

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 13.11.92.

③0 Priorité : 15.11.91 JP 30018991.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 21.05.93 Bulletin 93/20.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société dite : ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA — JP.*

⑦2 Inventeur(s) : Ikuro Ueda et Tadanori Nomura.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Flechner.

⑤4 Polysaccharide, polysaccharide neutralisé et composition comprenant ce dernier.

⑤7 Polysaccharide.
Il a des groupes hydrophile fonctionnels et des groupes nitrate de la manière suivante:

$$0,2 \leq X \leq 1,5, \quad 0,4 \leq Y \leq 2,2, \quad X + Y < 3 ;$$

X et Y représentant le nombre de groupes hydroxyle fonctionnels et de groupes nitrate par motif répétitif du polysaccharide respectivement. Industrie du papier.



Polysaccharide, polysaccharide neutralisé et composition
comprenant ce dernier.

La présente invention est relative aux polysaccharides ayant un nombre particulier de groupes
5 hydroxyle fonctionnels et de groupes nitrate ; aux polysaccharides neutralisés ; à des compositions utilisées comme liant (dénommées ci-après compositions de liant) comprenant les polysaccharides neutralisés, de l'eau et une quantité minimum de solvants organiques ; et à des
10 compositions utilisées comme véhicule (dénommées ci-après compositions servant de véhicule) comprenant la composition de liant et une résine dispersable dans l'eau et/ou une résine hydrosoluble.

On sait que du nitrate de cellulose est utilisé
15 souvent pour des compositions d'impression, des couchages de papier, des revêtements superficiels de tissu et des revêtements fonctionnels tels que des revêtements magnétiques et comme pâte conductrice en raison de ses propriétés excellentes telles que la dispersibilité des pigments, la
20 caractéristique de séchage, la compatibilité avec diverses résines de revêtement, les propriétés thixotropes, la tenue à la chaleur et la résistance à l'adhérence. Dans la plupart des utilisations mentionnées ci-dessus, du nitrate de cellulose est utilisé pour des revêtements contenant des
25 solvants organiques, ceux-ci étant évaporés pour former des pellicules. Les solvants organiques évaporés polluent l'air

et l'ambiance de travail et font courir le danger d'incendie, etc. C'est pourquoi on a proposé divers types de revêtements aqueux au lieu des revêtements contenant des solvants organiques.

5 Comme exemples des revêtements aqueux, on peut citer des revêtements comprenant une résine hydrosoluble et/ou une résine dispersable dans l'eau telle qu'un copolymère acrylique et un copolymère de styrène et d'acide maléique. Mais ils n'ont pas été beaucoup utilisés, sauf dans
10 le bâtiment sous la forme d'une émulsion, car leurs propriétés ne sont pas satisfaisantes. La carboxyméthylcellulose (dénommée parfois, ci-après, CMC), l'hydroxyméthylcellulose, etc., qui sont connues comme étant des polysaccharides hydrosolubles, n'ont pas une
15 compatibilité suffisante avec des résines pour des revêtements aqueux et une aptitude suffisante à la dispersion de pigments.

 C'est pourquoi on souhaite vivement disposer d'une nouvelle composition servant de véhicule et contenant une
20 composition ayant les propriétés du nitrate de cellulose, mais non susceptible de polluer l'air et l'environnement de travail et de créer des dangers d'incendie, etc., lorsqu'on l'utilise.

 Pour résoudre les problèmes ci-dessus, on a proposé
25 d'utiliser du nitrate de cellulose sous la forme (i) d'une émulsion de laque et (ii) d'une dispersion aqueuse de nitrate de cellulose et d'un copolymère acrylique. Le premier cas (i) inclut une dispersion aqueuse connue comme étant un revêtement aqueux pour du cuir, qui est obtenue en dissolvant
30 du nitrate de cellulose dans un solvant organique avec un plastifiant et/ou des résines susceptibles de se dissoudre dans des solvants organiques et en dispersant le produit obtenu dans de l'eau, en la présence d'un émulsionnant. Mais la dispersion aqueuse a sensiblement les

problèmes mentionnés ci-dessus, parce qu'elle contient une grande quantité de solvant organique.

Le deuxième cas (ii) englobe une dispersion aqueuse décrite aux demandes de brevets japonais publiées sous les
5 Nos 80358/1983, 69214/1983 et 195172/1985. On peut obtenir la dispersion aqueuse en dissolvant du nitrate de cellulose dans un monomère ou dans un oligomère acrylique et en dispersant le produit obtenu dans de l'eau avec un émulsionnant, puis en
10 faisant suivre d'une polymérisation radicalaire. Mais du nitrate de cellulose utilisé dans la dispersion aqueuse est essentiellement hydrophobe et la dispersion aqueuse contient une grande quantité de solvants organiques. En conséquence, la dispersion aqueuse présente toujours les problèmes mentionnés ci-dessus.

15 Des polysaccharides ayant des groupes carboxyle et des groupes nitrate sont décrits dans les documents suivants. La demande de brevet japonais publiée sous le No 71342/1984 décrit des compositions dispersables dans l'eau comprenant une phase huileuse contenant de la nitrocellulose oxydée
20 ayant 2 mg équivalent/100 g ou plus de groupes carboxyle et un solvant peu hydrosoluble susceptible de dissoudre la nitrocellulose oxydée ; et une phase aqueuse ayant de l'eau comme constituant principal. La nitrocellulose oxydée ayant des groupes hydroxyle fonctionnels anioniques et des groupes
25 hydrophobes à fonction ester peut diminuer la quantité d'émulsionnant utilisée. Il s'ensuit que la tenue à la chaleur et la tenue à l'eau des pellicules obtenues sont améliorées, mais la pollution de l'air, de l'ambiance de travail et le danger d'incendie, etc., ne le sont pas
30 suffisamment, puisque les compositions contiennent une grande quantité de solvants organiques. En outre, la nitrocellulose oxydée est sensiblement insoluble dans l'eau ou dans un mélange d'eau et de solvants organiques, puisque la quantité de groupes hydrophile fonctionnels n'est pas suffisamment
35 grande.

Réticuler de la CMC ayant des groupes oxyde de carboxyméthyle et des groupes nitrate pour des propulseurs solides est proposé au brevet des Etats-Unis d'Amérique No 3.638.698 et leur traitement est proposé au brevet allemand
5 No 2.737.699. Mais ces documents n'enseignent pas du tout l'utilisation dans des revêtements aqueux.

En outre, le brevet roumain No 96819 décrit un procédé de préparation de polysaccharides ayant des groupes oxyde de carboxyméthyle et des groupes nitrate et les
10 produits obtenus sont destinés à être utilisés comme stabilisant de suspensions alcalines ou comme agent épaississant. Mais ce document ne décrit pas l'utilisation du produit dans des revêtements aqueux.

Les revêtements classiques, qui présentent les
15 problèmes mentionnés ci-dessus, n'ont donc pas convenu pour des revêtements aqueux.

La présente invention a pour objet :

(1) un dérivé de polysaccharide, caractérisé en ce qu'il a des groupes hydrophiles fonctionnels et des groupes
20 nitrates de la manière suivante :

$$0,2 \leq X \leq 1,5, 0,4 \leq Y \leq 2,2, X + Y < 3 ;$$

X et Y représentant le nombre de groupes hydroxyles fonctionnels et de groupes nitrates par motif répétitif du polysaccharide respectivement ;

25 (2) un polysaccharide ayant des groupes hydrophile fonctionnels et des groupes nitrate tels que définis en (1) et dont au moins 1 % en mole des groupes hydrophile fonctionnels est neutralisé ;

(3) une composition de liant comprenant le polysaccharide
30 neutralisé et de l'eau ; et

(4) une composition servant de véhicule comprenant la composition de liant, une quantité minimum de solvant organique et une résine dispersable dans l'eau et/ou une résine hydrosoluble.

Le polysaccharide suivant l'invention, dont au moins 1 % en mole des groupes hydrophiles fonctionnels est neutralisé peut être présent dans une composition de liant, le polysaccharide y étant dissous ou dispersé dans un mélange
5 comprenant de l'eau et une quantité minimum de solvant organique. On peut obtenir la composition servant de véhicule en ajoutant une résine dispersable dans l'eau et/ou une résine hydrosoluble à la composition de liant obtenue. La composition servant de véhicule, suivant l'invention, ne pose
10 pas de problèmes tels que la pollution de l'air et de l'ambiance de travail et ne présente pas de danger d'incendie, etc. quand on l'utilise. La composition servant de véhicule elle-même a d'excellentes propriétés telles que des caractéristiques de séchage, de dispersabilité de
15 pigment, de compatibilité avec des résines hydrosolubles et de propriétés thixotropes. Elle peut également former une pellicule continue limpide, ayant une excellente tenue à la chaleur et une excellente résistance à l'adhérence.

Suivant un de ses aspects, l'invention a pour objet
20 un polysaccharide ayant les nombres indiqués de groupes hydrophiles fonctionnels et de groupes nitrate et un polysaccharide neutralisé.

Par l'expression "un motif répétitif", on entend dans le présent mémoire un hétérocycle de monosaccharide
25 composant un polysaccharide et, de préférence, un pyranose en raison de sa facilité de nitration. Comme exemples représentatifs de pyranose, on peut citer le glucose, le mannose et le xylose. Suivant l'invention, on préfère que le nombre de motifs répétitifs soit compris entre 20 et 1000 et
30 que la masse moléculaire soit comprise entre 3000 et 300.000, de manière à obtenir une viscosité admissible en pratique.

Par l'expression "groupes hydroxyles fonctionnels", on entend dans le présent mémoire des groupes anioniques ou cationiques fonctionnels caractéristiques provenant de
35 polysaccharides et/ou des groupes anioniques ou cationiques

fonctionnels introduits par modification chimique.

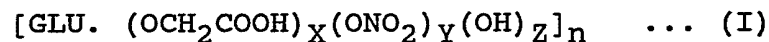
Ces groupes anioniques ou cationiques fonctionnels caractéristiques du polysaccharide sont des groupes anioniques ou cationiques fonctionnels liés directement à un hétérocycle d'un monosaccharide composant un polysaccharide naturel particulier, par exemple des groupes carboxyle de l'acide alginique et de la pectine et des groupes amino du chitosane.

Des groupes anioniques ou cationiques fonctionnels introduits par modification chimique sont des groupes anioniques ou cationiques fonctionnels introduits par éthérification ou par estérification d'un groupe hydroxyle d'un polysaccharide. Dans l'exemple représentatif des groupes anioniques, on peut citer un groupe carboxy de CMC, de carboxyméthylamidon et de carboxyéthylcellulose ; un groupe sulfo de la sulfonylethylcellulose et analogue ; et un groupe phosphone de la phosphonylcellulose et analogue. Comme exemples représentatifs des groupes cationiques, on peut citer un groupe amino d'aminoéthylcellulose, etc., et un groupe imino d'iminoéthylcellulose, etc.

Suivant l'invention, les polysaccharides ayant des groupes hydrophile fonctionnels anioniques ont de préférence un groupe carboxyle, parce que leur matière première est aisément disponible et parce que leurs dérivés se nitrent facilement.

Comme exemples représentatifs de ces polysaccharides, on peut citer les nitrates de l'acide alginique, de la pectine, etc. ; des nitrates de carboxyalcoylcellulose tels que la CMC, la carboxyéthylcellulose, etc. ; et des nitrates de carboxyalcoylamidon tels que le carboxyméthylamidon, le carboxyéthylamidon, etc. Parmi eux, on préfère les nitrates d'acide alginique et de pectine, parce qu'ils ont une répartition intramoléculaire uniforme des groupes carboxyle et parce que leurs solutions sont bien solubles.

Pour régler facilement le nombre de groupes fonctionnels et la masse moléculaire, on préfère le polysaccharide de formule générale I suivante.



5 dans laquelle GLU représente un groupe résiduel du glucose ; X, Y sont tels que définis ci-dessus et Z représente le nombre de groupes hydroxyle ; $0,2 \leq X \leq 1,5$; $0,4 \leq Y \leq 2,2$; $X + Y < 3$; $X + Y + Z = 3$; et n est un nombre entier compris entre 20 et 1000.

10 Comme exemples du polysaccharide ci-dessus, on peut citer le nitrate de CMC et le nitrate de carboxyméthylamidon qui satisfont à la condition ci-dessus.

 Pour maintenir à une faible valeur l'épaississement et la prise en gel de revêtements aqueux contenant les
15 pigments particuliers, on préfère une sulfoalcoylcellulose et une phosphoalcoylcellulose, en raison de leur degré de dissociation plus grand que celui d'une cellulose ayant des groupes carboxyle.

 Suivant l'invention, les polysaccharides ayant un
20 groupe cationique sont préférés à ceux ayant des groupes amino, parce que leur matière première est très disponible et parce que les dérivés se nitrent facilement. Ces dérivés sont par exemple des nitrates d'aminoéthylcellulose, d'aminoéthylamidon et de chitosane.

25 Les polysaccharides suivant l'invention ont des groupes hydrophile fonctionnels et des groupes nitrate de la manière suivante :

$$0,2 \leq X \leq 1,5, \quad 0,4 \leq Y \leq 2,2 ;$$

X et Y étant tels que définis ci-dessus.

30 Quand X est inférieur à 0,2, les polysaccharides ne peuvent pas avoir une solubilité et une dispersabilité suffisantes dans un mélange d'eau et d'une quantité minimum de solvant organique. Quand X est supérieur à 1,5, les polysaccharides ne peuvent pas former une pellicule ayant une
35 bonne tenue à l'eau. Quand Y est inférieur à 0,4, les

polysaccharides ne peuvent avoir une compatibilité suffisante avec une résine hydrosoluble ou avec une résine dispersible. Il ne peut pas non plus avoir une dispersibilité suffisante des pigments. Quand Y est supérieur à 2,2, les
5 polysaccharides demandent beaucoup de solvant pour se dissoudre ou se disperser dans un mélange d'eau et une quantité minimum de solvant organique. La quantité total de X et Y est théoriquement inférieure à 3.

Suivant l'invention, l'intervalle préféré de Y est
10 $0,4 \leq Y \leq 1,5$. Quand Y est dans cet intervalle, les polysaccharides peuvent être utilisés avec des alcools ayant de 1 à 5 atomes de carbone, tels que le méthanol, l'éthanol, l'alcool isopropylique, le butanol normal et le pentanol normal. Ces polysaccharides sont donc avantageux du point de
15 vue de la sécurité de l'environnement et de leur faible odeur, quand ils sont utilisés comme revêtements aqueux.

Pour les polysaccharides neutralisés, on préfère neutraliser au moins 1 % en mole des groupes fonctionnels des polysaccharides, et mieux 10 % en mole ou davantage. Les
20 polysaccharides dont le degré de neutralisation est de 1 % en mole ou supérieur à 1 % en mole peuvent être dispersés ou dissous dans de l'eau contenant une très petite quantité de solvants organiques. Ils réduisent donc, d'une manière bénéfique, la pollution de l'air, améliorent l'ambiance de
25 travail et diminuent les dangers d'incendie.

Par l'expression "neutralisés", on entend dans le présent mémoire qu'une partie ou que tous les groupes fonctionnels anioniques ou cationiques des polysaccharides forment un sel avec des ions de l'agent de neutralisation
30 mentionné ci-dessous. On détermine le degré de neutralisation à partir du poids équivalent des groupes anioniques et cationiques des polysaccharides ou de la composition contenant le polysaccharide et du poids équivalent d'ions de l'agent de neutralisation. On peut mesurer le degré de
35 neutralisation en titrant les groupes anioniques et

cationiques non neutralisés des polysaccharides par des acides et par des bases.

Comme agent de neutralisation, qui est utilisé pour neutraliser les polysaccharides ayant le groupe anionique fonctionnel, on peut citer un composé de métal alcalin, un composé de métal alcalino-terreux, de l'ammoniaque, une amine organique ayant au moins un groupe amino par molécule, une hydrazine et un dérivé d'hydrazine. Par composé de métal alcalin, on entend les composés des atomes du groupe IA de la classification périodique des éléments, par exemple des hydroxydes, tels que l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium ; et des carbonates, tels que le bicarbonate de sodium, le bicarbonate de potassium, le carbonate de sodium, le carbonate de potassium. Par composé de métal alcalino-terreux, on entend des composés des atomes du groupe IB de la classification périodique des éléments, par exemple des hydroxydes tels que l'hydroxyde de magnésium, l'hydroxyde de calcium et l'hydroxyde de baryum ; et des carbonates tels que le bicarbonate de magnésium, le bicarbonate de calcium et le carbonate de magnésium. L'amine organique ayant au moins un groupe amino par molécule englobe des composés ayant au moins une amine primaire, secondaire ou tertiaire par molécule, par exemple des alcoylamines telles que l'éthylamine, la propylamine, la butylamine et la triéthylamine, la diméthyléthanolamine, la N-méthylpyrrolidone, l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, la triéthylènetétramine, l'éthanolamine, la triméthanolamine et la N,N'-tétraméthyléthylènediamine. Le dérivé d'hydrazine englobe l'hydrazine, la méthylhydrazine, l'éthylhydrazine et leurs dérivés. Parmi les agents de neutralisation décrits ci-dessus, on préfère le composé de métal alcalin, l'ammoniaque et l'amine organique ayant un seul groupe amino par molécule. Si on utilise, par exemple, le composé de métal alcalino-terreux et l'amine organique ayant deux ou plus de deux groupes amino par molécule, la composition de liant préparée

a parfois une viscosité extrêmement grande, ou les polysaccharides se séparent parfois ou précipitent dans la composition de liant.

Comme agent de neutralisation, qui est utilisé pour
5 neutraliser les polysaccharides ayant des groupes cationiques fonctionnels, on peut citer des acides minéraux tels que l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique et l'acide sulfurique et les acides organiques ayant un ou plusieurs groupes carboxyle par molécule. Comme exemples
10 d'acides organiques ayant un ou plusieurs groupes carboxyle, on peut citer l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide oxalique, l'acide succinique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide benzonique et l'acide phtalique. Parmi les agents de neutralisation décrits ci-
15 dessus, on préfère l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et des acides organiques ayant un seul groupe carboxyle par molécule. Quand on utilise des acides autres que ceux ci-dessus, par exemple des diacides ou des polyacides minéraux ou des acides organiques ayant deux groupes carboxyle ou plus
20 de deux groupes carboxyle par molécule, la composition de liant préparée a parfois une viscosité extrêmement grande ou les polysaccharides se séparent parfois ou précipitent dans la composition de liant.

Dans la présente invention, on préfère que le point
25 d'ébullition de l'agent de neutralisation mentionné ci-dessus soit inférieur à 100°C. Après avoir appliqué la composition de liant ou la composition servant de véhicule et contenant l'agent de neutralisation et les polysaccharides, on évapore le solvant contenant l'agent de neutralisation et de l'eau
30 comme constituant principal, pour former une pellicule résistante à l'eau.

Comme exemples représentatifs de l'agent de neutralisation ayant un point d'ébullition de 100°C ou inférieur à 100°C, on peut citer l'ammoniaque et la
35 triéthylamine qui sont utilisées pour neutraliser les

polysaccharides ayant des groupes anioniques fonctionnels ; et l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide acétique pour ceux ayant des groupes cationiques fonctionnels.

5 Suivant un autre de ses aspects, l'invention vise une composition de liant comprenant les polysaccharides neutralisés mentionnés ci-dessus dont la formulation est la suivante :

10 (a) des polysaccharides ayant des groupes hydrophile fonctionnels et des groupes nitrate de la manière suivante : $0,2 \leq X \leq 1,5$, $0,4 \leq Y \leq 2,2$, $X + Y < 3$ (X et Y représentant le nombre de groupes hydrophiles fonctionnels et de groupes nitrate pour un motif répétitif respectivement) ; et dont au moins 1 % en mole
15 des groupes hydrophile fonctionnels sont neutralisés

1 à 40 % en poids

(b) Solvants organiques 0 à 45 % en poids

(c) Eau 30 à 98 % en poids.

20 Quand la quantité du constituant (a) dépasse 40 % en poids, la composition de liant n'a pas une bonne aptitude à s'écouler. Quand elle est inférieure à 1 % en poids, elle n'est pas pratique.

25 Quand la quantité du constituant (b) est supérieure à 45 % en poids, cela n'est pas souhaitable en raison de la pollution de l'air, d'un effet néfaste sur l'environnement et des dangers d'incendie. La quantité préférée du constituant (b) est inférieure à 50 % en poids, et mieux inférieure à 10 % en poids, parce qu'on n'observe pas de point d'inflammation. La quantité du constituant (b) peut être de 0
30 % en poids, mais elle est de préférence d'au moins 1 % en poids pour obtenir une solution à partir de laquelle on obtient une pellicule limpide et continue.

35 Quand la quantité du constituant (c) est supérieure à 98 % en poids, cela n'est pas pratique, parce que la concentration des polysaccharides est trop petite. Quand la

quantité du constituant (c) est inférieure à 30 % en poids, cela n'est pas préféré du point de vue de l'environnement de travail et du danger d'incendie.

On peut également ajouter un agent anti-moussant, un agent antiseptique, un agent anti-moisissure, un agent de réglage du pH, un stabilisant à la chaleur, un stabilisant à la lumière, etc. On peut en outre ajouter un stabilisant azote, un stabilisant provenant de l'acide sulfurique, un stabilisant provenant de l'acide phosphoreux et un stabilisant ayant un groupe époxyde.

Comme constituant (b), on utilise un solvant organique compatible à de l'eau, ce solvant étant utilisé en général pour un revêtement, pour une composition d'impression, etc. Le type du solvant organique utilisé peut être choisi en fonction de la valeur de Y du constituant (a). Quand Y est supérieur à 1,5 et n'est pas supérieur à 2,2, on peut utiliser des esters tels que l'acétate de méthyle et l'acétate d'éthyle ; des cétones telles que l'acétone et la méthylméthylcétone ; des étheroxydes de glycol tels que l'oxyde éthylèneglycolmonoéthylrique, l'oxyde éthylèneglycol monobutylique et l'oxyde propylèneglycolmonométhylrique ; et des étheroxydes tels que le tétrahydrofuranne et le dioxanne. Quand Y est compris entre 0,4 et 1,5, on peut utiliser un alcool ayant de 1 à 5 atomes de carbone tel que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le butanol normal et le pentanol normal, en plus des solvants ci-dessus. On peut utiliser le solvant seul ou en association avec les solvants ci-dessus. Le constituant (b) est de préférence hydrosoluble ou contient de préférence l'alcool ayant de 1 à 3 atomes de carbone.

Comme constituant (b), on peut utiliser un solvant organique incompatible avec l'eau, en même temps que le solvant organique compatible avec l'eau dans le domaine où le polysaccharide ne devient pas insoluble. Les solvants organiques incompatibles avec l'eau sont ceux qui sont utilisés en général pour un revêtement, pour des compositions

d'impression, etc. Comme exemples de solvant organique, on peut citer des cétones telles que la méthylisobutylcétone et la diisobutylcétone ; des esters tels que l'acétate de butyle normal et l'acétate d'isobutyle ; des alcools tels que le
5 butanol normal et l'isobutanol ; et des hydrocarbures tels que le toluène et le xylène.

Une composition préférée des constituants (a) et (b) est celle dans laquelle le constituant (a) est composé de polysaccharide dont Y est compris entre 0,4 et 1,5 et dans
10 laquelle le constituant (b) est composé d'au moins un solvant organique choisi parmi des alcools ayant de 1 à 3 atomes de carbone. La composition de liant contenant la combinaison ci-dessus peut donner des revêtements aqueux susceptibles de former des pellicules limpides et continues. Ceci est
15 avantageux du point de vue de la sécurité de l'environnement et de la diminution des odeurs.

La composition de liant suivant l'invention peut prendre deux formes suivant le degré de neutralisation des polysaccharides utilisés comme constituant (a) et des natures
20 de solvants organiques utilisés comme constituant (b). L'une est une solution aqueuse dans laquelle les polysaccharides neutralisés sont sensiblement dissous dans d'autres constituants. L'autre est une dispersion aqueuse dans laquelle les polysaccharides neutralisés sont dispersés d'une
25 manière sensiblement uniforme dans d'autres constituants. Dans la solution aqueuse, il est préférable que le degré de neutralisation des polysaccharides soit de 60 % ou soit supérieur à 60 % pour diminuer la quantité de solvant organique à utiliser. Dans la dispersion aqueuse, il est
30 préférable que le degré de neutralisation soit de 60 % ou soit inférieur à 60 % pour maintenir la viscosité à une valeur basse et pour obtenir une grande concentration. La solution aqueuse présente la propriété excellente d'épaississement et de dispersabilité de pigments, la
35 dispersion aqueuse étant susceptible, pour sa part, de

contenir de grandes concentrations de polysaccharides. On peut utiliser, suivant l'invention, une forme ou l'autre des compositions de liant comme constituant de revêtements aqueux et on peut également les combiner en utilisation.

5 Dans la dispersion aqueuse, le constituant (b), c'est-à-dire des solvants organiques, peut être éliminé. Quand on utilise les solvants organiques, les solvants organiques incompatibles avec l'eau sont présents en une quantité représentant au moins 50 % en poids, de manière à
10 conserver la stabilité de la dispersion aqueuse.

La composition servant de véhicule peut être préparée en ajoutant, en outre, une résine hydrosoluble et/ou une résine dispersible dans l'eau à la composition de liant ci-dessus. Ceci signifie que l'un des modes de réalisation de
15 l'invention est relatif à une composition de véhicule comprenant les constituant (a) à (d) suivants :

- (a) de 1 à 45 % en poids d'un polysaccharide ayant des groupes hydrophile fonctionnels et des groupes nitrate de la manière suivante :
- 20 $0,2 \leq X \leq 1,5$, $0,4 \leq Y \leq 2,2$, $X + Y < 3$;
X et Y représentant le nombre de groupes hydroxyle fonctionnels et de groupes nitrate par motif répétitif du polysaccharide respectivement ;
au moins 1 % en mole du groupe hydrophile fonctionnel
25 étant neutralisé ;
- (b) de 1 à 45 % en poids de solvant organique ;
(c) de 30 à 93 % en poids d'eau ; et
(d) de 5 à 49 % en poids d'une résine hydrosoluble et/ou d'une résine dispersible dans l'eau ;
30 la quantité totale des constituants (a) et (d) étant comprise entre 6 et 50 % en poids.

Quand la quantité du constituant (a) est inférieure à 1 % en poids, la caractéristique de séchage et la dispersabilité des pigments de la composition servant de
35 véhicule diminue. De même, la tenue à la chaleur et la

résistance à l'adhérence d'une pellicule obtenue à partir de la composition diminuent. Quand la quantité du constituant (a) est supérieure à 45 % en poids, les propriétés d'adhérence de la pellicule diminuent.

5 Comme constituant (b), on peut utiliser n'importe quel solvant organique utilisé dans la composition de liant. On préfère qu'il soit hydrosoluble. Quand la quantité du constituant (b) est inférieure à 1 % en poids, la limpidité ou la brillance de la pellicule obtenue à partir de la
10 composition servant de véhicule est médiocre. Quand la quantité du constituant (b) est supérieure à 45 % en poids, la pollution de l'air et de l'ambiance de travail deviennent plus mauvaises et le danger d'incendie augmente.

 Quand le quantité du constituant (c) est inférieure
15 à 30 % en poids, la pollution de l'air et de l'ambiance de travail deviennent plus mauvaises et le danger d'incendie augmente. Quand la quantité du constituant (c) est supérieure à 93 % en poids, la pellicule obtenue à partir de la composition servant de véhicule devient mince.

20 Quand la quantité du constituant (d) est inférieure à 5 % en poids, les propriétés d'adhérence de la pellicule diminuent. Quand la quantité du constituant (d) est supérieure à 49 % en poids, l'aptitude à s'écouler et la dispersabilité des pigments de la composition et la tenue à
25 la chaleur et la résistance à l'adhérence de la pellicule, obtenue à partir de la composition servant de véhicule, diminuent.

 Comme résine hydrosoluble on peut citer une résine utilisée pour un revêtement hydrosoluble, pour une encre,
30 etc., telle qu'un copolymère d'acide maléique et de styrène, un copolymère d'acide maléique et d'un ester acrylique, un copolymère d'acide maléique et d'un ester méthacrylique, un copolymère d'acide acrylique et de styrène, un copolymère d'acide acrylique et d'un ester acrylique, un copolymère
35 d'acide acrylique et d'un ester méthacrylique et une résine

d'uréthane, un polyamide, une résine alkyde, une résine alkyde modifiée par un acide acrylique, une résine alkyde époxydée, un shellac, de la caséine, de l'alcool polyvinylique, et une association de plus de deux types
5 d'étheroxyde de cellulose tel que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose et la carboxyméthylcellulose.

Comme résine dispersable dans l'eau, on peut citer des émulsions et des latex décrits aux tableaux 2 et 3 à la page 24 de "EMULSION AND LATEX HANDBOOK" (publié par Osei-
10 sha), par exemple un copolymère de styrène et de butadiène, un copolymère d'acrylonitrile et de butadiène, un copolymère de méthacrylate de méthyle et de butadiène, du polychloropropène, de la polyvinylpyridine, du polyisoprène, du caoutchouc butyle, du caoutchouc au polysulfure, du
15 polyuréthane, du polybutène, du polyacrylate, du poly(chlorure de vinyle), du poly(acétate de vinyle), du poly(chlorure de vinylidène), du polyéthylène, un copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène, une résine alkyde, une résine alkyde modifiée par un acide acrylique, une résine
20 alkyde époxydée, un copolymère d'acide acrylique de styrène, une résine époxy, une matière plastique fluorée, un polyester et une association de plus de deux types de ces résines.

Quand la quantité totale des constituants (a) et (d) est inférieure à 6 % en poids, la pellicule obtenue à
25 partir de la composition servant de véhicule devient mince. Quand la quantité totale des constituants (a) à (d) est supérieure à 50 % en poids, on ne peut pas obtenir une surface lisse pour la pellicule, parce que l'aptitude à s'écouler est réduite.

30 La composition de liant et la composition servant de véhicule suivant l'invention peuvent contenir les substances suivantes, en plus des constituants ci-dessus

La composition de liant et la composition servant de véhicule à l'invention peuvent contenir des pigments
35 colorés tels que de l'oxyde de titane, du noir de carbone, du

bleu de phtalocyanine et du rouge watchung ; et des pigments de charge tels que du carbonate de calcium, des barytes et de l'argile de kaolin. En ajoutant ces pigments, on améliore les avantages procurés par ces compositions suivant l'invention
5 en tant que revêtement protecteur ou décoratif ou que compositions d'impression.

La composition de liant et la composition servant de véhicule suivant l'invention peuvent contenir de la poudre magnétique, telle que de la ferrite- γ , du cobalt-ferrite- γ et
10 une poudre métallique, se sorte qu'elles peuvent être utilisées pour un enrobage de poudre magnétique d'enregistrement.

La composition de liant et la composition servant de véhicule suivant l'invention peuvent contenir des matières
15 conductrices de l'électricité, telles que de l'or métallique en poudre, de l'argent métallique en poudre et du cuivre métallique en poudre et des substance diélectriques telles que titanate de baryum et du titanate de strontium, de sorte qu'elles peuvent être utilisées pour une pâte à l'eau
20 conductrice de l'électricité.

La composition de liant et la composition servant de véhicule suivant l'invention peuvent contenir une fritte de verre et une substance fluorescente, de sorte qu'elles peuvent être utilisées comme revêtement d'une lampe
25 fluorescente ou d'un tube à rayons cathodiques et comme masse de scellement d'une céramique.

La composition de liant et la composition servant de véhicule peuvent contenir divers types de stabilisants pour faciliter la manipulation. Les stabilisants à utiliser
30 englobent des stabilisants à la chaleur ayant des atomes d'azote tels que diphénylamine, la diéthylldiphénylurée et la N-nitrosodiphénylamine ; des stabilisants à la chaleur dérivés de l'acide phosphorique, tels que l'acide pyrophosphorique et le pyrophosphate de sodium ; des agents
35 stabilisants à la chaleur dérivés de l'acide phosphoreux,

tels que le phosphite de tris(monononyphényle), le phosphite de tris(phényle) et le phosphite de tris(ditertiarylbutylphényle) ; des stabilisants à la chaleur ayant un groupe époxyde tels que l'huile de soja époxydée et
5 un époxyde cyclophtalique ; et le sel sodique de l'acide éthylènediaminetétracétique. On peut réduire la diminution de viscosité de ces compositions en ajoutant ces stabilisants.

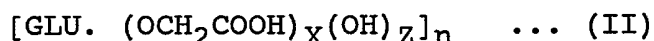
La composition de liant et la composition servant de véhicule peuvent contenir des absorbeurs d'ultraviolet,
10 tels que des esters d'acide diphényléthylènecyanoacétique, des dérivés du benzotriazole et de la benzophénone et des stabilisants à la lumière, tels que des dérivés d'amine à empêchement stérique, de manière à améliorer la tenue aux intempéries et à la lumière de la pellicule.

15 La composition de liant et la composition servant de véhicule peuvent contenir des agents tensio-actifs, parmi lesquels figurent des agents tensio-actifs non ioniques tels que des étheroxydes de polyoxyéthylènealcoylphényle et un alcoyle de polyoxyéthylènesorbitan, ainsi que des agents
20 tensio-actifs anioniques tels qu'un alcoylbenzènesulfonate de sodium ; et des agents tensio-actifs tels qu'une lécithine. L'augmentation de la viscosité des compositions et la séparation des compositions peuvent être inhibées en ajoutant ces agents tensio-actifs.

25 On décrit maintenant un procédé de préparation des polysaccharides suivant l'invention.

On prépare le polysaccharide suivant l'invention en traitant une matière première ayant un nombre de groupes hydrophile fonctionnels compris entre 0,2 et 1,5 par motif
30 répétitif dans le polysaccharide par un mélange d'acides connus pour la nitration. C'est ainsi, par exemple, que l'on peut utiliser un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique et un mélange connu d'acides pour la nitration

comprenant les acides indiqués ci-dessus. On préfère utiliser comme matière première le polysaccharide de formule



5 dans laquelle GLU représente un groupe résiduel du glucose ; X et Z représentent le nombre de groupes hydrophile fonctionnels et de groupes hydroxyle pour un motif répétitif respectivement ; $0,2 \leq X \leq 1,5$; $X + Z = 3$; et n est un nombre entier compris entre 20 et 1000.

10 Le mélange d'acide pour la nitration est composé, de préférence, d'acide nitrique, d'acide sulfurique et d'eau, parce que ce mélange d'acides peut être réutilisé. On préfère un rapport du mélange d'acides pour la nitration à la matière
15 première de 1 à 50 en volume à 1 partie en poids. Quand le rapport est inférieur à 1 partie en volume pour 1 partie en poids, il est difficile d'éliminer la chaleur de réaction. Quand le rapport est supérieur à 50 parties en volume pour 1 partie en poids, il faut récupérer trop d'acides.

Dans le procédé de préparation du polysaccharide
20 suivant l'invention, la température de nitration est comprise entre -20° et 15°C . Quand la température de nitration est inférieure à -20°C , il faut beaucoup de temps pour effectuer une nitration uniforme, en raison de la grande viscosité des acides. Quand la température de nitration est supérieure à
25 15°C , le produit de réaction est décomposé par une réaction secondaire et le rendement diminue beaucoup.

Pour laver ou pour stabiliser les polysaccharides suivant l'invention, on peut utiliser des procédés connus de
préparation de nitrocellulose. C'est ainsi, par exemple,
30 qu'on peut agiter des polysaccharides bruts dans 10 à 100 parties en poids d'eau chaude pour 1 partie en poids des polysaccharides bruts.

Le nombre des groupes hydrophile fonctionnels et des groupes nitrate des polysaccharides peut être réglé par
35 les facteurs suivants, à savoir la quantité totale des

groupes fonctionnels des matières premières, la nature des acides utilisés pour la nitration et le rapport des matières premières au mélange d'acide. En d'autres termes, la quantité totale des groupes hydroxyle fonctionnels est déterminée par
5 celle des matières premières utilisées. La quantité totale des groupes nitrate est déterminée par la quantité totale des groupes hydroxy des matières premières, par les types d'acides utilisés et par le rapport de la matière première aux acides utilisés pour la nitration, sur la base de
10 l'équilibre chimique.

La masse moléculaire des polysaccharides peut être réglée empiriquement en choisissant les matières premières et les conditions de nitration. En variante, on peut la régler en traitant des polysaccharides bruts dans un autoclave entre
15 100 et 160°C pendant 10 à 200 minutes. On préfère ce dernier mode opératoire, parce que le réglage peut être effectué avec une grande précision.

Suivant l'invention, le procédé de préparation de compositions de liant s'effectue de la manière suivante.

20 On peut préparer les compositions de liant sous la forme de solutions aqueuses par les procédés connus de préparation de nitrocellulose soluble dans un solvant. C'est ainsi, par exemple, qu'on met des quantités dosées d'eau et de solvant organique dans un récipient muni d'un agitateur.
25 Tout en agitant, on ajoute des polysaccharides et on peut ajouter, si nécessaire, des agents de neutralisation. Ensuite, on continue à agiter jusqu'à ce que le contenu du récipient devienne uniforme, ce qui donne une solution aqueuse limpide. On préfère neutraliser les polysaccharides
30 dans un solvant insoluble, avant de les mélanger aux autres constituants, parce que la durée d'agitation pour obtenir une solution aqueuse limpide de liant est écourtée. On peut effectuer l'agitation à la température ambiante et la durée d'agitation peut être encore écourtée en chauffant.

35 La composition de liant, sous la forme d'une

dispersion aqueuse, peut être préparée par un procédé de post-émulsion pour préparer la résine dispersible dans l'eau connue. C'est ainsi, par exemple, que l'on met des quantités dosées du solvant organique utilisé pour dissoudre les polysaccharides suivant l'invention ou le mélange du solvant organique et d'eau utilisé pour dissoudre les polysaccharides, dans un récipient muni d'un agitateur. Tout en agitant, on ajoute les polysaccharides. On continue à agiter pour obtenir une solution uniforme. Tout en continuant à agiter, on ajoute de l'eau ou, si nécessaire, un mélange de l'agent de neutralisation et d'eau pour obtenir la dispersion aqueuse de liant. Si on le souhaite, on peut diminuer la quantité du solvant organique de la dispersion aqueuse de liant et on peut augmenter la concentration des polysaccharides par distillation.

Le procédé de préparation des compositions servant de véhicule est le suivant.

On peut préparer la composition servant de véhicule par des procédés connus de préparation de compositions utilisées comme véhicule pour un revêtement aqueux. C'est ainsi, par exemple, que l'on met des doses de la solution aqueuse de liant préparées ci-dessus et/ou de la dispersion aqueuse de liant préparée ci-dessus et de la résine hydrosoluble et/ou de la résine dispersible dans l'eau, dans un récipient muni d'un agitateur. Tout en agitant, on ajoute de l'eau, un solvant organique et un additif, pour préparer la composition servant de véhicule suivant l'invention.

On peut préparer, en outre, une dispersion aqueuse de pigment en mélangeant la solution aqueuse de liant préparée ci-dessus et le pigment et, si nécessaire, de l'eau, le solvant organique et l'additif, dans un mélangeur à dispersion tel qu'un broyeur mélangeur ou un broyeur à boulets. Ensuite, on peut mettre de manière dosée la dispersion aqueuse de pigment, la solution aqueuse de liant préparée ci-dessus et/ou la dispersion aqueuse de liant

préparée ci-dessus et une résine hydrosoluble et/ou une résine dispersible dans l'eau et, si nécessaire, de l'eau et le solvant organique et l'additif dans le récipient et agiter pour préparer un revêtement aqueux en vue de faire apparaître
5 une coloration.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

[Exemple 1]

On met 40 g de CMC (CEROGEN 5A (marque de
fabrique), fabriqué par Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. ;
10 nombre de groupes CMC : 0,7) dans un bécher en verre d'un
litre rempli de 400 ml d'un mélange d'acides, qui est réglé à
5°C et qui comprend 59 % en poids d'acide sulfurique, 22 % en
poids d'acide nitrique et 19 % en poids d'eau et on agite à
5°C pendant 60 minutes. On met le mélange de réaction obtenu
15 dans un récipient en acier inoxydable de 5 litres rempli de 4
litres d'eau, on agite pendant 5 minutes, puis on filtre sur
Buchner pour recueillir un produit de réaction. On met le
produit de réaction obtenu dans un bécher en verre d'un litre
rempli de 800 ml d'eau, on chauffe à 96°C pendant 2 heures et
20 ensuite sur Buchner pour recueillir le produit de réaction.
On met le second produit de réaction dans un autoclave d'un
litre avec 500 ml d'eau, on chauffe à 130°C pendant 60
minutes et on filtre sur un Buchner pour recueillir un
produit final. On sèche le produit final à 80°C pendant 2
25 heures pour obtenir 49 g de nitrate de CMC.

On mesure le nombre de groupes d'oxyde de
carboxyméthyle et de groupes nitrate du produit fini séché,
respectivement par le mode opératoire suivant.

On pèse, d'une manière précise, 0,1 g du produit
30 final séché et on le soumet à une analyse élémentaire pour
obtenir le pourcentage en poids d'azote (P). On pèse, d'une
manière précise, 1 g du produit final séché dans un flacon
conique de 300 ml ayant un bouchon à l'émeri, dans lequel on
ajoute 15 ml de méthanol à 80 % et 100 ml d'hydroxyde de
35 sodium N/10 et on agite à la température ambiante pendant 3

heures. On ajoute ensuite de la phénolphtaléine et on effectue une titration par de l'acide sulfurique N/10. On calcule l'équivalent/g de groupes oxyde de carboxyméthyle (Q) par g de l'échantillon par la formule suivante :

5 $Q = (100 - \text{acide sulfurique N/10 ml}) \times f \times 10^{-4} ;$
 f représentant un facteur de l'acide sulfurique N/10.

En utilisant le pourcentage en poids obtenu d'azote (P) et l'équivalent/g de groupes d'oxyde de carboxyméthyle (Q), on calcule le nombre de groupes nitrate et de groupes d'oxyde de carboxyméthyle par groupe résiduel anhydre de glucose, respectivement, par les formules suivantes :

$x = 14yQ/p ;$ et
 $Y = 162p/(14 - 45p - 58 \times 14Q) ;$
15 dans lesquelles x représente le nombre d'oxydes de carboxyméthyle ; Y représente le nombre de groupes nitrate ; et p représente (P %)/100.

Le produit final séché a 1,3 groupes nitrate et 0,7 groupe oxydes de carboxyméthyle pour un groupe résiduel de glucose anhydre. Le rendement est de 95 % de la théorie.

[Exemple 2]

On met 40 g de chitosane (fabriqué par Kimitsu Chemical Industries Co., Ltd., contenant 15 % de N-acétylamide) dans un bécher en verre d'un litre rempli de 400 ml d'un mélange d'acides qui est réglé à 5°C et qui comprend 59 % en poids d'acide sulfurique, 23 % en poids d'acide nitrique et 18 % en poids d'eau et on agite à 5°C pendant 60 minutes. Le système réactionnel devient uniforme après un certain temps. On met le mélange réactionnel obtenu dans un récipient en acier inoxydable de 5 litres rempli de 4 litres d'alcool isopropylique pour séparer un produit de réaction, on agite pendant 5 minutes puis on filtre sur Buchner pour recueillir le produit de réaction. On met le produit de réaction ainsi obtenu dans un ballon en verre d'un litre rempli de 800 ml d'alcool isopropylique, on le lave et on le

filtre sur Buchner jusqu'à recueillir un produit final. On sèche le produit final à 80°C pendant 2 heures pour obtenir 48 g de nitrate de chitosane.

On mesure le nombre de groupes amino et de groupes nitrate du produit final séché par le mode opératoire suivant.

On pèse d'une manière précise 0,1 g du produit final séché et on le soumet à une analyse élémentaire pour obtenir le pourcentage en poids d'atome d'azote (P).

En utilisant le pourcentage en poids obtenu d'atome d'azote (P), on calcule le nombre de groupes nitrate pour un groupe résiduel de glucose anhydre par la formule suivante :

$$Y = 161p / (14 - 45p)$$

dans laquelle Y et P sont tels que définis à l'exemple 1.

Le produit final séché a 1,4 groupes nitrate et 1,0 groupe amino sur la base de la matière première pour un groupe résiduel de glucose anhydre. Le rendement est de 95 % de la théorie.

[Exemple 3]

On met 40 g de CMC (SEROGEN 5A (marque de fabrique) dans un bécher en verre d'un litre rempli de 400 ml d'un mélange d'acides qui est réglé à 5°C et qui comprend 55 % en poids d'acide sulfurique, 20 % en poids d'acide nitrique et 25 % en poids d'eau et on agite à 5°C pendant 60 minutes. On met le mélange réactionnel obtenu dans un récipient en acier inoxydable de 5 litres rempli de 4 litres d'eau pour séparer un produit de réaction, on agite pendant 5 minutes puis on filtre sur Buchner pour recueillir le produit de réaction. On met le produit de réaction obtenu dans un bécher en verre d'un litre rempli de 800 ml d'eau, on chauffe à 96°C pendant 2 heures et on le filtre sur Buchner pour recueillir un produit final. On sèche le produit final à 80°C pendant 2 heures pour obtenir 40 g de nitrate de CMC.

Par le même mode opératoire qu'à l'exemple 1, on

détermine que le produit final séché a 0,6 groupes nitrate et 0,7 groupes oxyde de carboxyméthyle par groupe résiduel de glucose anhydre. Le rendement est de 75 % de la théorie.

[Exemple 4]

5 On met 40 g de CMC (AG GUM (marque de fabrique)
fabriqué par Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. ; nombre de
groupes CMC : 1,3) dans un bécher en verre d'un litre rempli
de 400 ml d'un mélange d'acides qui est réglé à 5°C et qui
comprend 63 % en poids d'acide sulfurique, 25 % en poids
10 d'acide nitrique et 12 % en poids d'eau et on agite à 5°C
pendant 60 minutes. On met le mélange réactionnel obtenu dans
un récipient en acier inoxydable de 5 litres rempli de 4
litres du mélange d'eau et d'éthanol ayant le rapport
pondéral de 1:1, on refroidit par de la glace pour séparer un
15 produit réactionnel, puis on filtre sur Buchner pour
recueillir le produit de réaction. On met le produit de
réaction obtenu dans un bécher en verre d'un litre rempli de
800 ml d'eau, on chauffe à 96°C pendant 2 heures et on le
filtre sur Buchner pour recueillir un produit final. On sèche
20 le produit final à 80°C pendant 2 heures pour obtenir 42 g de
nitrate de CMC.

Comme à l'exemple 1, le produit final séché a 1,3
groupes nitrate et 1,3 groupes oxydes de carboxyméthyle pour
un groupe résiduel de glucose anhydre. Le rendement est de 95
25 % de la théorie.

[Exemple 5]

On prépare 51 g de nitrate de CMC comme à l'exemple
1, si ce n'est qu'on utilise le mélange d'acides comprenant
66 % en poids d'acide sulfurique, 26 % en poids d'acide
30 nitrique et 8 % en poids d'eau.

En opérant comme à l'exemple 1, on trouve que le
produit final séché a 1,7 groupes nitrate et 0,7 groupes
oxydes de carboxyméthyle pour un groupe résiduel de glucose
anhydre. Le rendement est de 95 % de la théorie.

35 [Exemple 6]

On prépare 47 g de nitrate de CMC de la même façon qu'à l'exemple 1, si ce n'est qu'on utilise 40 g de CMC ayant 0,3 groupes oxyde de carboxyméthyle comme matière de départ et que le mélange d'acides comprend 59 % en poids d'acide sulfurique, 21 % en poids d'acide nitrique et 20 % en poids d'eau.

En procédant comme à l'exemple 1, le produit final séché a 1,7 groupes nitrate et 0,3 groupes oxyde de carboxyméthyle pour un groupe résiduel de glucose anhydre. Le rendement est de 92 % de la théorie.

[Exemple comparatif 1]

On prépare 50 g de CMC de la même façon qu'à l'exemple 1, si ce n'est que l'on utilise de la CMC ayant 0,15 groupes oxyde de carboxyméthyle comme matière de départ et que le mélange d'acides comprend 59 % en poids d'acide sulfurique, 21 % en poids d'acide nitrique et 20 % en poids d'eau.

Par le même mode opératoire qu'à l'exemple 1, le produit final séché a 1,5 groupes nitrate et 0,15 groupes oxyde de carboxyméthyle pour un groupe résiduel de glucose anhydre. Le rendement est de 95 % de la théorie.

[Exemple comparatif 2]

On prépare 15 g de nitrate de CMC de la même façon qu'à l'exemple 1, si ce n'est qu'on utilise de la CMC ayant 0,3 oxyde de carboxyméthyle comme matière de départ et que le mélange d'acides comprend 66 % en poids d'acide sulfurique, 26 % en poids d'acide nitrique et 8 % en poids d'eau.

Par le même mode opératoire qu'à l'exemple 1, on trouve que le produit final séché a 2,6 groupes nitrate et 0,3 groupes oxyde de carboxyméthyle pour un groupe résiduel de glucose anhydre. Le rendement est de 90 % de la théorie.

[Exemple comparatif 3]

On prépare 56 g de nitrate de CMC de la même façon qu'à l'exemple 1, si ce n'est que le mélange d'acides comprend 50 % en poids d'acide sulfurique, 20 % en poids
5 d'acide nitrique et 30 % en poids d'eau.

Comme à l'exemple 1, on détermine que le produit final séché a 0,3 groupes nitrate et 0,7 groupes oxyde de carboxyméthyle pour un groupe résiduel de glucose anhydre. Le rendement est de 35 % de la théorie.

10 [Exemple comparatif 4]

On prépare 20 g de nitrate de CMC de la même façon qu'à l'exemple 1, si ce n'est qu'on effectue la nitration à 30°C.

De la même façon qu'à l'exemple 1, on détermine que
15 le produit final séché a 1,3 groupes nitrate et 0,7 groupes oxyde de carboxyméthyle pour un groupe résiduel de glucose anhydre. Le rendement est de 39 % de la théorie.

[Exemple 7]

On met 15 g de nitrate de CMC préparé à l'exemple 1
20 dans un bécher en verre de 500 ml rempli de 300 g d'un mélange ayant un rapport pondéral d'alcool isopropylique:eau de 9:1 et on agite. Après avoir ajouté 40 g d'ammoniaque aqueuse N au bécher, tout en agitant, on continue à agiter à la température ambiante pendant 20 heures. On filtre le produit
25 obtenu sur un filtre en verre. Par le même mode opératoire qu'à l'exemple 1, on détermine que le nombre de groupes oxyde de carboxyméthyle du produit est de 0,1. On détermine la quantité de groupes carboxyle neutralisés par la différence entre le nombre de groupes oxyde de carboxyméthyle avant et
30 après un traitement par l'ammoniaque. 0,6 groupes oxyde de carboxyméthyle ont été neutralisés. Le degré de neutralisation est de 83 % en mole.

On pèse 3 g du produit obtenu et 97 g d'un mélange ayant un rapport pondéral d'alcool isopropylique à eau de 1:4
35 dans une bouteille à échantillon en verre de 200 ml. Après

avoir agité la bouteille à l'aide d'un agitateur pour peinture (fabriqué par Toyo Seiki Seisaku-sho Co., LTd.) pendant 1 heure, on obtient une solution limpide.

[Exemple 8]

5 On met 15 g de nitrate de chitosane préparé à l'exemple 2 dans un bécher en verre de 500 ml rempli de 300 g d'alcool isopropylique et on agite. Après avoir ajouté 100 g d'acide chlorhydrique N au bécher, tout en agitant, on continue à agiter à température ambiante pendant 2 heures. On
10 filtre le produit obtenu sur un filtre en verre et on le lave par une grande quantité d'alcool isopropylique sur le filtre en verre, puis on fait suivre d'un séchage à 80°C pendant 2 heures. On mesure la quantité de groupes amino libres du nitrate de chitosane neutralisé par le mode opératoire
15 suivant.

 On pèse avec précision 1 g de l'échantillon séché dans un flacon conique de 50 ml. On ajoute 30 ml de NaOH 0,1 N au flacon. On agite lentement le flacon à la main et on laisse reposer pendant 2 heures. On prend ensuite 10 ml du
20 liquide surnageant et on le titre par de l'acide chlorhydrique 0,1 N (A ml) en utilisant de la phénolphtaléine comme indicateur. On effectue un essai-témoin en titrant 10 ml de NaOH 0,1 N par de l'acide chlorhydrique 0,1 N (Ao ml). On calcule la quantité de groupes amino libres du nitrate de
25 chitosane neutralisé par la formule suivante.

Quantité de groupes amino libres (poids équivalent/g) = $(A - A_o) \times \text{facteur de l'acide chlorhydrique } 0,1 \text{ N} \times 3 \times 10^{-4}$.

 On ne détecte pas de groupes amino libres. Le degré
30 de neutralisation du nitrate de chitosane obtenu est donc de 100 % en mole.

 On pèse 3 g du produit obtenu et 97 g d'un mélange ayant un rapport pondéral d'alcool isopropylique à eau de 1:4 dans une bouteille à échantillon en verre de 100 ml. Après
35 avoir agité la bouteille à l'aide d'un dispositif d'agitation

de peinture pendant 1 heure, on obtient une solution limpide.

[Exemple 9]

On pèse les constituants suivants dans une
bouteille à échantillon en verre de 200 ml ayant un bouchon
5 pour préparer une composition de liant.

	(1)	Nitrate de CMC préparé à l'exemple 1	3,0 g
10	(2)	Alcool isopropylique ou oxyde éthylèneglycol monobutylique	19,0 g
	(3)	Eau désionisée	69,9 g
15	(4)	Ammoniaque aqueuse N (correspondant à 100 % en mole du degré de neutralisation de (1))	8,1 g
	Total		100,0 g

On bouche de manière étanche la bouteille à
échantillon à l'aide du bouchon et on porte à 60°C au bain-
20 marie. Puis on agite la bouteille pendant 1 heure à l'aide du
dispositif d'agitation de peinture et on met dans la
bouteille une petite quantité d'ammoniaque aqueuse N (4) pour
régler le pH à 7. On abandonne la bouteille pendant un jour
pour éliminer les bulles et pour obtenir la solution
25 contenant du nitrate de CMC neutralisé par l'ammoniac. Les
constituants de la composition de liant obtenus sont indiqués
au tableau 1-A.

On évalue les propriétés suivantes.

(I) Limpidité de la solution : On évalue l'échantillon ci-
30 dessus par observation à l'oeil nu, selon le barème
suivant.

(Barème pour décider de la limpidité de la solution).

- 35
- : Solution limpide
 - : Solution légèrement troublée
 - : Solution très troublée
 - : Solution avec précipitation

(Mesures de la turbidité de la solution)

On mesure la turbidité de la solution ci-dessus à l'aide d'un ordinateur de mesure de la turbidité (fabriqué par Suga Test Instruments Co., Ltd.).

- 5 (II) Limpidité d'une pellicule : En utilisant un applicateur de pellicule, on applique la solution sur un panneau de verre ayant une surface lisse pour obtenir une pellicule de 0,15 mm d'épaisseur et on laisse reposer pendant une journée puis on sèche. On détermine à l'oeil nu la
- 10 limpidité de la pellicule obtenue selon le barème suivant.

(Barème de détermination de la limpidité de la pellicule).

- 15  : Pellicule limpide
-  : Pellicule légèrement obscurcie en bleuâtre
-  : Pellicule obscurcie blanchâtre
-  : Pellicule discontinue.

(Mesure de la turbidité de la pellicule).

- On mesure la turbidité de la pellicule de la même
- 20 façon que sous (1).

[Exemple 10]

On reprend l'exemple 9, si ce n'est qu'on utilise les constituants suivants.

25	(1)	Nitrate de chitosane préparé à l'exemple 1	5,0 g
	(2)	Alcool isopropylique ou oxyde éthylèneglycol monobutylique	19,0 g
30	(3)	Eau déminéralisée	53,6 g
	(4)	Aide chlorhydrique N (correspondant à 100% en mole du degré de neutralisation de (1))	22,4 g
Total			100,0 g

- 35 Les résultats de l'évaluation sont indiqués au tableau 1-B.

[Exemples 11 à 13 et exemples comparatifs 5 à 8]

On reprend l'exemple 9, si ce n'est qu'on utilise le nitrate de CMC préparé aux exemples 3 à 5 et aux exemples comparatifs 1 à 3 et du CMC et que la quantité d'ammoniaque aqueuse N est modifiée en fonction du degré de neutralisation du nitrate. La quantité d'eau est réglée de manière à être égale à 100 g.

Les résultats de l'évaluation sont indiqués au tableau 1-B.

10 [Exemple 14]

On reprend l'exemple 9, si ce n'est que l'on utilise les constituants suivants, à savoir une bouteille en verre tenant la pression de 200 ml et que l'on porte la bouteille à 110°C dans un four.

15

20	(1)	Nitrate de CMC préparé à l'exemple 3	20,0 g
	(2)	Alcool isopropylique ou oxyde éthylèneglycol monobutylique	40,0 g
	(3)	Eau déminéralisée	36,4 g
25	(4)	Ammoniaque aqueuse N à 28 % (correspondant à 100 % en mole du degré de neutralisation de (1))	3,6 g
	Total		100,0 g

Les résultats de l'évaluation sont indiqués au tableau 1-B.

[Exemple comparatif 9]

30 On reprend l'exemple 9, si ce n'est qu'on utilise les constituants suivants.

5 10	(1)	Chitosane (fabriqué par Kimitsu Chemical Industry Co., Ltd.)	5,0 g
	(2)	Alcool isopropylique ou oxyde éthylèneglycol monobutylique	19,0 g
	(3)	Eau déminéralisée	53,6 g
	(4)	Acide chlorhydrique N (correspondant à 100 % en mole du degré de neutralisation de (1))	22,4 g
Total			100,0 g

Les résultats de l'évaluation sont indiqués au tableau 1-B.

15 [Exemple comparatif 10]

On reprend l'exemple 9, si ce n'est qu'on utilise les constituants suivants.

20 25	(1)	Nitrate de CMC préparé à l'exemple 1	3,0 g
	(2)	Alcool isopropylique ou oxyde éthylèneglycol monobutylique	0,0 g
	(3)	Eau déminéralisée	88,9 g
	(4)	Ammoniaque aqueuse N (correspondant à 100 % en mole du degré de neutralisation de (1))	8,1 g
Total			100,0 g

30 Les résultats de l'évaluation sont indiqués au tableau 1-B.

[Exemple comparatif 11]

On reprend l'exemple 9, si ce n'est qu'on utilise les constituants suivants.

35

5 10	(1)	Nitrate de CMC préparé à l'exemple 1	3,0 g
	(2)	Alcool isopropylique ou oxyde éthylèneglycol monobutylique	19,40 g
	(3)	Eau déminéralisée	77,56 g
	(4)	Ammoniaque aqueuse N (correspondant à 0,5 % en mole du degré de neutralisation de (1))	0,04 g
Total			100,0 g

Les résultats de l'évaluation sont indiqués au tableau 1-B.

[Exemple 15]

15 On met 20 g du nitrate de CMC préparé à l'exemple 1 et 180 g d'un mélange de solvants ayant un rapport de la méthyléthylcétone à l'eau de 9:1 dans un bécher en verre de 500 ml. On ajoute goutte à goutte et tout en agitant 11 g d'une solution d'hydroxyde de sodium N (correspondant à 20 %
20 du degré de neutralisation du nitrate de CMC) en utilisant un moteur SURIWAN (marque de fabrique). On remplace le moteur par un homomélangeur. On ajoute en outre 100 g d'une eau déminéralisée, goutte à goutte, pour obtenir une dispersion de type eau-dans-l'huile, tout en agitant. On distille la
25 dispersion obtenue à 50°C sous une pression réduite de 650 à 700 mm de Hg pour obtenir la composition de liant sous la forme d'une dispersion aqueuse ayant la composition suivante.

30	(1)	Nitrate de CMC ayant 20 % en mole du degré de neutralisation par l'ion sodium	20 % en poids
	(2)	Eau	80 % en poids
	Total		100 % en poids

35 La quantité de méthyléthylcétone résiduelle est petite.

On n'observe ni séparation ni précipitation après avoir abandonné la composition de liant obtenu à la température ambiante pendant un mois.

On met 50 g de la composition de liant ci-dessus et
 5 10 g d'oxyde éthylèneglycolmonobutylique dans une bouteille à échantillon en verre de 100 ml et on agite pour mélanger pendant 30 minutes à l'aide d'un agitateur. On applique le mélange obtenu à une plaquette de verre en une épaisseur de 0,076 mm en utilisant un applicateur de pellicule et on sèche
 10 à la température ambiante pendant un jour. On obtient une pellicule limpide et continue.

[Exemple 16]

On reprend l'exemple 15, si ce n'est qu'on utilise le nitrate de CMC préparé à l'exemple 6 et 0,17 g d'une
 15 solution d'hydroxyde de sodium N.

On obtient la composition de liant sous la forme d'une dispersion aqueuse ayant la composition suivante.

20	(1)	Nitrate de CMC ayant 5 % en mole du degré de neutralisation par l'ion sodium	20 % en poids
	(2)	Eau	80 % en poids
	Total		100 % en poids

25 La quantité de méthyléthylcétone résiduelle est petite.

On n'observe ni séparation ni précipitation, après avoir abandonné la composition de liant obtenue à la température ambiante pendant un mois. On applique le mélange
 30 obtenu à une plaquette de verre en une épaisseur de 0,076 mm en utilisant un applicateur de pellicule et on sèche à la température ambiante pendant un jour. On obtient une pellicule limpide et continue.

[Exemple comparatif 12]

35 On reprend l'exemple 15, si ce n'est que la

quantité de solution d'hydroxyde de sodium N est de 0,1 g (correspondant à 0,2 % en mole du degré de neutralisation du nitrate de CMC).

Il se produit une précipitation dans la composition de liant obtenue, après qu'on l'a abandonnée à la température ambiante pendant un jour.

[Exemple 17]

On pèse 20 g de la composition de liant préparée à l'exemple 9 et 5 g d'une résine de styrène et d'acide maléique (DSK-DISUKOTO N-14 (marque de fabrique) fabriquée par Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. ; solution aqueuse à 30 %) dans une bouteille à échantillon en verre de 50 ml et on mélange en agitant à la main pendant plusieurs minutes. On observe l'aspect et la turbidité de la solution et celle de la pellicule de la même façon qu'à l'exemple 9. Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 2.

[Exemple comparatif 13]

On reprend l'exemple 17, si ce n'est que l'on utilise la composition de liant préparée à l'exemple comparatif 7. Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 2.

[Exemple comparatif 14]

On reprend l'exemple 17, si ce n'est que l'on utilise 3 % en poids d'une solution de CMC. Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 2.

[Exemple 18]

On prépare la composition de liant suivante de la même façon qu'à l'exemple 9.

30	(1)	Nitrate de CMC préparé à l'exemple 5	1,2 g
	(2)	Oxyde éthylène glycol monobutylique	3,9 g
	(3)	Eau	17,7 g
35	(4)	NaOH-N	2,9

Total	25,3 g
-------	--------

On pèse la composition de liant et une résine de styrène et d'acide maléique dans une bouteille à échantillon en verre de 100 ml munie d'un bouchon de manière à obtenir le rapport suivant. On ferme la bouteille à échantillon de manière étanche par le bouchon et on agite à l'aide d'un agitateur à peinture pendant 30 minutes, pour préparer une solution mélangée. On met ensuite 2 g de noir de carbone (MA-100 (marque de fabrique), fabriqué par Mitsubishi Kasei Corp.) et 50 g de billes de verre dans la bouteille à échantillon, puis on fait suivre d'une agitation à l'aide du dispositif d'agitation à peinture pendant 2 heures, pour préparer un revêtement aqueux.

15	(1)	Composition du liant	25,3 g
	(2)	Résine de styrène et d'acide maléique	22,7 g
	Total		48,0 g

On teste le revêtement aqueux obtenu par les procédés suivants. Les résultats sont indiqués au tableau 3. (Essai de la caractéristique de séchage).

On applique le revêtement aqueux obtenu sur une plaquette de verre en une épaisseur de 0,076 mm en utilisant un applicateur de pellicule et on met immédiatement la plaquette de verre dans un séchoir à air chaud réglé à $80 \pm 1^{\circ}\text{C}$. On mesure la durée au bout de laquelle aucune marque ne reste à la surface du revêtement aqueux appliqué lorsqu'on le touche du doigt. La caractéristique de séchage est d'autant meilleure que cette durée est plus courte. (Essai de dispersibilité du pigment).

On effectue une application de la même façon que dans l'essai pour la caractéristique de séchage. Après avoir

séché le revêtement aqueux appliqué à la température ambiante pendant un jour, on mesure la brillance de la surface sous un angle d'incidence de 60° et sous un angle de réflexion de 60°. La dispersibilité du pigment est d'autant meilleure que
5 la brillance est plus grande.

(Essai de tenue à la chaleur et de résistance à l'adhérence).

On applique le revêtement aqueux obtenu à un morceau de papier couché en une épaisseur de 0,152 mm en utilisant l'applicateur de pellicule. On sèche le revêtement
10 aqueux appliqué à température ambiante pendant 2 heures, à 60°C dans le séchoir à air chaud pendant un jour et à température ambiante pendant un jour. On soumet le revêtement aqueux séché à l'essai suivant.

On plie le papier de manière à ce que la surface du
15 papier couché obtenu se touche et on met un poids de 500 g sur un carré de 2 cm x 2 cm du papier. On laisse le poids sur le papier dans un four pendant 30 minutes. On mesure la température à laquelle l'adhérence se produit. La tenue à la chaleur et la résistance à l'adhérence sont d'autant
20 meilleures que la température d'adhérence est plus haute.

[Exemple 19]

On reprend l'exemple 18, si ce n'est qu'on utilise la composition de liant et la composition servant de véhicule
25 suivante.

(Composition de liant)			
5	(1)	Nitrate de CMC préparé à l'exemple 1	5,0 g
	(2)	Alcool isopropylique	19,0 g
	(3)	Eau déminéralisée	58,9 g
	(4)	Ammoniaque aqueuse N (correspondant à 100 % en mole du degré de neutralisation de (1))	13,1 g
	Total		96,0 g
(Composition servant de véhicule)			
15	(1)	La composition de liant	29,3 g
	(2)	Résine de styrène et d'acide maléique	18,7 g
	Total		48,0 g

Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 3.

[Exemple comparatif 15]

20 On reprend l'exemple 18, si ce n'est que l'on utilise la composition de liant et la composition servant de véhicule suivante.

	(Composition de liant)		
25	(1)	Nitrate de CMC préparé à l'exemple 5	1,2 g
	(2)	Oxyde éthylèneglycol monobutylique	18,4 g
	(3)	Eau	77,5 g
	(4)	NaOH-N	2,9 g
30	Total		105,0 g

(Composition servant de véhicule)		
(1)	La composition de liant	22,1 g
(2)	Résine de styrène et d'acide maléique	25,9 g
Total		48,0 g

Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 3.

[Exemple 20]

10 On place les constituants suivants en les quantités indiquées dans une bouteille à échantillon en verre de 100 ml munie d'un bouchon. On ferme la bouteille à échantillon d'une manière étanche et on la porte à 60°C au bain-marie. Puis on agite la bouteille pendant 2 heures à l'aide d'un dispositif
15 d'agitation pour peinture, de manière à préparer la composition de liant sous la forme de la solution aqueuse.

20	(1)	Nitrate de CMC préparé à l'exemple 1	3,3 g
	(2)	Alcool éthylique	10,0 g
	(3)	Eau déminéralisée	24,6 g
	(4)	Ammoniaque aqueuse N	8,1
25	Total		46,0 g

On met 15,4 g de la composition de liant ci-dessus, 6,3 g d'une résine acrylique hydrosoluble (JONCRYL 61 (marque de fabrique) fabriquée par S.C. Jonson & Son Inc. ; solution aqueuse à 35 %), 33,3 g d'oxyde de titane (TAIPEKU R820
30 fabriqué par Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.) et 50 g de billes de verre dans une bouteille en verre de 100 ml munie d'un bouchon et on agite à l'aide du dispositif d'agitation pour peinture pendant 4 heures. On met ensuite dans la bouteille 45 g d'une résine acrylique dispersible dans l'eau (JONCRYL
35 89 fabriqué par S.C. Jonson & Son Inc. ; solution aqueuse à

48 %) et on agite à la main pendant 15 minutes pour préparer un revêtement aqueux.

On soumet le revêtement aqueux obtenu aux mêmes opérations qu'à l'exemple 18. Les résultats obtenus sont
5 indiqués au tableau 3.

[Exemple 21]

On reprend l'exemple 20, si ce n'est qu'on utilise le nitrate de CMC préparé à l'exemple 5 et de l'oxyde d'éthylèneglycolmonobutylique. Les résultats obtenus sont
10 indiqués au tableau 3.

[Exemple comparatif 16]

On reprend l'exemple 20, si ce n'est qu'on utilise un solvant mixte ayant un rapport de l'éthylène à l'eau de 1:4 dans la composition de liant. Les résultats obtenus sont
15 indiqués au tableau 3.

Comme illustré ci-dessus, la composition de liant et le revêtement aqueux, qui contiennent les polysaccharides neutralisés suivant l'invention, sont la solution ou la dispersion qui contiennent de l'eau et une quantité minimum
20 du solvant organique. Leurs caractéristiques de séchage, dispersabilité des pigments, tenue à la chaleur et résistance à l'adhérence sont excellentes. C'est pourquoi, quand on les utilise pour des revêtements, des compositions d'impression, des couchages de papier, des revêtements de surfaces de tissu
25 et des revêtements fonctionnels tels qu'un revêtement magnétique, une pâte conductrice de l'électricité, ils peuvent résoudre les problèmes mentionnés ci-dessus du revêtement aqueux classique et contribuer à diminuer beaucoup la pollution de l'air, de l'ambiance de travail et à diminuer
30 les dangers d'incendie.

Tableau 1-A

Polysaccharides					Constituant de la composition de liant		
Exemples	Composés	Nombre de groupes nitrate (Y)	Nombre de groupes hydrophile fonctionnels (X)	Degré de neutralisation	Polysaccharides neutralisés	Solvant organique	Eau
Ex. 9	Nitrate de CMC de l'ex. 1	1,3	0,7	100	3,1	19,4	77,5
Ex. 10	Nitrate de chitosane ex.2	1,4	1,0	100	5,8	19,0	75,2
Ex. 11	Nitrate de CMC de l'ex. 3	0,6	0,7	100	3,2	19,4	76,0
Ex. 12	Nitrate de CMC de l'ex. 4	1,3	1,3	100	3,2	19,4	77,4
Ex. 13	Nitrate de CMC de l'ex.5	1,7	0,7	100	3,1	19,4	77,5
Ex. 14	Nitrate de CMC de l'ex. 3	0,6	0,7	100	22	40	38
Ex.comp. 5	Nitrate de CMC de l'ex.comp.1	1,5	0,15	100	3,0	19,4	77,6
Ex.comp. 6	Nitrate de CMC de l'ex.comp.2	2,6	0,3	100	3,0	19,4	77,6
Ex.comp. 7	Nitrate de CMC de l'ex.comp.3	0,3	0,7	100	3,1	19,4	77,5
Ex.comp.8	CMC	-	0,7	100	3,0	19,4	77,6
Ex.comp.9	Chitosane	-	1,0	100	5,9	19,4	74,7
Ex.comp. 10	Nitrate de CMC ex.comp. 1	1,3	0,7	100	3,1	0	96,9
Ex.comp. 11	Nitrate de CMC ex.comp. 1	1,3	0,7	0,5	3,0	19,4	77,6

Nitrate de CMC : nitrate de carboxyméthylcellulose ; CMC : carboxyméthylcellulose.

Tableau 1-B

Alcool isopropylique				Oxyde diéthylène glycolmonobutylrique				
Solution		Pellicule		Solution		Pellicule		
Ex.	Observation à l'oeil nu	Turbidité	Observation à l'oeil nu	Turbidité	Observation à l'oeil nu	Turbidité	Observation à l'oeil nu	
Ex. 9		11,4		3,1		2,3		39,6
Ex.10		91,7*		16,2*		16,9		N.D.
Ex.11		3,1		0,8		2,3		12,8
Ex.12		6,3		0,6		22,3		2,3
Ex.13		25,9		N.D.		2,7		0,3
Ex.14		27,0		5,0	-	-		-
Ex. comp.5		N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.	N.D.
6		N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.	N.D.
7		3,3		0,1		N.D.	N.D.	N.D.
8		2,0		0,8		3,6		6,4
9		N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.	N.D.
Ex. comp 10		N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.	N.D.
11		N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.	N.D.

N.D. : non déterminé ; * : La valeur de la turbidité est grande en raison d'une substance étrangère.

Tableau 2

	Exemples	Exemple 17	Exemple comparatif 13	Exemple comparatif 14
Polysaccharides	Composé	Nitrate de CMC de l'exemple 1	Nitrate de CMC de l'ex.comp.7	CMC
	Nombre de groupes nitrate (Y)	1,3	0,3	-
	Nombre de groupes hydrophile fonctionnels (X)	0,7	0,7	0,7
	Degré de neutralisation	100	100	100
	Résine	6,0	6,0	6,0
Constituant de la composition servant de véhicule	Polysaccharides neutralisés	2,5	2,5	2,4
	Solvant organique	15,5	15,5	15,5
	Eau	76,0	76,0	76,1
	Observation à l'oeil nu			
Solution	Turbidité	9,0	24,0	18,0
	Observation à l'oeil nu		X	X
Pellicule	Turbidité	1,5	N.D.	N.D.

Nitrate de CMC : nitrate de carboxyméthylcellulose ; CMC : carboxyméthylcellulose ;
N.D. : non déterminé.

Tableau 3

Exempl	Polysaccharides	Constituant de revêtements aqueux					Caracté- ristiques de séchage (sec)	Brillance	Tempé- rature d'adhé- rence (°C)
		Résines dispersibles ou solubles dans l'eau	Polysaccharides neutralisés	Solvant organique	Eau	Pigment			
Ex.18	Nitrate de CMC de l'ex. 7	13,6	2,4	7,8	72,2	4,0	60	60	150
Ex.19	Nitrate de CMC de l'ex. 1	11,2	2,9	11,2	70,7	4,0	55	10	150
Ex. comp. 15	Nitrate de CMC de l'ex. 1	15,5	0,5	8,1	71,9	4,0	80	46	120
Ex.20	Nitrate de CMC de l'ex. 1	24,8	1,1	3,3	37,5	33,3	-	63	-
Ex.21	Nitrate de CMC de l'ex. 5	24,8	1,1	3,3	37,5	33,3	-	65	-
Ex. comp. 16	-	24,8	-	3,1	38,8	33,3	-	46	-

Nitrate de CMC : nitrate de carboxyméthylcellulose.

REVENDICATIONS

1. Polysaccharide, caractérisé en ce qu'il a des groupes hydrophile fonctionnels et des groupes nitrate de la manière suivante :

5 $0,2 \leq X \leq 1,5, 0,4 \leq Y \leq 2,2, X + Y < 3 ;$

X et Y représentant le nombre de groupes hydroxyle fonctionnels et de groupes nitrate par motif répétitif du polysaccharide respectivement.

2. Polysaccharide suivant la revendication 1,
10 caractérisé en ce que le groupe hydrophile fonctionnel est un groupe cationique fonctionnel.

3. Polysaccharide suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le groupe hydrophile fonctionnel est choisi parmi le groupe consistant en les groupes amino,
15 imino, sulfo et phosphono.

4. Polysaccharide suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que Y est compris entre 0,4 et 1,5.

5. Polysaccharide, caractérisé en ce qu'il a des groupes hydrophile fonctionnels et des groupes nitrate de la
20 manière suivante :

$0,2 \leq X \leq 1,5, 0,4 \leq Y \leq 2,2, X + Y < 3 ;$

X et Y représentant le nombre de groupes hydroxyle fonctionnels et de groupes nitrate par motif répétitif du polysaccharide respectivement ;

25 et au moins 1 % en mole des groupes hydrophile fonctionnels étant neutralisés.

6. Polysaccharide suivant la revendication 5, caractérisé en ce qu'il a au moins 10 % en mole des groupes hydroxyle fonctionnels qui sont neutralisés.

7. Polysaccharide suivant la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que le motif répétitif est un pyranose.

8. Polysaccharide suivant l'une des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que le groupe hydrophile fonctionnel est neutralisé par au moins une base choisie parmi un composé de métal alcalin, l'ammoniaque et une amine organique ayant un seul groupe amino dans la molécule.

9. Polysaccharide suivant l'une des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que le groupe hydrophile fonctionnel est neutralisé par au moins un acide choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et un acide organique ayant un seul groupe carboxyle dans la molécule.

10. Polysaccharide suivant l'une des revendications 5 à 9, caractérisé en ce que le groupe hydrophile fonctionnel est neutralisé par un acide ou par une base ayant un point d'ébullition de 100°C ou inférieur à 100°C.

11. Composition de liant, caractérisée en ce qu'elle comprend :

(a) de 1 à 40 % en poids d'un polysaccharide ayant des groupes hydrophile fonctionnels et des groupes nitrate de la manière suivante :

$0,2 \leq X \leq 1,5$, $0,4 \leq Y \leq 2,2$, $X + Y < 3$;

X et Y représentant le nombre de groupes hydroxyle fonctionnels et de groupes nitrate par motif répétitif du polysaccharide respectivement ;

et au moins 1 % en mole des groupes hydrophile fonctionnels étant neutralisés ;

(b) de 0 à 45 % en poids d'un solvant organique ; et

(c) de 30 à 98 % en poids d'eau.

12. Composition suivant la revendication 11, caractérisée en ce que le motif répétitif est un pyranose.

13. Composition suivant la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce que le groupe hydrophile fonctionnel est neutralisé par au moins une base choisie parmi un composé de métal alcalin, l'ammoniaque et une amine organique ayant un
5 seul groupe amino dans la molécule.

14. Composition suivant la revendication 11, caractérisée en ce que le polysaccharide est représenté par la formule suivante :

[GLU. (OCH₂COOH)_X(ONO₂)_Y(OH)_Z]_n ... (I)
10 dans laquelle GLU représente un groupe résiduel du glucose ; X, Y et Z représentent le nombre de groupes hydrophile fonctionnels, de groupes nitrate et de groupes hydroxyle pour un motif répétitif respectivement ; 0,2 ≤ X ≤ 1,5 ; 0,4 ≤ Y ≤ 2,2 ; X
15 + Y + Z = 3 ; et n est un nombre entier compris entre 20 et 1000,

et au moins 1 % en mole du groupe hydrophile fonctionnel est neutralisé par au moins une base.

15. Composition suivant l'une quelconque des
20 revendications 1 à 14, caractérisée en ce que la base est un composé de métal alcalin, de l'ammoniaque ou une amine organique ayant un seul groupe amino dans la molécule.

16. Composition suivant la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce que le groupe hydrophile fonctionnel est
25 neutralisé par au moins un acide choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et un acide organique ayant un seul groupe carboxyle dans la molécule.

17. Composition suivant l'une quelconque des revendications 11 à 16, caractérisée en ce que la quantité de
30 solvant organique est de 20 % en poids ou inférieure à 20 % en poids.

18. Composition suivant l'une quelconque des revendications 11 à 17, caractérisée en ce que le solvant organique est hydrosoluble.

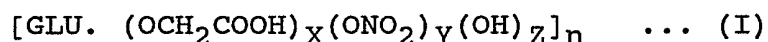
19. Composition servant de véhicule, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- (a) de 1 à 45 % en poids d'un polysaccharide ayant des groupes hydrophile fonctionnels et des groupes nitrate de la manière suivante :
- $$0,2 \leq X \leq 1,5, \quad 0,4 \leq Y \leq 2,2, \quad X + Y < 3 ;$$
- X et Y représentant le nombre de groupes hydroxyle fonctionnels et de groupes nitrate par motif répétitif du polysaccharide respectivement ;
- au moins 1 % en mole du groupe hydrophile fonctionnel étant neutralisé ;
- (b) de 1 à 45 % en poids de solvant organique ;
- (c) de 30 à 93 % en poids d'eau ; et
- (d) de 5 à 49 % en poids d'une résine hydrosoluble et/ou d'une résine dispersible dans l'eau ;
- la quantité totale des constituants (a) et (d) étant comprise entre 6 et 50 % en poids.

20. Composition suivant la revendication 19, dans laquelle le motif répétitif est un pyranose.

21. Composition suivant la revendication 19 ou 20, caractérisée en ce que le groupe hydrophile fonctionnel est neutralisé par au moins une base choisie parmi un composé de métal alcalin, l'ammoniaque et une amine organique ayant un seul groupe amino dans la molécule.

22. Composition suivant la revendication 19, 20 ou 21, caractérisée en ce que le polysaccharide est représenté par la formule suivante :



- dans laquelle GLU représente un groupe résiduel du glucose ; X, Y et Z représentent le nombre de groupes hydrophile fonctionnels, de groupes nitrate et de groupes hydroxyle pour un motif répétitif respectivement ; $0,2 \leq X \leq 1,5$; $0,4 \leq Y \leq 2,2$; $X + Y + Z = 3$; et n est un nombre entier compris entre 20 et 1000,

et au moins 1 % en mole du groupe hydrophile fonctionnel est neutralisé par au moins une base.

23. Composition suivant la revendication 21 ou 22, caractérisée en ce que la base est un composé de métal
5 alcalin, de l'ammoniaque ou une amine organique ayant un seul groupe amino dans la molécule.

24. Composition suivant la revendication 19 ou 20, caractérisée en ce que le groupe hydrophile fonctionnel est neutralisé par au moins un acide choisi parmi l'acide
10 chlorhydrique, l'acide nitrique et un acide organique ayant un seul groupe carboxyle dans la molécule.

25. Composition suivant l'une quelconque des revendications 19 à 24, caractérisée en ce que le solvant organique est hydrosoluble.

15 26. Procédé de préparation d'un polysaccharide , caractérisé en ce qu'il a des groupes hydrophile fonctionnels et des groupes nitrate de la manière suivante :

$$0,2 \leq X \leq 1,5, \quad 0,4 \leq Y \leq 2,2, \quad X + Y < 3 ;$$

20 X et Y représentant le nombre de groupes hydroxyle fonctionnels et de groupes nitrate par motif répétitif du polysaccharide respectivement ;

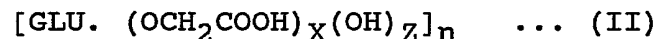
caractérisé en ce qu'il consiste à nitrer une partie en poids du polysaccharide utilisé comme matière première qui a de 0,2 à 1,5 groupes hydrophile fonctionnels par motif répétitif par
25 1 à 50 parties en volume d'un mélange d'acides qui consiste en acide sulfurique, en acide nitrique et en eau, à une température de -20° à 15°C.

27. Procédé suivant la revendication 26, caractérisé en ce que le motif répétitif est un pyranose.

30 28. Procédé suivant la revendication 26 ou 27, caractérisé en ce que le groupe hydrophile fonctionnel est un groupe anionique fonctionnel.

29. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 26 à 28, caractérisé en ce que le groupe
35 hydrophile fonctionnel est un groupe carboxyle.

30. Procédé suivant l'une des revendications 26 à 29, caractérisé en ce que le saccharide utilisé comme matière première est représenté par la formule suivante :



5 dans laquelle GLU représente un groupe résiduel du glucose ; X et Z représentent le nombre de groupes hydrophile fonctionnels et de groupes hydroxyle pour un motif répétitif respectivement ; $0,2 \leq X \leq 1,5$; $X + Z = 3$; et n est un nombre entier compris
10 entre 20 et 1000.

31. Procédé suivant la revendication 26 ou 27, caractérisé en ce que le groupe hydrophile fonctionnel est un groupe cationique.

32. Procédé suivant l'une quelconque des
15 revendications 26 à 31, caractérisé en ce qu'il consiste en outre à traiter un nitrate du polysaccharide dans un solvant contenant de l'eau comme constituant principal, à une température de 100 à 160°C pendant 10 à 200 minutes, pour régler sa masse moléculaire.