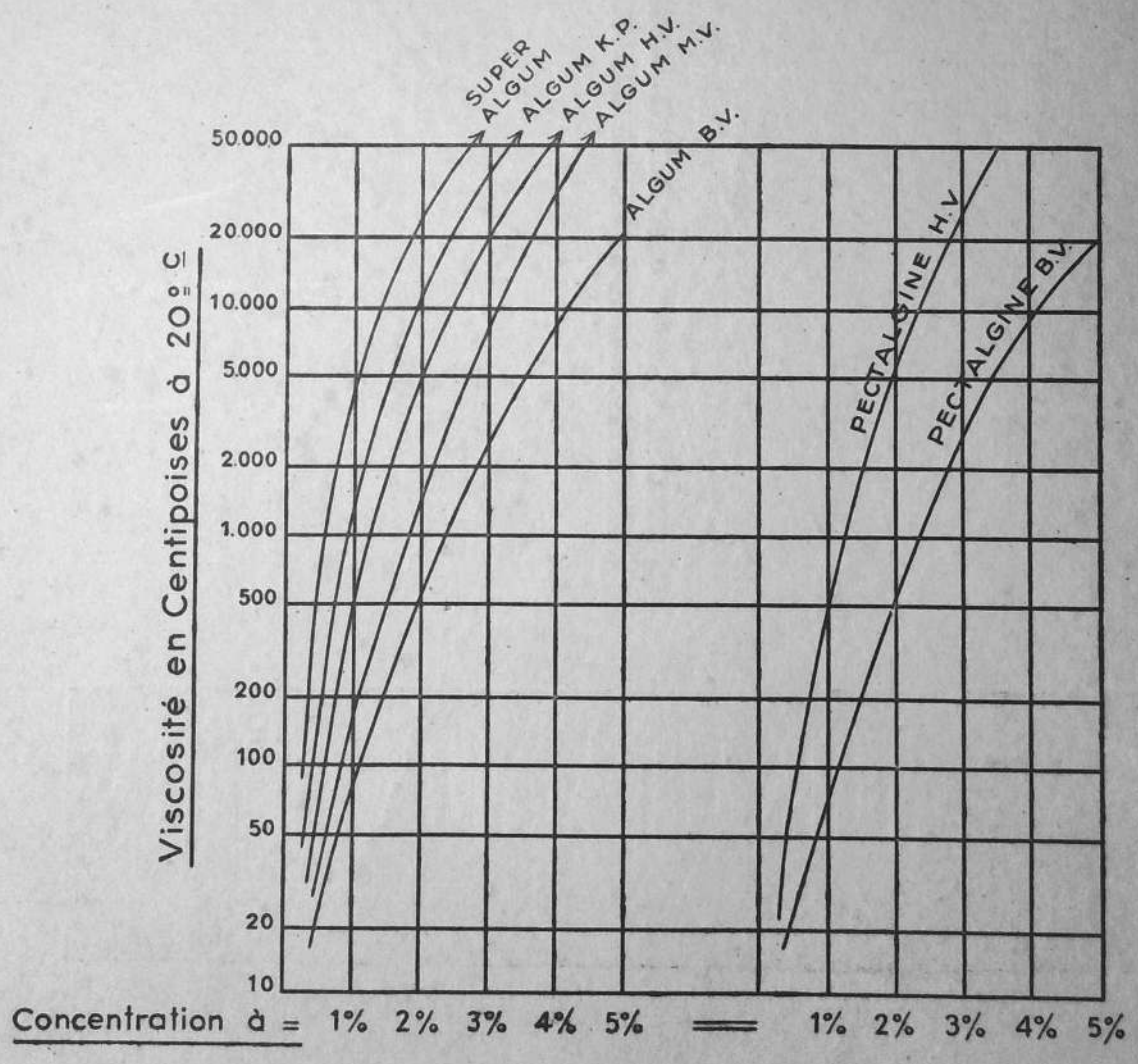
ALGINATE MATON FRÈRES
PLEUBIAN-PARIS
AMF

L'ALGINATE est un colloïde naturel, d'origine végétale, extrait des plantes marines par un procédé moderne. Doué de propriétés exceptionnelles il est employé dans un grand nombre d'applications comme **épaississant, dispersant, stabilisant, gélifiant, plastifiant et coagulant.**

TABLE DES VISCOSITES



ALGINATE MATON Fres

PLEUBIAN (Côtes-du-Nord)

PARIS, 16, Rue de Naples - Tél. EUR. 53-06

- L'"ALGINATE" DANS L'IMPRESSION TEXTILE -

Par suite de sa très haute viscosité, l'Alginate, dans de nombreux cas, peut-être avantageusement utilisé comme épaississant dans les couleurs d'impression pour textiles.

Le choix d'un épaississant pour l'impression textile dépend de la nature du colorant et du genre de tissu à imprimer.

Les épaississants amylacés (British Gum, etc... etc...) ou les gommes solubles à froid (gomme adragante ou similaires), sont généralement employés sur tissus assez épais et à gros grains pour des couleurs à forte teneur en matière sèche qui doivent bien garnir.

Par contre, pour les tissus légers et à grains très fins, avec certains colorants, on emploie de préférence des épaississants à très haute viscosité qui donnent des impressions plus fines, plus nettes et plus souples, avec un minimum de matières sèches, comme par exemple la gomme adragante.

L'Alginate "ALG-GUM" étant beaucoup plus épaississant que la gomme adragante, pourra la remplacer par de nombreux avantages dans certains cas.

AVANTAGES DE L'"ALG-GUM" en POUDRE :

L'"ALG-GUM" est livré à viscosité constante, les usagers peuvent donc compter sur des résultats suivis.

L'"ALG-GUM" est complètement soluble dans l'eau froide. Il ne nécessite pas de filtrage, ne donne pas de dépôt, ne demande pas d'ébullition.

L'"ALG-GUM" permet une pénétration extrêmement rapide et complète de la pâte dans les fibres.

Du fait de sa très haute viscosité, il ne laisse que des pellicules très fines qui s'éliminent facilement et complètement au

.....

lavage, sans entraîner de colorants.

L'"ALG-GUM" étant légèrement hygroscopique, absorbe l'humidité plus facilement au vaporisage que les autres gommes, ce qui permet de diminuer la dose de glycérine et, éventuellement, de réduire la durée du vaporisage.

I5 Grs d'"ALG-GUM" donnent la même consistance de pâte que 30 à 40 Grs de gomme adragante par litre de couleur, selon qualité.

PREPARATION DE PATE D'IMPRESSION AVEC L'"ALG-GUM" en POUDRE.

(Exemple de formule quand on emploie des colorants directs:)

ALG-GUM SODE KP en POUDRE ou ALG-GUM SODE HV en POUDRE	300 Grs à 600 Grs
Métaphosphate de soude	50 Grs à I00 Grs
Anti-ferment	
Eau.....	I0 litres.

Mélanger à sec les poudres "ALG-GUM" et métaphosphate de soude et empâter avec un peu d'eau, tout en agitant. Ajouter ensuite le restant d'eau en continuant l'agitation jusqu'à l'obtention d'une solution bien homogène. Cette solution peut être faite soit manuellement, soit avec un malaxeur ou agitateur mécaniques.

Mélanger ensuite cette solution avec la solution de colorant et les autres ingrédients.

COMPATIBILITE AVEC LES COLORANTS: Le point très important à observer pour le choix d'alginate comme épaississant est sa compatibilité ou son incompatibilité avec les différentes classes de colorants et avec les produits chimiques qu'ils nécessitent comme fixateurs.

Nous donnons ci-dessous sous forme de tableau les compatibilités et les incompatibilités des divers ingrédients s'accordant ou ne s'accordant pas avec l'"ALG-GUM":

Ingrédients COMPATIBLES avec l'"ALG-GUM" en solution.	Ingrédients INCOMPATIBLES avec l'"ALG-GUM" en solution.
Colorants directs	Sels de métaux lourds tels que:
Colorants de cuve non réduits	- fer
Indigosols, Rapidogènes (Naphtol direct, Pontagène, etc..)	- chrome
Acétates	- aluminium
Amidons	- cuivre
Gommes végétales	- zinc
Ammonium et magnésium	Produits acides à pH inférieur à 4
Formol, Sulfoxylate.	Produits alcalins à pH supérieur à II
Produits acides à pH supérieur à 4	Colorants basiques fort chargés en tannin
Produits alcalins à pH inférieur à II	
Colorants basiques à dose faible en tannin.	

IMPRESSION PAR ENLEVAGE -

L'"ALG-GUM" convient particulièrement bien pour impression par enlevage avec hydrosulfite de soude et formaldéhyde.

En particulier, pour l'impression en blanc sur fond couleur des couvertures coton, l'"ALG-GUM" a l'avantage de ne pas durcir ni coller les duvets et de faciliter le grattage.

En cas de doute, il est recommandé de faire un petit essai préliminaire afin de s'assurer de la bonne compatibilité avec l'"ALG-GUM" des ingrédients en présence dans la couleur d'impression ou d'en régler le pH dans les limites compatibles indiquées ci-dessus.

Les couleurs épaissies à l'"ALG-GUM" conviennent aussi bien pour l'impression mécanique au rouleau que pour les procédés à la main. On obtient des impressions plus fines, plus nettes et plus pénétrantes qu'avec tout autre épaississant.

L'"ALG-GUM" s'élimine complètement au lavage, tout en laissant aux tissus un toucher souple et plein.

Dans l'impression à la planche, la couleur à l'"ALG-GUM" s'égalise instantanément sur la planche et permet d'imprimer facilement des motifs de grande surface.

Dans l'impression à la lyonnaise, l'"ALG-GUM" remplace la gomme et permet d'imprimer jusqu'à 7 épaisseurs de soieries légères ou de rayonne. Les tissus peuvent être séparés ensuite sans risque de les déformer.

Telles sont les applications de l'"ALG-GUM" dans les procédés classiques d'impression. Toutefois, la propriété de l'"ALG-GUM" de se précipiter et de s'insolubiliser au contact de sels métalliques, permet d'envisager des applications nouvelles qui n'ont pas encore été exploitées industriellement d'une façon suivie et que nous livrons aux chercheurs.

Dans les couleurs d'impression à l'"ALG-GUM" destinées à être conservées plusieurs jours, il faut ajouter un à deux grammes par litre d'un anti-ferment organique compatible avec le colorant.

Les données de cet opuscule ont été déterminées par nos services techniques ou puisées aux meilleures sources d'information. Toutefois, la Société M.TON Frères décline toute responsabilité si des erreurs involontaires s'y sont glissées.

****

RENSEIGNEMENTS COMPLEMENTAIRES CONCERNANT L'UTILISATION DE L'"ALG-GUM" COMME EPAISSISSANT DES COLORANTS POUR IMPRESSION.

Il est indispensable de tenir compte des réactions de l'"ALG-GUM" avec les produits suivants:

LESSIVES DE SOUDE CAUSTIQUE-

Lorsqu'on verse de la lessive de soude caustique dans une solution d'"ALG-GUM" il se produit un épaississement de la solution pouvant aller jusqu'à la gélatinisation. Cette réaction peut être inhibée par un tampon que nous vous indiquerons plus loin.

CARBONATE DE POTASSE-

Même réaction qu'avec la lessive de soude mais n'allant pas jusqu'à la gélatinisation. Nous indiquerons plus loin les précautions à prendre.

EN MILIEU ACIDE-

Lorsque le pH est inférieur à 6 les solutions d'"ALG-GUM" épaississent jusqu'à la précipitation qui a lieu vers le pH 3.

Voici quelques précautions à prendre:

AVEC LES LESSIVES DE SOUDE :

Lorsque les formules des pâtes d'impression comprennent un pourcentage de soude caustique (comme c'est le cas dans les rapidogènes) il faut utiliser un tampon: le Bicarbonate de Sodium ou de préférence la Triéthanolamine:

I2 à I5 Grs de Bicarbonate de Sodium par litre de pâte d'impression,

ou

5 à 6 Grs de Triéthanolamine par litre de pâte d'impression.

On versera I/3 d'un de ces 2 tampons dans la solution de Colorant et les 2/3 dans la solution d'"ALG-GUM".

On mélangera ensuite très lentement (en ayant soin de bien brasser) la solution du colorant dans celle de l'"ALG-GUM".

.....

AVEC LE CARBONATE DE POTASSE - COLORANTS DE CUVE -

L'ALG-GUM HV/KP sera avantageusement employé pour ce procédé à la condition de remplacer 40 à 50% de carbonate de potasse par 35 à 45% de carbonate de soude.

Nous livrons également une qualité spéciale : ALG-GUM HV/CP qui est stable au carbonate de potasse en toutes quantités.

AVEC LES COLORANTS ACIDES -

Utiliser de l'urée et de l'acétate ou du tartrate d'ammonium - On peut également employer le Sulfocyanate d'Ammonium.

Verser toujours la solution du colorant dans celle d'ALG-GUM comme indiqué plus haut.

- RECOMMANDATIONS -

I°) - Nous attirons vivement l'attention des Imprimeurs sur l'avantage qu'ils ont à utiliser toujours de l'eau non calcaire.

2°) - L'emploi de l'Hexamétaphosphate semble avoir donné d'excellents résultats. Toutefois, il ne faut pas oublier que ce produit tend à diminuer la viscosité de la pâte d'impression lorsque son pourcentage par rapport à celle-ci dépasse I%o.

3°) - Il est indispensable d'ajouter un anti-ferment 2 à 3%o dans la pâte d'impression lorsqu'on désire conserver celle-ci pendant plus de 3 à 4 jours, en hiver et plus de 2 jours en été.

4°) - L'ALG-GUM SODE KP en poudre étant très visqueux, on l'emploiera en faibles quantités, celles-ci variant suivant le procédé d'impression - au rouleau - ou au cadre - 2,5 à 3 Kgs d'ALG-GUM SODE pour IOO Kgs de pâte d'impression (procédé au rouleau) I à I,5 Kg d'ALG-GUM SODE KP pour IOO Kgs de pâte d'impression (procédé au cadre).

On peut également employer un épaississant mixte:

ALG-GUM AMIDON

ALG-GUM BRITISH GUM

L'ALG-GUM a la propriété de plastifier les colles amylacées.

.....

Nous vous donnons sous réserve les renseignements suivants de source étrangère :

COLORANTS BASIQUES SUR ACETATE -

Ajouter dans la solution d'ALG-GUM 7 Grs de Triéthanolamine pour un litre de pâte d'impression comme tampon dans les colorants suivants:

Rhodamine B,
Bleu Turquoise CG,
Vert basique.

Pour les autres colorants verser 2,5 à 3% d'ammoniaque et l'urée habituelle dans la solution d'ALG-GUM. Ajouter ensuite petit à petit la solution de colorant et en dernier lieu le Sulfocyanate d'Ammonium ou la quantité d'Acide Acétique requise.

LES ALGUES MARINES AU SERVICE DE L'INDUSTRIE
AMF
ALGINATE MATON FRÈRES
PLEUBIAN - PARIS
- CÔTES-DU-NORD - 16, RUE DE NAPLES (8e)

L'acide alginique (algine) et les alginates

par Raoul RICHARD
Ingénieur Chimiste D.P.E.

Du fait des améliorations apportées, en ces dernières années, à la fabrication de l'acide alginique et de ses dérivés, le champ d'application de ces produits s'est considérablement étendu.
On trouvera ci-après un rapide aperçu des propriétés de l'acide alginique (ou algine) et de ses sels, ainsi que le rappel d'un certain nombre d'applications de ces produits, que les algues des côtes de Bretagne fournissent en abondance.

L'ACIDE alginique (algine), et ses dérivés sont entrés aujourd'hui dans la pratique industrielle, après une période d'études et de prospection qui s'est étendue sur plus d'un demi-siècle. Cette longue réticence des consommateurs envers un produit susceptible de leur procurer d'incontestables avantages trouve sa justification dans le fait que les industriels ayant entrepris la fabrication de l'acide alginique furent longtemps hors d'état de mettre sur le marché des produits convenablement épurés, de qualité suivie, et ayant conservé à un degré suffisant l'ensemble des propriétés physico-chimiques qui en font la valeur. Il leur fallut d'autre part s'adapter aux besoins particuliers de chacune des industries auxquelles ils s'adressaient et créer en conséquence une gamme de dérivés dont les qualités et la présentation puissent satisfaire à toutes les exigences.

C'est aujourd'hui chose faite, tant en France que dans les autres pays producteurs. La conséquence en est que depuis quelques années les alginates intéressent une quantité toujours croissante d'utilisateurs dans les industries les plus diverses, et que chaque jour, de nouvelles applications se révèlent qui en élargissent les débouchés.

Dans ces conditions, il est utile que les chimistes et techniciens toujours plus nombreux des diverses industries utilisatrices aient une connaissance générale du produit qu'ils sont appelés à mettre en œuvre, et c'est à cette intention que nous résumons ci-dessous les propriétés de l'algine.

ACIDE ALGINIQUE

Origine.

L'algine est un constituant normalement présent dans les laminariacées, famille d'algues brunes croissant sur les fonds rocheux qui se rencontrent en quantités considérables sur les côtes de Bretagne. Parmi ces algues, la *Laminaria flexicaulis* est particulièrement intéressante par sa forte teneur moyenne en algine qu'accompagne une teneur élevée en iode, précieux métalloïde qu'on récupérera avantageusement à titre de sous-produit. La forme sous laquelle elle est présente dans les laminaires n'est pas encore élucidée. Elle figure certainement pour une part considérable à l'état d'alginate de calcium, mais il est très probable que ce composé est lui-même combiné à d'autres constituants de la plante tant que celle-ci est vivante dans son milieu marin.

Pour extraire l'acide alginique, les algues sont tout d'abord déminéralisées par une lixivation méthodique, puis désagrégées par le carbonate de soude. Dans la solution ainsi obtenue, convenablement étendue, la cellulose et les pigments colorés sont éliminés par décantation, filtration, centrifugation ou d'autres procédés sur lesquels nous n'avons pas à nous étendre dans le cadre de cette étude.

L'acide alginique pratiquement insoluble est alors séparé par précipitation à l'aide d'un acide dilué, puis traité pour fournir la gamme des dérivés livrés à l'industrie.

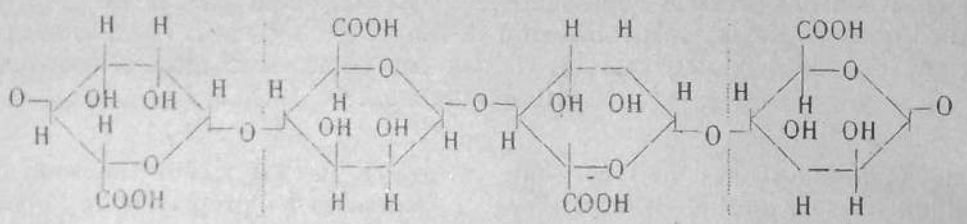
Composition.

La nature et la composition exacte de l'algine restèrent longtemps incertaines en raison de la difficulté d'obtenir des échantillons rigoureusement purs, sans aucun mélange de matières organiques étrangères. Le chimiste anglais Stanford, qui découvrit l'algine en 1881, la considéra comme un composé azoté, sans donner, à notre connaissance, de plus amples précisions sur sa composition. En 1898, le Norvégien Axel Krefting proposa pour l'acide alginique la formule brute : $(C_{13}H_2OO_{11})n$ l'élément présentant deux fonctions acides; il n'y reconnaissait donc pas la présence d'azote. La question fut reprise en France par M. Freundler, professeur à la Sorbonne, assisté de plusieurs collaborateurs, qui en 1926 (1) considérait l'algine comme un glucoprotéide constitué par un pivot azoté sur lequel se fixaient un certain nombre de chaînons du type hydrate de carbone, de formule : $C_{13}H_{20}O_{13}$; le dernier chaînon répondant à la formule $C_{13}H_{20}O_{14}$. Ainsi Freundler retrouvait trace d'azote dans l'acide alginique mais par ailleurs la formule qu'il présentait offrait un accord satisfaisant avec celle autrefois proposée par Krefting.

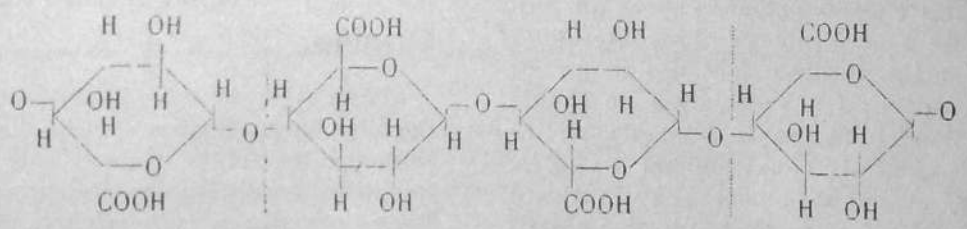
C'est un peu plus tard que la détermination de la structure de l'algine entra dans une phase nouvelle, en corrélation avec les progrès réalisés dans la connaissance de substances similaires, comme la cellulose et la pectine.

Ces développements sont dus essentiellement à des chimistes anglais. En 1930, Nelson et Crecher réalisèrent un pas décisif en établissant que l'acide alginique donne par hydrolyse uniquement de l'acide *d*-mannuronique. En 1939, Hirsi démontrait l'existence de la liaison 1-4. Enfin en 1943, Astbury confirmait la structure de ce composé par la méthode d'analyse aux rayons X.

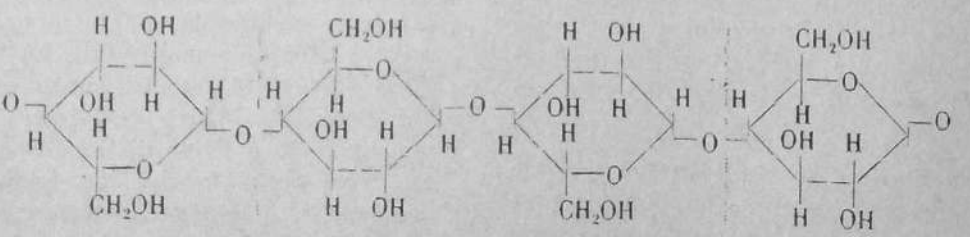
A la suite de ces travaux, l'acide alginique apparaît comme une chaîne, plus ou moins longue suivant le degré de polymérisation, d'acide *d*-mannuronique, les groupes étant reliés par des liaisons glucosiques; la formule se développe sous la forme suivante :



Il se révèle ainsi une très grande analogie entre l'acide alginique et l'acide pectique, qui s'écrit :



ainsi qu'avec la cellulose, à laquelle on a reconnu la formule :



Or il apparaît cette fois une différence notable entre cette composition, jugée définitive, que l'on peut écrire sous forme brute :

$$(C_6H_8O_6)2 = 356$$

et celle donnée autrefois par Krefting, soit :

$$C_{13}H_{20}O_{14} = 400.$$

(1) *Notes et Mém. Off. Pêches marit.*, 1926, n° 41.

L'écart est trop considérable pour pouvoir être attribué aux incertitudes de l'analyse. La question fut alors reprise à nouveau (1944) par M. E. Darmois, professeur à la Sorbonne, qui fit opérer une série d'analyses sur des produits fractionnés en échantillons de polymérisations différentes. Il en tira la conclusion que les différents acides alginiques semblent bien avoir la forme générale :

$$(C_6H_{10}O_7)n,$$

soit :

$$(C_6H_{10}O_7)2 = 388.$$

Cette valeur retrouvait un accord suffisant avec celles de Krefting et Freundler mais laissait subsister la contradiction avec la formule structurale.

Tout récemment enfin, R.H. Mc Dowell a résolu cette difficulté en signalant que l'algine obtenue dans les conditions normales de préparation répond bien à la formule ($C_6H_{10}O_7$) mais qu'on peut éliminer H_2O par une dessiccation poussée pendant 24 heures sous vide, en présence de P_2O_5. Mc Dowell attribue cette énergique rétention d'une molécule d'eau à son association aux hydroxyles *cis*, sans qu'il semble qu'on doive voir là autre chose qu'une hypothèse d'attente.

En conclusion, les chimistes des diverses industries qui utilisent l'algine et les alginates en mettant en jeu leur réactivité chimique sauront qu'ils doivent compter, dans les équivalences moléculaires, sur un acide alginique de P.M. = 194, sans se référer à la formule théorique de l'acide mannuronique.

Propriétés.

Il est couramment énoncé que l'acide alginique est un composé solide gonflant à l'eau avec absorption de plusieurs fois son poids de liquide, mais ne se dissolvant pas. En fait, tous les fabricants d'algine savaient de longue date que l'insolubilité de ce produit n'est qu'approximative et variable avec son état de polymérisation. L'étude systématique de ce fait a été effectuée par E. Darmois sur des échantillons d'algine dont il provoquait la dépolymérisation ménagée par hydrolyse à chaud pendant des temps variables. Il aboutit aux conclusions suivantes:

Si l'on désigne par α la valeur du produit $K_m M$. de la formule de Staudinger, les acides donnant des sels sodiques, pour lesquels $\alpha > 2{,}4$, sont insolubles; au-dessous de cette valeur, l'acide devient soluble, le terme ultime de la dégradation correspondant à $\alpha = 0{,}3$.

Le produit global extrait des laminaires est un mélange de divers polymérisats, la caractéristique moléculaire étant très étalée.

De ce fait, dans les meilleurs échantillons, il subsiste au moins 5 % d'acides solubles, de sorte que le rendement d'une précipitation ne dépasse jamais 95 %.

Par ailleurs, les longues chaînes moléculaires sont spontanément instables; elles se dégradent lentement à froid, rapidement à chaud. La présence de traces d'acides minéraux, cas général dans la pratique, accélère encore cette dépolymérisation.

L'acide alginique est insoluble dans les divers solvants organiques et peut être en particulier déshydraté et purifié par lavages à l'alcool.

L'algine est un acide organique d'une certaine force. Sa constance de dissociation, mesurée par E. Darmois, est : $K = 20 \cdot 10^{-5}$

alors que l'acide acétique donne : $K = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$

et l'acide monochloracétique : $K = 1.155 \cdot 10^{-5}$.

Effectivement, l'acide alginique n'est pas déplacé de ses sels alcalins par l'acide acétique, alors qu'il l'est par l'acide monochloracétique.

De nombreuses tentatives d'estérification de l'algine ont été effectuées mais elles n'ont pas, en général, donné des résultats concluants. On se heurte ici au fait que pour rendre les groupes réagissants susceptibles de substitution, il faut faire gonfler l'algine par hydratation de façon telle que la réaction est immédiatement limitée par la réaction inverse. Cependant Arnold Steiner a fait connaître récemment un procédé de préparation d'alginate de glycol qui a pu être industrialisé. Ce composé donne des solutions à haute viscosité, stables en présence d'acides forts et de la plupart des sels de métaux lourds, et peut se prêter de ce fait à d'intéressantes applications.

Au point de vue industriel, l'acide alginique n'est pas directement susceptible de beaucoup d'utilisations. On a autrefois proposé d'en faire la base d'une matière plastique analogue à la galalithe, mais sans succès commercial. Récemment, on a fabriqué en Angleterre, en algine, des pellicules de papier transparent qui répondent sans doute à certains besoins spéciaux non précisés.

ALGINATES SOLUBLES

L'acide alginique peut donner des sels avec les divers cations. Les alginates alcalins (sodium, potassium, ammonium) sont solubles dans l'eau, ainsi que l'alginate de magnésium, ce qui constitue une

particularité dont on n'a pas jusqu'ici proposé d'explication satisfaisante; les alginates des autres métaux sont insolubles.

Les alginates sont, comme l'algine, insolubles dans la plupart des solvants organiques et peuvent être séparés par leurs solutions et purifiés complètement par lavages successifs à l'alcool, — mais on notera que la glycérine est miscible avec les alginates alcalins dissous, — fait important dans d'assez nombreuses applications.

L'alginate de soude est le dérivé essentiel de l'algine. A l'état sec, il est actuellement livré dans le commerce sous forme de granulés fins et de poudres diversement tamisées pour répondre aux différents besoins des consommateurs; le produit s'établit en équilibre hygrométrique avec le milieu extérieur sans former d'hydrates définis et il contient normalement de 15 à 20 % d'humidité, tout en restant parfaitement pulvérulent.

L'alginate de soude se dissout facilement dans l'eau froide et si l'on a la précaution de verser l'alginate dans l'eau, en agitant convenablement et en saupoudrant de manière à éviter la formation de grumeaux, la dissolution peut être complète en quelques minutes. Ces solutions sont extrêmement visqueuses, leur viscosité à 1 % à 20° C pouvant varier de 10 centipoises à plus de 5.000 centipoises, suivant les échantillons, conformément aux besoins particuliers des industries auxquelles ils sont destinés. L'alginate de soude est donc l'un des plus puissants colloïdes connus, et cette propriété en déterminant la très grande valeur commerciale, nous la préciserons ci-dessous.

Variation de la viscosité avec la concentration.

Pour tous les échantillons d'alginates, la viscosité croît très rapidement avec la concentration. Nous donnons ci-contre les valeurs correspondant à deux échantillons standard, respectivement BV et HV (basse et haute viscosité) qui représentent à peu près les limites inférieures et moyennes des alginates commerciaux. Les produits intermédiaires donnent des courbes qui s'intercalent d'une façon régulière entre ces limites.

Il n'existe actuellement aucune formule théorique qui rende compte de ces variations; l'alginate de soude est un très haut polymère, à C. M. très étalée, et de plus un électrolyte dont la dissociation en solution étendue vient encore compliquer les phénomènes et rendre plus ardue leur analyse.

Cependant, en opérant sur des solutions étendues effectuées dans du sulfate de soude à 4 %, de manière à supprimer l'hydrolyse, M. Darmois a pu admettre la validité de la formule de Staudinger :

$$\alpha = \frac{1}{c}\left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1\right) = K_m M$$

et en déduire expérimentalement la valeur du degré moyen de polymérisation. Cette détermination a

Viscosités en centipoises, a 20° C

	Concentrations %						
	0,25	0.50	0.75	1.-	1.25	1,50	2.-
BV	8	18,5	36	73,5	137	220	568
HV	34,5	176	554	1490	-	-	-

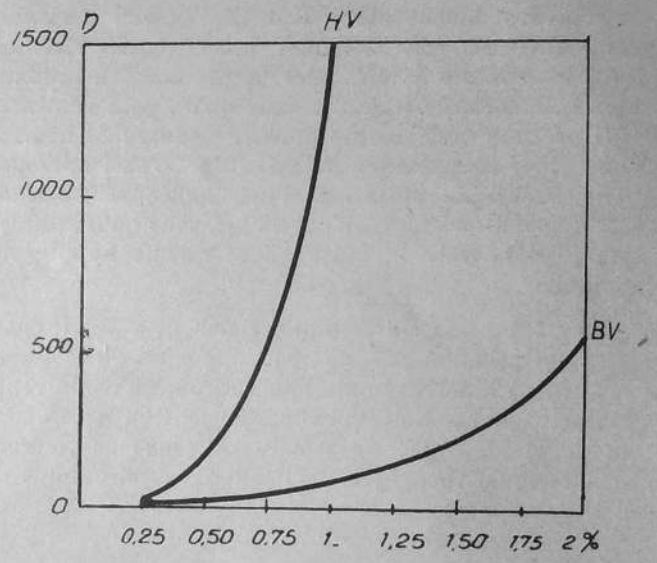


Fig. 1. - Variation de la viscosité avec la concentration.

été effectuée d'autre part à l'aide de l'ultracentrifugation dans les laboratoires de Svedberg et par des mesures de pression osmotique par Rose, à Londres. On peut en conclure que le poids moléculaire moyen dépasse couramment 100.000, correspondant à un D.P. > 250 (le monomère considéré ici étant le sel de l'acide mannuronique à deux chaînons symétriques).

Variation de la viscosité avec la température.

Comme pour la généralité des fluides, la viscosité de l'alginate de soude diminue rapidement avec la température. L'exemple ci-après précise cette variation dans le cas d'un alginate HV de qualité

courante, en solution à 1 %, et donnant à 15° C une viscosité de 800 centipoises.

Températures °C	15	25	35	45	55	65	75
η	800	598	452	350	272	217	197

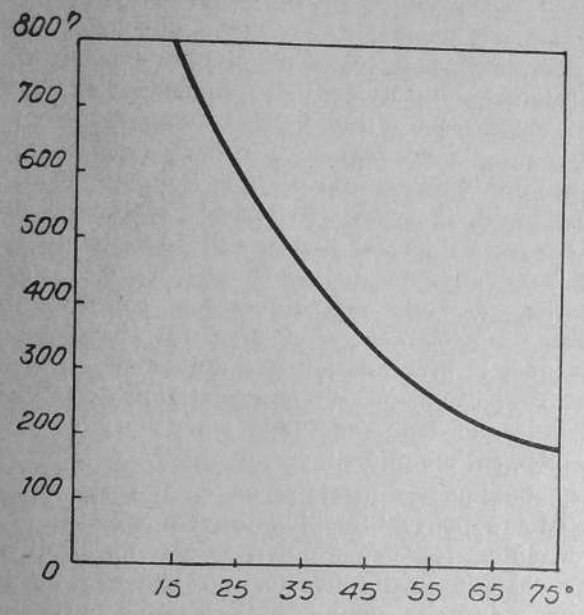


Fig. 2. - Variation de la viscosité avec la température.

Rôle du pH. - Action des acides et des bases.

Lorsqu'on neutralise progressivement l'acide alginique par un alcali, la rupture des liaisons latérales entre chaînes s'effectue rapidement et le produit se solubilise alors que l'on se trouve encore loin de la saturation. Nous avons dit plus haut que la constante de dissociation est :

$$K = 20 \,.\, 10^{-5}, \text{ soit } \log \frac{I}{K} = 3{,}7$$

On en déduit, à l'aide de la relation :

$$pH = \log \frac{I}{K} + \log \frac{I - x}{x}$$

que dans une solution neutre au méthylorange ($pH >$ 4,4), la proportion (I — X) d'acide non salifié peut atteindre 16 %, le produit étant en cet état parfaitement soluble. Les alginates commerciaux peuvent ainsi couramment obtenir une quantité non négligeable de groupements acides non salifiés. Ceci ne présente aucun inconvénient dans la très grande majorité des applications, mais dans les cas particuliers où la présence d'une fonction acide peut être préjudiciable, les utilisateurs devront se prémunir contre les incidents possibles en vérifiant et en complétant au besoin la neutralisation de leurs préparations.

La présence d'une plus ou moins grande quantité de groupements acides modifie évidemment la viscosité qui augmente avec la diminution du *p*H, mais on notera que la polymérisation est due, non à l'allongement des chaînes, mais à leur interliaison par l'intermédiaire des carboxyles, ce qui se traduit par une tendance à la gélification.

Lorsqu'on ajoute à une solution d'alginate un acide faible tel que l'acide acétique ou l'acide tannique, le terme de cette action est un système à phase unique homogène : il n'y a pas précipitation. Avec un acide fort (sulfurique, chlorhydrique, nitrique, etc.) permettant l'abaissement du *p*H au-dessous de 2,5, il y a séparation en deux phases, l'acide alginique libéré retenant une proportion d'eau variable avec le *p*H, mais toujours très considérable. On retiendra donc que l'alginate de soude ne peut s'employer en présence des acides minéraux courants mais que ses solutions peuvent supporter l'addition d'acides faibles, propriété utile dans diverses applications

L'addition d'une petite quantité d'alcalis fluidifie les solutions d'alginate. Mais ici il faudra noter une distinction importante entre l'action des carbonates alcalins ou de l'ammoniaque, d'une part, et d'autre part de la soude qui donne lieu à des phénomènes plus complexes. En effet, la soude agissant sur des solutions d'alginate quelque peu concentrées (> 2 %) provoque l'épaississement et la prise en masse du mélange. En solution diluée, on peut mettre en évidence deux actions antagonistes par l'addition progressive de lessive de soude : tout d'abord un abaissement de viscosité conforme à l'action des autres alcalis, bientôt contrebalancé par un épaississement qui devient prépondérant et fait passer la viscosité au-dessus de sa valeur initiale. Nous donnons ci-contre (*fig.* 3) une représentation de ce phénomène, concernant l'action de la soude dans une solution d'alginate à 1 %, par additions successives de 1 g/litre de NaOH.

L'abaissement général de la viscosité par alcalinatation est imputable à l'effet électrovisqueux, mais d'autre part la soude agit en provoquant des soudures latérales entre chaînes, soudures qui peuvent conserver une certaine stabilité. En effet, E. Darmois, après avoir provoqué la prise en masse d'une solution et éliminé ensuite la soude par lavages à l'alcool, a pu constater qu'alors que l'échantillon primitif donnait un $\alpha = 64$, le produit final donnait un $\alpha = 79$.

On retiendra de ce qui précède que l'alginate ne peut être employé dans les préparations qui doivent

par ailleurs recevoir une quantité notable de lessive de soude, que si l'on y adjoint 6 à 7 % de triéthanolamine.

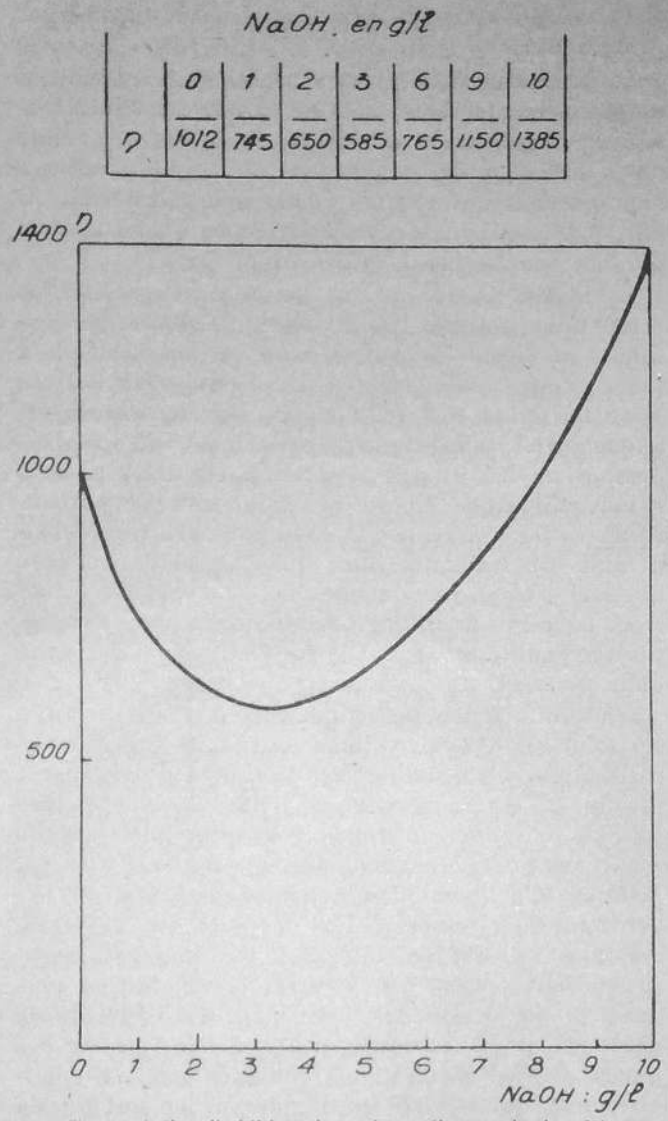


Fig. 3 - Action d'additions de soude caustique sur la viscosité de solutions d'alginate.

Action des sels minéraux.

L'alginate de soude est soluble dans les solutions étendues de sels alcalins et nous avons dit plus haut que ceci fournit un procédé pour empêcher l'hydrolyse et annuler l'effet électrovisqueux, mais il n'en est plus de même avec des solutions concentrées ajoutées en grand excès, qui épaississent et même précipitent l'alginate, non plus à l'état de gels comme les acides et les sels métalliques, mais sous forme de bouillie qui conserve des propriétés agglutinantes.

Si on incorpore dans une solution d'alginate le sel alcalin en petite quantité, puisqu'on effectue une dessiccation *lente* du produit, l'incompatibilité des deux sels se manifeste, lorsque la concentration devient suffisante, par une efflorescence du sel minéral qui passe peu à peu à la surface. Si la dessiccation est rapide, ce phénomène ne peut se manifester et le mélange reste homogène. En fait dans l'emploi de l'alginate de soude comme apprêt, celui-ci peut accepter des charges importantes de sulfates de soude ou de magnésie, qui restent bien enrobées et fixées aux tissus traités.

Avec les sels de métaux bi- ou trivalents (à l'exception des sels de magnésium, ainsi que nous l'avons dit plus haut), il se forme par double décomposition des alginates insolubles, des liaisons s'établissant entre chaînes par l'intermédiaire des valences multiples, jusqu'à provoquer la prise en masse totale du produit. Nous traiterons plus loin en détail de ces alginates et de leurs propriétés, mais nous mentionnerons ici que si l'on prend soin de ne faire agir sur l'alginate de soude que de très petites quantités de sels métalliques en solutions très diluées, la polymérisation sera insuffisante pour provoquer la précipitation et que leur action se traduira simplement par une augmentation de la viscosité sans que dans l'ensemble ses propriétés soient sensiblement modifiées.

La conséquence pratique de ce fait est que les utilisateurs peuvent le plus souvent effectuer sans inconvénient leurs solutions d'alginate même diluées dans des eaux naturelles lorsque celles-ci ne sont pas trop dures et, dans certains cas, ce fait pourra être mis à profit pour augmenter la viscosité sans majorer la quantité de produit utilisé. Si en particulier l'on se propose de stabiliser avec l'alginate des émulsions ou des suspensions, l'amorce de gélification que provoque la présence du sel métallique s'avère très favorable à ce résultat.

Stabilité des solutions.

Les solutions d'alginate de soude destinées à être conservées un certain temps doivent être préservées par un anti-ferment (formol à 2 ou 3 ‰ ou tout autre); moyennant cette précaution, elles sont absolument stables et leur viscosité ne varie pas. Ceci confère à l'alginate une nette supériorité sur d'autres colloïdes visant aux mêmes applications, mais qui, ne possédant qu'une stabilité précaire, se dépolymérisent graduellement avec le temps.

Par contre, la chaleur dégrade l'alginate de soude, soit à l'état sec, soit dans ses solutions. Il faudra donc s'interdire de faire bouillir celles-ci et même de les soumettre à un chauffage prolongé. Les oxydants énergiques, comme l'eau oxygénée, les hypochlorites, provoquent également la dépolymérisation par rupture des liaisons glucosiques, sans que cette action, identique à celle qui se manifeste sur la cel-

lulose, semble pouvoir se justifier actuellement par une théorie satisfaisante.

L'alginate de soude peut se mélanger à de très nombreux composés dont il pourra compléter ou améliorer les propriétés, à savoir les gommes (arabique, adragante, etc.), la caséine, la dextrine, la fécule, l'amidon, les méthylcelluloses, le résinate et le naphténate de soude, etc. En résumé, ce colloïde extrêmement actif, susceptible de donner à doses très faibles des solutions à haute viscosité, épaississantes, émulsionnantes, stabilisantes des suspensions et des dispersions, dont on peut presque à volonté modifier les propriétés rhéologiques par le choix de la viscosité initiale et l'action physique ou chimique d'auxiliaires appropriés, peut répondre à des besoins extrêmement variés; aussi a-t-il pu s'imposer dans des industries aussi diverses que l'apprêtage et l'encollage des textiles, la préparation des cuirs, la confection des dentifrices, crèmes à raser, produits de beauté dans la parfumerie, la stabilisation des suspensions dans l'émaillerie, l'agglomération des noyaux dans la fonderie, la préparation des pâtes dans la fabrication des électrodes ou des émulsions de goudron dans l'industrie routière, etc., sans omettre la part qu'il prend aujourd'hui dans l'alimentation : l'alginate de soude est en effet maintenant livré à un degré de pureté tel que son emploi a pu être officiellement autorisé par les Services de la Répression des Fraudes alimentaires en France comme dans tous les autres pays du monde.

Ce que nous venons de dire de l'alginate de soude s'applique dans son ensemble à l'alginate d'ammoniaque. Il y a lieu cependant de mentionner que ce produit est moins stable que le précédent, surtout en solution, et qu'il faudra éviter de faire, à base d'alginate d'ammoniaque, des préparations destinées à être conservées plusieurs mois.

Ce composé n'a donc pas dans l'industrie autant d'importance que l'alginate de soude; il s'impose cependant dans certains cas, par exemple dans le crémage du latex où il donne d'excellents résultats et permet avantageusement la concentration d'un latex naturel à 35 % en produit stable à 60 %.

L'alginate de potasse, peu employé, a servi comme adjuvant dans certains détersifs. Il intervient aussi comme liant des pâtes dans la fabrication des électrodes.

En parfumerie, on utilise assez couramment l'alginate de triéthanolamine, qui se dessèche moins que les précédents et, de ce fait, peut s'employer avantageusement dans la confection des crèmes de beauté.

Disons pour finir que l'alginate de magnésie, dont la préparation est d'ailleurs un peu plus délicate que celle des alginates alcalins, n'a pas jusqu'ici reçu d'applications industrielles, et qu'il reste pour le moment une curiosité chimique.

ALGINATES MÉTALLIQUES

Il y a peu d'années, il aurait paru sans intérêt de s'étendre sur les propriétés des alginates insolubles, dont on n'envisageait alors aucune application industrielle. Aujourd'hui, où l'on voit apparaître ces produits dans des domaines aussi variés que l'industrie textile, les peintures, la prothèse dentaire, la chirurgie ou l'alimentation, et où il semble bien que cette liste doive rapidement s'allonger, il est utile d'en préciser les caractéristiques :

1° Ces alginates, par suite de leur structure de hauts polymères, peuvent s'obtenir à l'état sec en blocs volumineux, présentant sous cette forme une extrême dureté et une grande résistance mécanique. Ils sont ininflammables et bons isolants. Plongés dans l'eau, ils reprennent une faible quantité d'humidité qui leur rend leur plasticité, mais des pellicules formées avec ces composés sont néanmoins imperméables. En tant que sels, ils ont la coloration normale des sels des métaux correspondants.

2° Les alginates métalliques insolubles s'obtiennent normalement par double décomposition entre un alginate alcalin dissous et un sel soluble du métal choisi. Lorsqu'on opère en solution étendue, en faisant agir une solution diluée du sel métallique avec une bonne agitation, la réaction est extrêmement rapide. En fait l'industrie recherche normalement ces composés soit à l'état sec sous la forme de fils ou de pellicules, soit hydratés sous forme de gels plus ou moins consistants, et la technique de leur préparation doit être adaptée au but proposé.

Pour la fabrication des fils ou des pellicules, l'alginate, dissous à une concentration qui lui donne une viscosité convenable, est traité exactement comme une solution de viscose, le bain coagulant étant en fait toujours à base de chlorure de calcium; le produit est filé, lavé, et séché en continu sans difficulté spéciale.

Pour la production des gels on opère, suivant les cas, de diverses façons. Par exemple, les solutions sont mises en contact sans agitation, la diffusion de l'ion métallique dans l'alginate assurant peu à peu la formation d'un gel homogène. Ce procédé a donné lieu à une application particulière qui a retenu récemment l'attention du public, à savoir la fabrication en alginate de calcium de cerises confites artificielles, qui est basée sur l'intéressant principe suivant : si l'on plonge dans une solution d'un sel métallique une petite masse d'alginate de soude à concentration suffisante pour former une pâte consistante, les ions métalliques vont immédiatement réagir à la surface en formant une mince pellicule insoluble qui enveloppe complètement le

flocon de pâte. Cette pellicule est perméable aux ions cristalloïdes, et imperméable aux anions colloïdaux de l'alginate. Mais d'autre part, les cations métalliques qui tentent de la traverser, rencontrent immédiatement les anions qu'ils saturent et se trouvent immobilisés en molécules qui s'agglomèrent à la paroi filtrante et en deviennent partie intégrante. Tout se passe donc en fait comme si l'enveloppe formée autour de la masse d'alginate constituait une paroi doublement semi-perméable : sensible d'une part à la pression osmotique exercée par l'alginate de l'intérieur vers l'extérieur, et d'autre part à la pression osmotique exercée par le sel métallique de l'extérieur vers l'intérieur.

Si cette dernière action prédomine, la masse d'alginate sera comprimée, et l'on verra son volume diminuer tandis que sa surface se plisse en conséquence. Si les deux actions se font équilibre, ce qui est facile à réaliser, il ne se produira pas d'échanges visibles entre les deux phases en présence, et le poids de la masse ne variera pas, tant qu'on peut négliger la quantité d'alginate métallique formé par rapport à la masse totale; il y a là un moyen simple d'évaluer la pression osmotique de l'alginate dans les conditions de l'expérience. Enfin si la pression interne est prépondérante, l'alginate gonflera et prendra naturellement la forme sphérique, la paroi s'étendant au fur et à mesure par la formation de nouvelles molécules qui s'y incorporent. (Si la concentration en sel métallique est trop faible la sphère peut cependant éclater.) Il y a donc là un moyen de former des éléments parfaitement sphériques, et c'est ainsi que sont fabriquées, avec adjonction des ingrédients nécessaires, les cerises à base d'alginate de calcium qui se trouvent actuellement dans le commerce.

On peut encore produire des gels par une réaction retardée, le temps de la prise en masse pouvant être réglé presque aussi précisément que par un mécanisme d'horlogerie. Ceci s'obtient en faisant agir dans une solution d'alginate de viscosité exactement déterminée un coagulant très peu soluble, comme le sulfate de calcium, en présence d'un accepteur d'ions tel que le phosphate de soude, qui, en fixant les premiers ions métalliques, recule le moment de la réaction sur l'alginate. Nous avons pu constater, dans une série d'essais portant sur ce principe, qu'il était facile d'obtenir des temps de prise d'une demi-heure, constants à 1 ou 2 minutes près.

C'est ce procédé qui est mis en œuvre dans les préparations pour prise des empreintes dentaires, application nouvelle de l'alginate qui connaît actuellement un grand essor, car on parvient ainsi à obtenir des empreintes assez élastiques pour être retirées sans déformation, et donnant la reproduction exacte des surfaces les plus irrégulières.

3° Les alginates métalliques sont à peu près tous solubles dans la soude ou le carbonate et cette propriété est à la base d'une application importante dans l'industrie textile. Des fils fins et résistants d'alginate de calcium, filés comme dit plus haut, sont torsadés avec des fils de laine, et leur grande résistance permet la fabrication d'un tissu d'une extrême finesse. Le tissage terminé, un lavage alcalin provoque l'élimination du fil d'alginate, et il reste un tissu de laine d'une ténuité et d'une légèreté telles qu'il aurait été impossible d'en effectuer la fabrication sans cet artifice. Ces fils d'alginate sont régulièrement fabriqués par la firme anglaise Courtauld.

Les alginates de chrome et de béryllium sont à peu près insolubles dans les alcalis, et on a envisagé d'en fabriquer par la même technique des tissus destinés à être conservés et utilisés comme tels; ils seraient ininflammables et présenteraient une très grande solidité, mais leur prix est élevé et en fait ils n'ont pas encore paru sur le marché.

4° Sauf l'alginate de calcium, les alginates métalliques sont solubles dans l'ammoniaque. Or ces produits peuvent, après séchage et évaporation de l'ammoniaque en excès, reformer des pellicules insolubles de l'alginate primitif. A ce titre, ils présentent un grand intérêt et les alginates de zinc et de cuivre ammoniacaux sont utilisés dans les peintures pour donner des films résistant à l'eau et par ailleurs ininflammables.

Pour les préparer, il n'est pas nécessaire d'opérer en deux temps. Il suffira d'ajouter, dans une solution d'alginate ammoniacal, la quantité voulue des complexes ammoniacaux $Cu(NH_3)_4(OH)_2$ ou $Zn(NH_3)_6(OH)_2$, eux-mêmes obtenus préalablement par l'action de l'ammoniaque sur le sulfate de cuivre ou le chlorure de zinc. (La petite quantité de sel ammoniacal qui reste présent dans le composé n'a aucun inconvénient dans la pratique.)

Notons encore, comme propriété intéressante de l'alginate de calcium, son efficacité comme hémostatique, ce produit ayant en outre la propriété de se dissoudre peu à peu et de se résorber dans le sang, sans qu'il soit nécessaire de le retirer des plaies traitées.

Nous ne prétendons pas avoir présenté une revue complète des possibilités de l'algine et de ses composés. Le lecteur y aura peut-être ajouté lui-même certaines applications notoires, comme les agglomérés spéciaux, les matériaux poreux, et, dernière venue, l'essence en pilules qui doit au concours d'un alginate métallique ses étonnantes propriétés. Les techniciens de nombreuses industries ont intérêt à les étudier et à leur demander éventuellement des solutions nouvelles ou une amélioration des conditions de leur travail.

R. R.

Imprimerie du Trégor et du Goëlo.

ALGINATE MATON Fres

PLEUBIAN (Côtes-du-Nord)

PARIS, 16, Rue de Naples - Tél. EUR. 53-06

TARIFS-FRANCE :

Suivant arrêté 49-47 du I2.I.49
VISA SYNDICAL OCTOBRE I95I.

- TARIF GENERAL POUR INDUSTRIES TEXTILES -

	Expédition par	Wagon 3/5 T.	I.000K°	200K°	KILOG
Marque	"GOMALG" en Poudre				
Usages	Encollages	330-	337-	345-	353-
Marque	"ALGOCOL" en Poudre				
Usages	Apprêts et Encollages	420-	427-	435-	443-
Marque	"ALG-GUM" HV/KP Poudre N° 40				
Usages	Impressions	630-	637-	645-	653-

Nos produits sont livrés en divers emballages comme suit:

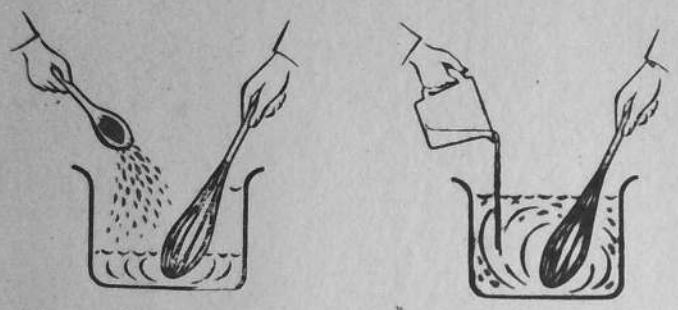
- Fûts métalliques de I00 K° net - facturés au prix de revie t
- Sacs jute et papier - consignés ou facturés au prix de revient.

- MARCHANDISE NUE - HORS TAXES - DEPART USINE -

-:-:-:-:-:-:-:-:-

Pour dissoudre rapidement "L'Alginate en poudre"

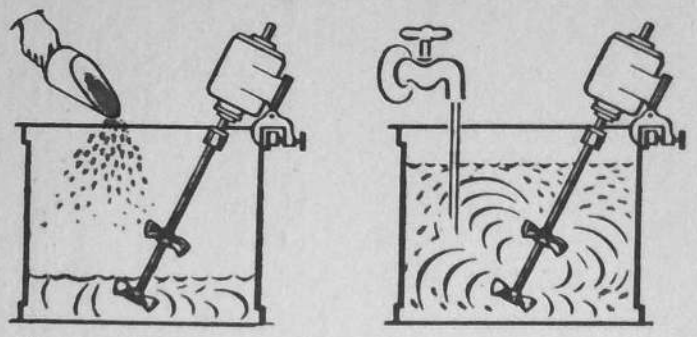
AU FOUET



Mettre dans un récipient une petite partie d'eau chaude ou froide tout en agitant saupoudrer *l'Alginate* en pluie fine pour l'empâter et le faire gonfler, ajouter ensuite le restant de l'eau tout en agitant aussi vigoureusement que possible.

ou

AU MÉLANGEUR



Mettre dans un malaxeur ou agitateur une partie d'eau chaude ou froide et l'appareil en marche, saupoudrer *l'Alginate* en pluie fine, ajouter ensuite le restant de l'eau en faisant tourner l'appareil aussi vite que possible.

NOTA

Il y a avantage à préparer la solution la veille pour le lendemain, car avec une nuit de repos l'empâtage se fait seul.

Si la solution *d'Alginate* est conservée plusieurs jours, ajouter 2 grammes d'anti-ferment par litre.

Le mélange de certains produits à *l'Alginate* en poudre, avant l'ajoute de l'eau, augmente sensiblement la vitesse de dissolution.

Parmi ces produits nous citons :

SUCRE

Mélanger intimement *l'Alginate* en poudre avec 3 à 5 fois son poids de sucre.

SELS

Certains sels, tels que le sel de cuisine, le bicarbonate, le phosphate bisodique augmentent sensiblement la vitesse de dissolution si on les mélange intimement à *l'Alginate* en poudre avant l'ajoute de l'eau.

GLYCÉRINE - ALCOOL - etc.

Faire une pâte épaisse en mélangeant la Glycérine et *l'Alginate* en poudre.

HUILE

Dans la préparation des émulsions, il est recommandé de faire une pâte avec *l'Alginate* en poudre et l'huile et d'ajouter ensuite la quantité d'eau requise.

FARINE

Mélanger intimement *l'Alginate* en poudre avec la farine, ajouter le liquide ensuite.

FÉCULE - AMIDON - DEXTRINE

Mélanger intimement *l'Alginate* en poudre avec ces produits, suivant la proportion désirée, et ajouter l'eau ensuite.