d'incompatibilité et de risques de floculation doivent être résolus, dont l'existence ne doit pas étonner étant donné la nature des produits en présence.

Nous avons déjà, et à diverses reprises dans ces colonnes, décrit les propriétés du lactate de sodium et signalé ses propriétés humectantes, nettement supérieures à celles de produits plus courants comme la glycérine et les glycols. Tout en constituant un sel neutre, il est pratiquement impossible de le faire cristalliser et il est normalement fourni sous la forme d'une solution visqueuse à la concentration de 70 p. 100. Ce n'est que relativement depuis peu que sa production sur une large échelle a pu être réalisée, ce qui permet de le fournir à l'industrie à des prix intéressants.

On pense que ce produit sera susceptible de trouver d'importants débouchés comme humectant et comme plastifiant soluble dans l'eau, applications pour lesquelles il bénéficie de propriétés d'absence de toxicité, de non volatilité, les solutions de ce sel étant en outre incolores. Il n'est évidemment pas appelé à remplacer les humectants conventionnels dans toutes les applications de ceux-ci et de même que les autres produits de ce type, il présente une certaine gamme de compatibilité qui en limite les emplois.

Son pouvoir plastifiant pour les faibles humidités est inférieur à celui de la glycérine, mais il présente le grand avantage, par addition d'acide lactique comme agent tampon, de permettre la préparation de solutions dans de larges limites de  $pH$  à l'intérieur desquelles les qualités humectantes du mélange sont conservées. Il n'exerce naturellement aucune action défavorable sur les plastiques, le caoutchouc et les autres produits lipophiles.

#### *Acide lactique.*

L'acide lactique est un liquide inodore, non volatil, miscible à l'eau en toutes proportions et qui présente également une solubilité appréciable dans les alcools inférieurs, les esters et les cétones. Parmi les acides organiques, il se classe dans la catégorie des acides forts ( $pK = 3,8$ ) et du fait de cette caractéristique, il a la propriété de former des sels dont beaucoup sont assez solubles. Il est employé dans la préparation de certains réactifs d'attaque et pour le décapage et le nettoyage d'objets en cuivre. Pour cette application particulière, on préfère souvent utiliser l'acide lactique préparé par les méthodes anciennes, car cette qualité de produits contient des impuretés qui jouent le rôle d'inhibiteurs naturels.

Par contre, l'acide lactique préparé par la méthode nouvelle

et d'une pureté bien supérieure, est rapidement devenu un produit de choix pour le réglage du  $pH$  dans la synthèse des résines de phénol-formaldéhyde et d'amine-formaldéhyde (phénoplastes et aminoplastes). Son acidité est en effet suffisamment forte pour permettre un réglage efficace du  $pH$ , mais cependant elle est limitée, ce qui lui permet d'exercer un certain effet tampon, de telle sorte que les risques sont limités d'accidents résultant d'une addition excessive de cet acide. La compatibilité de ses sels de calcium et de sodium est telle qu'on évite les risques d'apparition de troubles dans les résines. Il présente également des avantages particuliers par suite de sa non volatilité, de son absence de toxicité, enfin son emploi ne présente pas de danger pour le personnel (absence d'action sur la peau).

L'acide lactique a été utilisé pendant un certain temps dans la préparation de résines phénoliques coulables et, actuellement, il joue un rôle de plus en plus important dans la synthèse des résines aminées de toutes sortes, il est employé également comme aide dans la condensation des résines époxydes et des résines de polyuréthane. Son intérêt est dû essentiellement à ce qu'il possède un ensemble de propriétés bien équilibrées, utiles dans tous les cas où l'emploi d'un acide minéral ne s'impose pas.

#### *Esters et dérivés organiques de l'acide lactique.*

Dans le domaine des dérivés organiques de l'acide lactique, ses esters éthyliques et butyliques sont appréciés depuis fort longtemps comme solvants dans la préparation des vernis cellulose, car ils confèrent à ces vernis une meilleure tolérance vis-à-vis de l'humidité atmosphérique (absence de trouble au moment du séchage du vernis dans une atmosphère humide) et ils interviennent dans le choix d'un système de solvants comme produits à point d'ébullition relativement élevé. Cependant, ils ont perdu du terrain au cours de ces dernières années par suite de leur prix relativement élevé, mais il est raisonnable de penser que l'apparition de la nouvelle méthode de préparation de l'acide pur que nous signalons au début de cette note devrait permettre de faciliter la préparation de ces esters et d'en diminuer le prix.

Jusqu'à présent, tout au moins sur le plan industriel, la préparation des autres esters de l'acide lactique n'a pas fait de progrès importants, cependant il est probable que le lactate d'isopropyle sera fabriqué industriellement d'ici peu. D'importants travaux sont actuellement en cours sur les divers systèmes de solvants que l'on peut utiliser pour dissoudre les résines et hauts polymères

d'apparition récente, par exemple les résines époxydes modifiées. Il est possible que différents esters de l'acide lactique déjà connus ou non puissent jouer un certain rôle dans ce domaine et que l'ensemble de leurs propriétés permette d'envisager pour ces produits un large domaine d'emploi.

Une nouveauté intéressante, qui concerne plus spécialement les industries alimentaires et qui est susceptible de se développer si le prix de l'acide lactique industriel s'abaisse suffisamment, est constitué par la possibilité de modifier les agents émulsifiants conventionnels à base de monoglycérides par l'emploi d'acide lactique. Nous citerons dans cet ordre d'idée, le palmitate de lactyle glycéryle, dans lequel l'adjonction d'un résidu lactyle permet de modifier favorablement la polarité du produit.

Un autre groupe de produits nouveaux, aux applications éventuelles peut-être encore plus importantes, est constitué par les stéarylpolyactates de sodium et de calcium. La préparation de ces produits repose sur la propriété, utilisée pour la première fois, que possède l'acide lactique de se prêter à une auto-condensation qui conduit à une longue chaîne polaire, analogue à la chaîne du polyoxyéthylène que l'on connaît depuis déjà quelques années. La polarité de telles chaînes peut être modifiée à volonté en agissant sur le nombre de groupes lactyles contenus dans la chaîne. Pour l'industrie des encres d'imprimerie, l'intérêt de ces produits est encore accru par le fait que le groupe carboxyle terminal peut être estérifié au lieu d'être neutralisé avec formation d'un sel.

#### *Produits de condensation de l'acide lactique.*

La propriété que possède l'acide lactique de pouvoir subir une auto-condensation a été utilisée pour la préparation d'acide polylactique de poids moléculaire élevé, que l'on peut employer dans la fabrication des fibres de synthèse. Les fibres que l'on obtient en utilisant de l'acide lactique racémique ordinaire présentent de faibles propriétés mécaniques et chimiques, mais si on utilise un des isomères optiques de l'acide lactique, les fibres obtenues possèdent des propriétés mécaniques et chimiques bien supérieures. C'est là un exemple frappant des propriétés remarquables des polymères orientés optiquement dont les remarquables travaux de NATTA (prix Nobel 1963) ont montré l'intérêt, en particulier avec les polymères stéréo-régulés.

Dans le cas de l'acide lactique, il s'agit plus d'une polycondensation isotactique que d'une polymérisation isotactique, mais les résultats sont les mêmes. Quoique les recherches aient été

dirigées spécialement jusqu'à présent sur la préparation des fibres, il est probable que l'on retrouverait les mêmes qualités, ainsi que cela se passe avec les polymères isotactiques en général, si les produits obtenus étaient présentés sous la forme de pellicule. La principale difficulté est que jusqu'à présent l'acide lactique optiquement pur est d'une préparation difficile. Dans certaines fermentations, on obtient des produits contenant une forte proportion d'un des isomères optiques, mais la pureté de ces produits n'est toutefois pas suffisante pour permettre leur emploi dans la préparation de polymères isotactiques.

Il est probable qu'une solution plus proche consistera à utiliser le mélange racémique dont on peut disposer aujourd'hui et à chercher à fabriquer, avec ce produit, un polycondensat syndiotactique, c'est-à-dire une substance constituée de maillons dont l'orientation optique est alternativement droite et gauche. Etant donné que l'amélioration des propriétés recherchées dépend plus de la régularité de la structure moléculaire que d'une orientation optique déterminée, il est probable que les polycondensats syndiotactiques posséderont d'intéressantes qualités. La réelle difficulté réside dans le fait que si l'on connaît aujourd'hui des catalyseurs qui conduisent à la polymérisation syndiotactique, il n'en est pas de même pour des produits conduisant à une polycondensation du même type.

Pour le moment, les efforts se poursuivent donc vers l'emploi de l'acide lactique comme constituant d'un des nombreux types de polycondensats que l'on connaît. Par exemple l'acide lactique peut être incorporé par des moyens connus dans les résines alkydes ou dans leurs polyesters et des recherches sont entreprises dans cette voie dans différents pays. L'acide lactique possède, en effet, la particularité de présenter une fonctionnalité nulle dans un mélange servant à la préparation d'un polyester. En effet, la réaction d'un groupe carboxyle dans le mélange employé avec l'acide lactique entraîne la formation d'un autre groupe carboxyle, de même que la réaction d'un groupe oxhydryle fournit un autre groupe oxhydryle. Il s'agit là d'une propriété intéressante dans les cas où il est difficile de mener à terme une réaction, lorsque certains groupes réactifs sont incapables de s'atteindre mutuellement. Une autre application de l'acide lactique, celle de régulateur de la viscosité, dépend de cette propriété.

D'autre part, si l'on incorpore de l'acide lactique dans un mélange destiné à la préparation d'un polyester, il devient possible d'augmenter le nombre des groupes esters sans modifier le rapport de la proportion d'alcool et d'acide normalement utilisé et d'obtenir

ainsi une résine ayant une polarité augmentée. Un des principaux inconvénients des résines alkydes modifiées est leur faible polarité, ce qui fait que ces résines mouillent difficilement les pigments, ont une mauvaise adhérence sur des subjectiles polaires et présentent une perméabilité à l'eau ne répondant pas aux exigences habituelles.

Comme on peut dire que la préparation de n'importe quel type de résine constitue un compromis entre divers buts recherchés, l'emploi d'acide lactique offre au chimiste des possibilités accrues de modifier les propriétés des produits que l'on cherche à obtenir pour répondre aux exigences imposées.

Dans son étude des applications de l'acide lactique, M. H. M. ARNOLD a tenu également à souligner que la possibilité d'augmenter presque indéfiniment la polarité d'une résine, soit par incorporation de groupes lactyles en un grand nombre de points de la chaîne moléculaire, soit par l'incorporation répétée de chaînes polylactyliques, présente un très grand intérêt dans la préparation des hautes polymères solubles dans l'eau. A ce point de vue, l'emploi de l'acide lactique n'est pas limité aux alkydes. D'autre part, on peut également envisager d'effectuer une butylation à la place d'une lactylation, mais nous nous écartons de notre sujet et il suffit d'indiquer que de nombreux travaux sont effectués dans cette voie en Europe.

---

## Bulletin analytique

(Revue)

### Plastique et caoutchouc

*Chaerkinskii (Y. S.), Kalashnikova (V. M.) et Smelyanskii (V. L.).*

— **Emploi de la caséine dans les ciments au caoutchouc.**  
*Sbornik Trudov, Vsesoyuz. Nauch.-Issledovatel. Inst. Novykh Stroitel Materialov, 1960, n° 2, p. 174.*

L'addition de latex au mortier et au béton confère à ces matériaux de nouvelles propriétés. La résistance à l'écrasement et au pliage est abaissée, mais les qualités élastiques sont augmentées et la résistance aux chocs est considérablement accrue. La difficulté à laquelle on se heurte dans la préparation de tels mélanges résulte des risques de coagulation du latex lorsqu'on mélange ce produit et le ciment, sous l'action des cations multivalents libérés par le ciment, ce qui entraîne la formation d'agglomérats de caoutchouc et de ciment.