



Conception d'étiquettes autoadhésives par microencapsulation d'adhésif

Robin Abderrahmen

► To cite this version:

Robin Abderrahmen. Conception d'étiquettes autoadhésives par microencapsulation d'adhésif. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI051 . tel-01124085

HAL Id: tel-01124085

<https://theses.hal.science/tel-01124085>

Submitted on 6 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Mécanique des fluides, procédés, énergétique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Robin ABDERRAHMEN

Thèse dirigée par **Naceur BELGACEM** et
codirigée par **Didier CHAUSSY**

préparée au sein du **Laboratoire de Génie des Procédés
Papetier – LGP2 UMR 5518**
**École Doctorale I-MEP2 (Ingénierie - Matériaux Mécanique
Energétique Environnement Procédés Production)**

Conception d'étiquettes autoadhésives par microencapsulation d'adhésif

Thèse soutenue publiquement le **12 décembre 2012**,
devant le jury composé de :

Mme Stéphanie BRIANÇON

Professeur au LAGEP (Villeurbanne), Président proposé

Mme Roberta BONGIOVANNI

Professeur associé au Polytechnique de Turin (Turin, Italie), Rapporteur

Mr Salaheddine SKALI-LAMI

Maître de conférences (HDR) au LEMTA (Nancy), Rapporteur

Mr Naceur BELGACEM

Professeur au LGP2 (Saint Martin d'Hères), Directeur de thèse

Mr Didier CHAUSSY

Professeur au LGP2 (Saint Martin d'Hères), Co-directeur

Mr Gilles BRUAS

Ingénieur à GEREX (Voreppe), Membre invité

Mr Bernard PINEAUX

Enseignant-chercheur au LGP2 (Saint Martin d'Hères), Membre invité



Liste des abréviations

AA	Acide acrylique
AP	Air pulsé
ATR	Réflexion totale atténuée
BA	Butyle acrylate
BTP	Bâtiment et travaux publics
CC	Coacervation complexe
CMC	Carboxyméthylcellulose
DMA	Dynamic mechanical analysis
DS	Degré de substitution
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E	Module d'Young
EA	Ethyle acrylate
FINAT	Fédération internationale des fabricants et transformateurs d'adhésifs et thermocollants
HECC	Hydroxyethylcellulose Cocodonium
HLB	Balance hydrophile/lipophile
IR	Infrarouge
k	Facteur de consistance
MAA	Acide méthacrylique
MEB	Microscope électronique à balayage
MMA	Méthacrylate de méthyle
M _w	Masse moléculaire
n	Indice d'écoulement
nip	Zone de pincement
PAQ	Polyammonium quaternaire
PEI	Polyéthylèneimine
pH	Potentiel hydrogène
pI	Point isoélectrique
PME	Petites et moyennes entreprises
POE SE	Polyoxyéthylène stearyl ether
PSA	Adhésif sensible à la pression
PVA	Alcool polyvinylique
PZ	Potentiel zêta
R ²	Coefficient de détermination
R&D	Recherche et développement
SB / SBR	Latex Styrène-Butadiène / Styrène-Butadiène Rubber
SDS	Dodecyl sulfate de sodium
T	Température
T _g	Température de transition vitreuse
Tr	Transmittance
UV	Ultraviolets
ε	Déformation
Δl	Déplacement
l ₀	Epaisseur initiale
γ	Taux de cisaillement
σ	Viscosité

Sommaire

Introduction.....	1
1. Problématique – l'étiquette autoadhésive	3
1.1. L'étiquette autoadhésive	3
1.2. Le marché des étiquettes	4
2. Le projet ANR « ECOLABELS »	7
2.1. But et déroulement du projet.....	7
2.2. Partenaires.....	8
3. Références	10
 Partie I : Bibliographie.....	 11
1. Les adhésifs sensibles à la pression.....	15
1.1. Généralités et classification des adhésifs	15
1.2. Propriétés des adhésifs sensibles à la pression.....	16
1.3. Classification des PSA.....	19
1.4. Références.....	23
2. La microencapsulation.....	25
2.1. Principe et définition.....	25
2.2. Les procédés d'encapsulation	27
2.3. Références.....	29
3. La coacervation	30
3.1. Principe	30
3.2. Coacervation simple.....	31
3.3. Coacervation complexe.....	31
3.4. Les matériaux carapaces	33
3.5. Références.....	37
4. Autres techniques d'encapsulation	39
4.1. Encapsulation par spray	39
4.2. Polymérisation <i>in situ</i> aminoplaste	41
4.3. Références.....	43
5. Bains d'enduction et procédés de couchage.....	44
5.1. Les tensioactifs.....	44
5.2. Les liants	46
5.3. Procédés de couchage classiques	49
5.4. Enduction par procédé d'impression.....	52
5.5. Références.....	54

Partie II : Matériels et Méthodes.....	57
1. Liste des produits utilisés.....	61
1.1. Stabilité des adhésifs vis à vis des conditions expérimentales de microencapsulation.....	61
1.2. Coacervation complexe gélatine / carboxyméthylcellulose	61
1.3. Modification de l'adhésif en vue d'une encapsulation par polymérisation aminoplaste	61
1.4. Bain d'enduction et procédés de couchage	62
2. Matériel d'analyse – Adhésifs et microcapsules	63
2.1. Granulométrie laser.....	63
2.2. Spectroscopie infrarouge.....	64
2.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	65
2.4. Rhéomètre	65
2.5. Microscopie optique et électronique à balayage	66
2.6. Zétamétrie	66
2.7. Test de Pelage	67
3. Matériel de formulation et de couchage.....	68
3.1. Dispermat	68
3.2. Filmographe	68
3.3. Endupap	69
3.4. Flexiproof.....	70
3.5. F1	71
3.6. Flexiane.....	71
3.7. Horizon 03i	72
4. Autres Matériels d'analyse.....	73
4.1. InfiniteFocus	73
4.2. Presse EXPLOR.....	73
4.3. Film sensible à la pression	74
5. Protocoles expérimentaux.....	75
5.1. Stabilité des adhésifs vis à vis des conditions expérimentales de microencapsulation.....	75
5.2. Coacervation complexe gélatine / carboxyméthylcellulose	76
5.3. Encapsulation par polymérisation <i>in situ</i> aminoplaste.....	79
5.4. Formulation des bains d'enduction	82
5.5. Mesure d'adhésion par pelage.....	82
5.6. Compression	84
5.7. Pressions exercées lors de la fabrication d'une étiquette	85
6. Références	88
Partie III : Résultats et Discussions	89
1. Sélection d'un adhésif sensible à la pression.....	94
1.1. Caractérisation des adhésifs	94
1.2. Stabilité des adhésifs.....	98
1.3. Sélection de l'adhésif.....	104

2. Coacervation complexe de la gélatine et de la carboxyméthylcellulose	107
2.1. Choix des matériaux	107
2.2. Premiers résultats	108
2.3. Optimisation du procédé	112
2.4. Adhésion	115
2.5. Conclusion	118
2.6. Références	119
3. Polymérisation <i>in situ</i> aminoplaste	122
3.1. Modification de l'adhésif	122
3.2. Encapsulation de l'adhésif	129
3.3. Conclusion	135
4. Comparaison des microcapsules élaborées par différents procédés	138
4.1. Généralités	138
4.2. Taille et morphologie	140
4.3. Adhésion	144
4.4. Sélection du procédé d'encapsulation	149
4.5. Références	150
5. Enduction et compression de capsules de synthèse	154
5.1. Caractérisation des capsules de synthèse	154
5.2. Enduction des capsules de synthèse	155
5.3. Compression des capsules de synthèse	169
5.4. Conclusion	181
5.5. Références	182
6. Fabrication de l'étiquette 'écologique' à l'échelle du laboratoire	185
6.1. Caractérisation des particules utilisées	185
6.2. Formulation du bain d'enduction	186
6.3. Enduction	194
6.4. Propriétés de l'étiquette 'écologique'	200
6.5. Conclusion	205
6.6. Références	206
7. Préparation au transfert industriel	209
7.1. Rappel du choix des procédés industriels	209
7.2. Contraintes de fabrication des étiquettes autoadhésives	210
7.3. Pression d'application des étiquettes autoadhésives	220
7.4. Potentiel d'adhésion et applications industrielles	223
7.5. Références	227
Conclusion Générale	229
1. Principaux résultats	229
2. Perspectives	230

Introduction

Sommaire

1. Problématique – l’étiquette autoadhésive	3
1.1. L’étiquette autoadhésive	3
1.2. Le marché des étiquettes	4
2. Le projet ANR « ECOLABELS »	7
2.1. But et déroulement du projet.....	7
2.2. Partenaires	8
3. Références.....	10

Index des figures

Figure 1: Schéma d'une étiquette autoadhésive [3]	3
Figure 2: Schéma d'une machine d'impression (flexographique) et de découpe d'étiquettes autoadhésives	4
Figure 3 : Répartition des étiquettes selon la nature du frontal (Europe, 2010).....	5
Figure 4 : Evolution de la production d'étiquette autoadhésive en Europe [11].....	6
Figure 5 : L'étiquette autoadhésive 'écologique'	7

Index des tableaux

Tableau 1: Croissance du marché des étiquettes autoadhésives en 2010 par région en Europe	6
---	---

1. Problématique – l'étiquette autoadhésive

1.1. L'étiquette autoadhésive

Une étiquette est un produit adhésif destiné à 'référencer' un produit. Elle est utilisée pour l'identification du produit (nom, prix, composition ...), sa traçabilité, ou encore sa décoration. L'étiquette est de plus en plus privilégiée chez les fabricants, par rapport à l'impression directe sur le produit ou l'emballage, car elle permet de pratiquer une identification « retardée » du produit, au dernier moment, comme l'inscription d'une offre promotionnelle temporaire. C'est donc une solution avantageuse d'un point de vue marketing et logistique [1]. C'est aussi une solution technique intéressante car elle permet de s'affranchir de la problématique d'imprimabilité de certains emballages dont l'état de surface ne permet pas une bonne qualité d'impression.

Il existe 2 types d'étiquettes :

- L'étiquette sèche : produit imprimé et encollé (enduit d'adhésif) au dernier moment, juste avant son utilisation finale.
- L'étiquette autoadhésive.

L'étiquette autoadhésive a été inventée par la société AVERY DENNISON en 1932 [2]. Elle peut être décomposée de la façon suivante (Figure 1) :

- Un frontal, destiné à être imprimé.
- Une couche d'adhésif.
- Une couche anti-adhérente (silicone).
- Un dorsal, qui est le support protecteur.

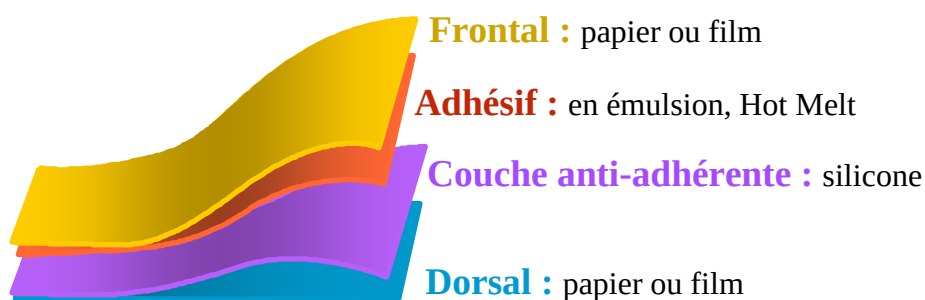


Figure 1: Schéma d'une étiquette autoadhésive [3]

Le frontal forme, avec la couche d'adhésif, l'étiquette proprement dite. La couche anti-adhérente et le dorsal forment le papier siliconé. Ce dernier permet de fabriquer, de transporter et de stocker les étiquettes sans risque de dégradation. Cependant, au moment de l'utilisation, le frontal, associé à la couche d'adhésif, est détaché puis collé sur le produit à référencer. Le dorsal, associé à la couche anti-adhérente, est destiné à être jeté. Il est cependant la partie de l'étiquette la plus travaillée. Ainsi son prix peut atteindre 0,18 €/m² et

représenter plus de 50 % du prix global de l'étiquette autoadhésive. De plus, il n'est pas recyclable. Son coût d'incinération a été estimé à environ 1 €/kg (en Allemagne, en 1999) [3]. Ce papier présente donc de nombreux inconvénients. A noter que depuis plusieurs mois, des études sont menées pour essayer de recycler ce dorsal siliconé [4].

Une fois fabriqué, le papier autoadhésif est ensuite imprimé et découpé au format d'une étiquette sur une machine d'impression et de découpe :

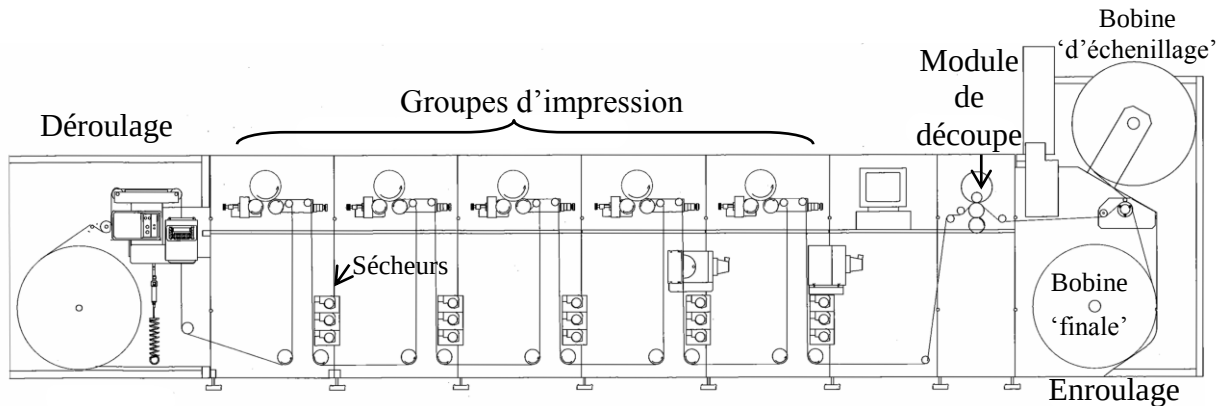


Figure 2: Schéma d'une machine d'impression (flexographique) et de découpe d'étiquettes autoadhésives

La Figure 2 schématise les étapes de finition de l'étiquette autoadhésive : une bobine non imprimée de papier autoadhésif est déroulée puis son frontal est imprimé. L'impression peut être réalisée par différents procédés d'impression (typographie, offset, sérigraphie, impression numérique, ou encore flexographie, illustré sur la Figure 2) [5 ; 6]. Après l'impression, l'encre peut être séchée par UV, IR ou encore air pulsé. A ces procédés d'impression peuvent s'ajouter des solutions de « décor » de l'étiquette (dorure à chaud, gaufrage ...). Ensuite, l'étiquette est découpée aux dimensions finales puis échenillée. La découpe est dite à « mi-chair » car seul le frontal et l'adhésif (formant l'étiquette finale proprement dite) sont découpés et non le dorsal. La découpe libère la partie frontal/adhésif neutre (non imprimée) qui se sépare du dorsal et s'enroule sur une bobine dite « d'échenillage ». Enfin, le dorsal conservant l'étiquette découpée et imprimée s'enroule sur une autre bobine, formant la bobine finale d'étiquettes [6].

1.2. Le marché des étiquettes

Les étiquettes sont utilisées dans de nombreux secteurs comme l'alimentaire, la logistique (gestion et traçabilité des marchandises), ou encore la cosmétique. Les étiquettes autoadhésives représentent actuellement 52 % de la demande mondiale d'étiquette. Elles sont en progression constante et pourraient représenter plus de 2/3 du marché d'ici 2015 [7]. Elles correspondent par exemple à 55 % de la demande pour les applications sur bouteilles de vin, contre 45 % pour les étiquettes sèches [8 ; 9].

La demande mondiale d'étiquettes en 2010 est estimée à environ 69 milliards d'euros (86,2 milliards de dollars) soit 40,4 milliards de m². Elle représentait environ 30 milliards de m² en 2005 [1]. Elle devrait atteindre environ 79 milliards d'euros, pour 51,6 milliards de m², à l'horizon 2015, avec une prévision globale de croissance en milliards d'euros de 5 %/an. La croissance en Asie et plus particulièrement en Chine permet d'atteindre cette estimation, avec une croissance de 31 % du marché des étiquettes en Chine estimée entre 2010 et 2015. Cette demande devrait aussi être soutenue en Amérique Latine, en Europe de l'est, au Moyen-Orient, en Inde et Indonésie. Actuellement, les Etats-Unis représentent la part mondiale la plus importante du marché des étiquettes, avec 18 % des ventes en 2010 [7].

Les étiquettes autoadhésives peuvent être différenciées par la nature du frontal, comme l'illustre la Figure 3 :

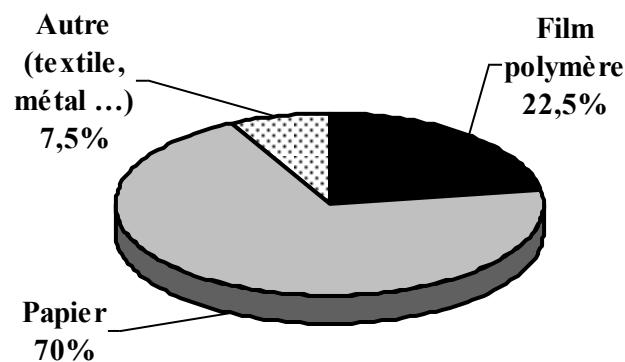


Figure 3 : Répartition des étiquettes selon la nature du frontal (Europe, 2010)

L'utilisation du papier comme support d'impression, en augmentation de 9,5 % par rapport à 2009, représente environ 70 % du marché. Les films représentent environ 22,5 % du marché. Leur augmentation d'utilisation par rapport à 2009 est plus importante que celle du papier, autour de 15,3 % [10].

Concernant la demande spécifique d'étiquette autoadhésive en Europe, les prévisions de croissance sont intéressantes, malgré la baisse des années 2008 - 2009, comme l'illustre la Figure 4 :

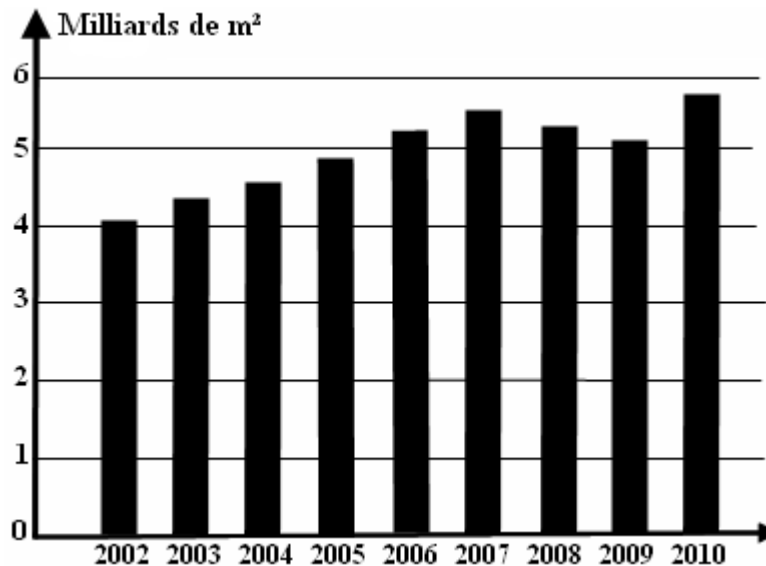


Figure 4 : Evolution de la production d'étiquette autoadhésive en Europe [11]

En 2002, la production d'étiquette autoadhésive en Europe représentait environ 4,1 milliards de m². Cette production a ensuite augmenté régulièrement pour atteindre 5,5 milliards de m² en 2007. Après 2 années de production en baisse (2008 et 2009), près de 5,7 milliards de m² d'étiquettes autoadhésives ont été vendus en Europe en 2010. La production d'étiquette est en augmentation de 11,4 % par rapport à 2009 (avec 5,12 milliards de m²). Cette production est en augmentation de 3,5 % par rapport au chiffre 'historique' de 2007, de 5,5 milliards de m² [10], comme l'illustre la Figure 4.

Région	Croissance
Europe de l'est	20,6 %
Sud de l'Europe	13,0 %
Europe centrale	8,6 %
Royaume-uni	5,2 %
Scandinavie	4,7 %

Tableau 1: Croissance du marché des étiquettes autoadhésives en 2010 par région en Europe

Sur le plan géographique, la croissance du marché des pays de l'est et du sud de l'Europe est respectivement de 20,6 % et 13 % (Tableau 1). Cette croissance permet d'être optimiste sur la future demande d'étiquette autoadhésive. En Effet, en Turquie, en Russie ou encore en Bulgarie, la hausse de la demande dépasse les 20 %. La croissance est cependant plus modeste dans les pays présentant une économie plus développée [10].

2. Le projet ANR « ECOLABELS »

2.1. But et déroulement du projet

La motivation de cette étude est de fabriquer un nouveau type de papier autoadhésif, qui n'utilise pas de dorsal siliconé. L'élimination de ce papier siliconé peut être obtenue si l'adhésif est auto protégé, en l'incorporant dans des microcapsules jouant le rôle de carapaces protectrices. Ces dernières doivent avoir une paroi suffisamment étanche et résistante pour envelopper l'adhésif et ne pas se rompre lors des étapes de fabrication du produit. Par contre, elles doivent céder sous l'effet d'une pression et libérer l'adhésif au moment de leur utilisation. Ce nouveau produit autoadhésif sera donc composé seulement d'un frontal papier et d'une couche de microcapsules d'adhésif. Ainsi, un gain économique et écologique sera généré. En effet, si l'on considère pouvoir substituer 10 % des étiquettes autoadhésives en Europe par des étiquettes sans papier siliconé, 0,57 milliards de m² de dorsal pourraient être économisés. En estimant le prix d'incinération de ce papier à 0,05 €/m² (1 €/kg, pour un grammage moyen de papier siliconé de 50 g/m²) et son prix de fabrication à 0,18 €/m², un gain global de 0,13 milliards d'euro pourrait être réalisé, sans compter les bénéfices écologiques.

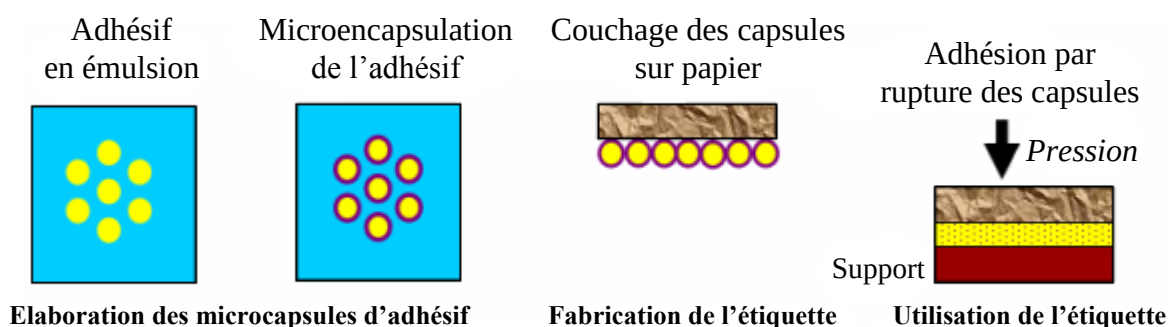


Figure 5 : L'étiquette autoadhésive 'écologique'

La Figure 5 illustre les étapes de fabrication et le principe de fonctionnement de l'étiquette autoadhésive 'écologique' développée dans ce projet. Dans un premier temps, un adhésif sensible à la pression a été sélectionné et caractérisé en vue de son encapsulation. Cet adhésif, en émulsion aqueuse, est utilisé dans la fabrication d'étiquettes autoadhésives. Ensuite, l'adhésif est microencapsulé. Dans un souci écologique, une première méthode d'encapsulation n'utilisant que des matériaux polymères d'origine naturelle, la coacervation, a été testée. Un accent a été mis sur la non utilisation de solvant organique au cours de ces procédés. Dans ce cadre, une deuxième technique d'encapsulation a été développée. Il s'agit de la polymérisation *in situ* aminoplaste, utilisée dans la fabrication du papier autocopiant. Enfin, des essais d'enduction des microcapsules sur papier ont été réalisés, afin de fabriquer l'étiquette 'écologique'. Pour ce faire, une technique de couchage traditionnelle a été étudiée : le couchage à barre. Deux techniques innovantes de dépôt de microcapsules, issues des

procédés d'impression, ont été testées. Il s'agit de la flexographie et de la sérigraphie. Ensuite, les performances finales du nouveau produit autoadhésif 'écologique' ont été comparées à celles des étiquettes autoadhésives classiques. Le but de ce projet est également de fabriquer ce nouveau produit à grande échelle. Ainsi, la faisabilité de fabrication de l'étiquette 'écologique' à l'aide d'une rotative d'impression flexographique, classiquement utilisée pour imprimer et découper des étiquettes autoadhésives, a été étudiée. Enfin, à l'issue des essais en laboratoire, une partie « transfert technologique » a pu être validée grâce à la réalisation d'essais industriels réalisés avec l'aide des sociétés partenaires.

Ce manuscrit détaillera donc dans un premier temps les connaissances théoriques concernant les adhésifs sensibles à la pression, la microencapsulation en général, puis les techniques d'encapsulation par coacervation, par polymérisation *in situ*, par spray-drying et par spray-cooling. Ensuite, les composants des bains d'enduction et les procédés de couchage seront abordés. Le matériel permettant l'analyse et la fabrication des étiquettes 'écologiques' sera détaillé, de même que les différents protocoles utilisés tout au long de ce projet (caractérisation des adhésifs, coacervation ...). Dans la dernière partie, les résultats obtenus concernant les adhésifs sensibles à la pression et la microencapsulation d'adhésif seront présentés. Les différentes capsules d'adhésifs produites dans le cadre de ce projet seront caractérisées et comparées. Enfin, les résultats concernant la préparation d'un bain d'enduction à base des capsules d'adhésif, ainsi que les procédés d'enduction nécessaires à la réalisation de l'étiquette 'écologique' seront présentés. Pour terminer, la préparation du transfert de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle, chez les partenaires, sera détaillée.

2.2. Partenaires

Les partenaires présents dans le cadre de ce projet sont les suivants :

Le Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP2 – UMR 5518, situé à Saint Martin d'Hères (Isère)). Il est le seul laboratoire français ayant pour mission d'étudier l'ensemble des étapes de la filière papetière allant de la mise en forme en pâte des fibres cellulosiques, à la fabrication du papier et en intégrant sa transformation et son impression. Deux équipes du laboratoire LGP2 sont impliquées dans la réalisation de ce projet. Il s'agit de l'équipe 'Transformation, Biomatériaux, Emballage' et l'équipe 'Science et Techniques Graphiques'. Elles ont une forte expertise dans les domaines de la fonctionnalisation des surfaces aussi bien au niveau des matériaux mis en jeu que des procédés. Des études antérieures ont déjà été réalisées sur des sujets en lien direct avec les objectifs de notre projet faisant intervenir différentes techniques de micro encapsulation, de procédés d'enduction et d'impression [3].

Le Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEP – UMR 5007, situé à Villeurbanne (Rhône)), est un laboratoire public sous la double tutelle de l'Université Lyon1 et du CNRS. Il développe des activités de recherche fondamentale et appliquée pluridisciplinaires dans les domaines du génie des procédés, du contrôle des procédés et des

Introduction

--

applications en sciences du vivant. L'équipe impliquée dans ce projet est celle travaillant en génie pharmaceutique qui se consacre essentiellement au développement et à la valorisation des procédés d'encapsulation, du transport et de la vectorisation de principes actifs pharmaceutiques ou cosmétiques.

La société GEREX (PME localisée à Voreppe (Isère)) fait partie du groupe INDUTEX, composé de deux entreprises industrielles spécialisées dans la mise au point et l'exploitation de produits techniques tels que le papier autocopiant, anti-dérapant ou encore ignifuge. Cette société est équipée pour l'enduction de produits thermo-fusibles (paraffine, bitume, Hot Melt) ou à froid en milieu aqueux (émulsion, suspension, solution).

La société AZUR ADHESIFS (PME située à Eybens (Isère)). Elle est spécialisée dans le domaine de l'imprimerie d'étiquettes et du marquage pour le secteur vinicole, cosmétique et surtout industriel. Le parc machine dédié spécialement à l'impression et à la transformation d'étiquettes autoadhésives possède des groupes d'impression flexographiques et sérigraphiques.

La société ROBERT BLONDEL (PME localisée à Malaunay (Seine-Maritime)) est un acteur Français des cosméto-textiles. Son pôle de microencapsulation est tourné vers les secteurs de l'agro-alimentaire, des cosmétiques, de la détergence et enfin des adhésifs. Cela se traduit par des applications comme l'encapsulation d'arômes, de masqueurs de goût, d'agents de blanchiment La production industrielle des microcapsules est assurée par un réacteur automatisé de 100 kg. Au niveau du laboratoire, cette société a la capacité de réaliser de petites productions allant de 0,5 à 5 kg. Elle possède un partenariat fort avec la société CREATHES (PME située à Belfort (Territoire de Belfort)), un petit centre de R&D qui possède une tour pilote d'atomisation, avec une production de 10 kg/h.

3. Références

- 1 Fritsch A., 2006, Le marché des étiquettes est en croissance régulière selon MSI, Emballage magazine, <http://www.industrie.com/emballage/actualites/le-marche-des-etiquettes-est-en-croissance-reguliere-selon-msi.14886>, consulté le 18 mai 2012
- 2 Saporta H., 2011, L'information à la carte, Emballage magazine, mai 2011, p. 47-48
- 3 Empereur J., 2006, Conception de nouveaux papiers autoadhésifs, Thèse de l'INPG, p. 5-7
- 4 Etiq&Pack., 2011, UPM et Vertaris s'associent sur le recyclage de l'antiadhésif, Etiq&Pack, mai 2011, p. 4
- 5 CE.T.I.E. (Centre Technique International de l'Embouteillage et du Conditionnement), 2009, Etiquetage autoadhésif sur bouteilles et pots en verre, Guide de Bonnes Pratiques - Etiquetage autoadhésif - Edition 2009, p. 10-13
- 6 Sobredim, 2002, Document technique étiquette adhésive, www.sobredim.fr/pdf/etiquette_tech.pdf, consulté le 02 mars 2012
- 7 Polito T., 2011, La demande d'étiquettes tirée par la Chine, Emballage magazine, <http://www.industrie.com/emballage/tous-secteurs/la-demande-d-etiquettes-tiree-par-la-chine.1965>, consulté le 25 mai 2012
- 8 Polito T., 2010, Les étiquettes auto-adhésives progressent dans le vin, Emballage magazine, <http://www.industrie.com/emballage/boissons/les-etiquettes-auto-adhesives-progressent-dans-le-vin.17382>, consulté le 18 mai 2012
- 9 Penhallow J., Un marché très linéaire, Etiq&Pack, Février 2011, p. 8-9
- 10 Polito T., 2011, Les étiquettes autoadhésives retrouvent des couleurs, Emballage magazine, mai 2011, p. 51
- 11 FINAT, 2011, Self-adhesive label sector back to pre-crisis volumes in 2010, http://www.finat.com/en/Knowledge/~/_media/Files/Statistics/Labelstock%20report/Labelstock%20final.ashx, consulté le 25 mai 2012

Partie I : Bibliographie

Sommaire

1. Les adhésifs sensibles à la pression	15
1.1. Généralités et classification des adhésifs	15
1.1.1. Définition	15
1.1.2. Classification des adhésifs	15
1.2. Propriétés des adhésifs sensibles à la pression	16
1.2.1. Généralités.....	16
1.2.2. Le tack.....	17
1.2.3. La résistance au cisaillement.....	18
1.2.4. Le pelage	18
1.3. Classification des PSA	19
1.3.1. Généralité	19
1.3.2. Les adhésifs acryliques en émulsion aqueuse	20
1.4. Références	23
2. La microencapsulation	25
2.1. Principe et définition	25
2.1.1. Microparticules obtenues	25
2.1.2. Principe de libération	26
2.1.3. Historique et applications.....	27
2.2. Les procédés d'encapsulation.....	27
2.3. Références	29
3. La coacervation	30
3.1. Principe.....	30
3.2. Coacervation simple.....	31
3.3. Coacervation complexe	31
3.4. Les matériaux carapaces.....	33
3.4.1. La gélatine	33
3.4.2. La carboxyméthylcellulose.....	36
3.5. Références	37

4. Autres techniques d'encapsulation	39
4.1. Encapsulation par spray	39
4.1.1. Le spray-drying	39
4.1.2. Le spray-cooling.....	40
4.2. Polymérisation <i>in situ</i> aminoplaste	41
4.3. Références	43
5. Bains d'enduction et procédés de couchage.....	44
5.1. Les tensioactifs	44
5.2. Les liants	46
5.2.1. L'amidon	47
5.2.2. Les latex	48
5.3. Procédés de couchage classiques	49
5.3.1. Dépôt du bain d'enduction	49
5.3.2. Dosage du bain d'enduction	49
5.3.3. Séchage.....	51
5.4. Enduction par procédé d'impression.....	52
5.4.1. La flexographie	52
5.4.2. La sérigraphie.....	53
5.5. Références	54

Index des figures

Figure 6 : Rolling ball test.....	17
Figure 7 : Mesure du cisaillement statique [12].....	18
Figure 8 : Pelage à 180° [13].....	19
Figure 9 : Structure d'un monomère acrylique	21
Figure 10 : Microcapsule et microsphère	25
Figure 11 : Différents types de microcapsules [36]	26
Figure 12 : Libération du principe actif des microcapsules par (a) rupture rapide ou (b) diffusion	27
Figure 13 : Principe de la coacervation	30
Figure 14 : Etapes du procédé d'obtention de la gélatine [75].....	34
Figure 15 : Formule de la carboxyméthylcellulose	36
Figure 16 : Schéma d'un appareil de spray-drying	39
Figure 17 : Réaction mélamine - formaldéhyde	41
Figure 18 : Structure possible de résine aminoplaste	42
Figure 19 : Représentation schématique d'un tensioactif	44
Figure 20 : Formule (a) de l'amylose et (b) de l'amylopectine.....	47
Figure 21 : Formule du latex SBR	48
Figure 22 : Schéma d'un système d'enduction avec rouleau applicateur	49
Figure 23 : Lame lissante et raclante.....	50
Figure 24 : Système de couchage à lame d'air [111]	50
Figure 25 : Procédé d'impression flexographique [117].....	52
Figure 26 : Procédé d'impression sérigraphique [123]	54

Index des tableaux

Tableau 2 : Classification d'un PSA en fonction du test de pelage à 180° [14]	19
Tableau 3 : Classification des PSA [15 ; 16]	19
Tableau 4 : Différents monomères acryliques.....	21
Tableau 5 : Différences entre microcapsule et microsphère [33].....	25
Tableau 6 : Procédés d'encapsulation et polymères carapace associés.....	28
Tableau 7 : Caractéristiques des gélatines A et B [75].....	35
Tableau 8 : Tensioactifs classés selon leur ionicité [103].....	45
Tableau 9 : Application du tensioactif selon la valeur HLB [105]	46
Tableau 10 : Valeurs de certains groupements permettant de calculer la grandeur HLB [103]	46
Tableau 11 : Principales caractéristiques des systèmes de dosage et des sauces associées	51
Tableau 12 : Gammes des taux de cisaillement subis par le bain d'enduction [112]	51

Index des équations

Équation 1: Théorie de Davis - HLB.....	46
---	----

Introduction

Dans cette partie, nous allons étudier les connaissances théoriques nécessaires pour faciliter le bon déroulement du projet. Dans un premier temps, nous aborderons la théorie concernant les adhésifs en général, puis plus particulièrement les adhésifs sensibles à la pression. En effet, c'est ce type d'adhésif qui sera utilisé dans le cadre de ce projet. Nous étudierons leurs principales caractéristiques et leurs applications. Un accent sera mis sur les adhésifs acryliques en émulsion aqueuse car ils correspondent au type d'adhésif qui sera encapsulé tout au long de cette étude.

Dans un second temps, les procédés de microencapsulation seront étudiés. Nous aborderons tout d'abord le principe général de la microencapsulation, les produits obtenus ainsi que les différents procédés utilisés. Nous étudierons ensuite la technique de coacervation et les matériaux carapaces qui lui sont associés. Les techniques d'encapsulation par pulvérisation (spray) seront approfondies, de la même façon que la technique d'encapsulation chimique par polymérisation *in situ* aminoplaste.

Enfin, nous étudierons les éléments composants un bain d'enduction et les techniques de couchage mises en oeuvre. En effet, les capsules produites seront introduites dans la formulation d'un bain d'enduction, qui sera ensuite déposé à la surface d'un papier, formant ainsi l'étiquette 'écologique'. Les connaissances sur les liants ainsi que les tensioactifs pouvant être présents dans les bains d'enduction seront détaillées. Les techniques classiques d'enduction telles que l'enduction à lame, seront abordées. Des moyens d'enduction issus de techniques classiques d'impression, comme la flexographie ou la sérigraphie, seront aussi examinés dans l'optique d'imprimer l'étiquette et de déposer les microcapsules d'adhésif avec une seule et même machine destinée à l'impression d'étiquettes autoadhésives. Les différentes techniques de séchage associées seront enfin abordées.

1. Les adhésifs sensibles à la pression

1.1. Généralités et classification des adhésifs

1.1.1. Définition

L'utilisation des adhésifs par l'homme remonte à l'apparition des premières civilisations, mais la commercialisation des premiers adhésifs « industriels » a commencé en Hollande en 1690, alors que le premier brevet concernant une colle a été déposé en 1876 aux Etats Unis [1]. Les adhésifs sont depuis utilisés dans de nombreux domaines tels que l'aéronautique, l'automobile ou encore dans l'industrie pharmaceutique (pansements médicaux, sparadrap...).

Les adhésifs sont des substances capables de maintenir deux surfaces ensemble de manière forte et permanente [2 ; 3]. Les 2 phénomènes mis en jeu pour atteindre ce collage sont l'adhérence et de cohésion : l'adhésif est appliqué à l'état fluide sur la ou les surfaces à coller et l'adhérence se crée par apparition de forces interfaciales. Ensuite, l'adhésif durcit ou sèche pour maintenir la cohésion finale de l'assemblage. On aura tendance à appeler adhésif les adhésifs synthétiques, à base acrylique, polyuréthane, ou thermo fusible, alors que le terme colle sera plutôt utilisé pour caractériser les colles à base d'amidon, de caoutchouc, de latex, ou d'origine animale. Les adhésifs sont obtenus à partir de formulations complexes, utilisant de nombreux additifs (plastifiants, tensioactifs, charges ...), où chaque constituant a un impact précis sur les performances finales de l'adhésif [2 ; 3].

1.1.2. Classification des adhésifs

Il existe de nombreuses méthodes pour classer les adhésifs. L'une des classifications la plus étendue consiste à les séparer en adhésifs structuraux et non structuraux [4] :

- Les adhésifs structuraux auront une durée de vie ainsi qu'une stabilité bien plus importantes et seront considérés comme partie intégrante du produit final. Leur composition chimique inclue les polyuréthanes, les epoxys, les acrylates et leurs dérivés.
- Les adhésifs non structuraux, en revanche, auront une application moins durable (type emballage) car ils auront des propriétés plus modestes. Leur composition englobe les adhésifs d'origines naturelles telles que les gommes (butyle/styrène butadiène), les résines cellulosiques, les polyvinyles acétate (PVA) et les polyéthylène/vinyle acétate (EVA).

On peut aussi différencier les adhésifs selon leur nature physico-chimique :

- Les thermoplastiques : adhésifs non réticulés et liquides à haute température.
- Les thermodurcissables : structure réticulée, ne pouvant être fondue par chauffage ou à l'aide d'un solvant.
- Les élastomères : à base de gomme naturelle ou synthétique, possédant une forte élongation et une faible résistance à la traction.
- Les hybrides : issus de mélanges de différents polymères permettant d'obtenir des propriétés finales spécifiques.

Enfin, ils peuvent être classés selon leur mécanisme de collage au support :

- Par refroidissement (perte de chaleur) : thermoplastique.
- Par évaporation de solvant (solution ou émulsion).
- Par réaction chimique (polymérisation).
- Par application d'une légère pression : adhésifs sensibles à la pression (PSA).

1.2. Propriétés des adhésifs sensibles à la pression

1.2.1. Généralités

Le terme adhésif sensible à la pression regroupe l'ensemble des adhésifs qui adhèrent à un support par simple application d'une légère pression. Ils doivent donc adhérer instantanément sous l'effet d'une très faible pression et doivent aussi être capables de se décoller sans laisser de résidus. Ils sont conçus de façon à obtenir un équilibre entre écoulement et résistance à l'écoulement : l'adhésif utilisé doit être assez fluide pour couler, mouiller le support et ainsi adhérer rapidement à la surface en créant des liaisons, mais avoir une bonne cohésion interne, avec une certaine viscosité, pour se décoller sans laisser de résidus [4-7].

Les PSA dérivent de matériaux élastomères viscoélastiques (styrène butadiène, gommes naturelles). Ils ont une faible température de transition vitreuse (T_g), généralement comprise entre -25 et -70 °C [7]. Leur composition finale nécessite l'utilisation d'additifs tels que des plastifiants, des résines ou des agents tackifiants pour augmenter leur adhésion, ou bien pour faciliter leurs procédés de mise en oeuvre.

L'utilisation des adhésifs sensibles à la pression remonte à la fin du 19^{ème} siècle. En effet, le premier brevet américain relatif à la fabrication d'un PSA date de 1846 [4 ; 8]. Ce type d'adhésif s'est développé dans un premier temps pour des applications dans le domaine médical (pansements, vêtements chirurgicaux). Au début du 20^{ème} siècle, 2 applications majeures permettront de développer largement les PSA : le ruban adhésif et l'étiquette autoadhésive.

Aujourd'hui, on retrouve des PSA dans de nombreux domaines :

- Médical (sparadrap ...).
- Papeterie (enveloppe, étiquette autoadhésive, timbre, emballage).
- Bâtiments et travaux publics (BTP) (ruban adhésif ...).

Les 3 propriétés principales caractérisant les performances d'un PSA sont [5 ; 9 ; 10] :

- Le tack : adhésion rapide (presque instantanée) au support par pression.
- La résistance au cisaillement.
- La résistance au décollement : pelage.

1.2.2. Le tack

Le tack caractérise l'habilité d'un PSA à s'accrocher rapidement à un support, sous l'application d'une faible pression. L'American Society for Testing and Materials (ASTM) définit le tack comme la force nécessaire pour séparer un adhésif d'une surface, à l'interface, juste après un contact rapide et faible entre les deux. Cette propriété est la plus importante pour un PSA. Il existe différentes techniques pour la mesurer :

- Le rolling ball test [4 ; 8 ; 10] :

Une bille métallique est lâchée en haut d'un plan incliné (avec un angle donné). Elle accélère et roule sur un dépôt de l'adhésif considéré : le tack est déterminé comme la distance d'arrêt de la bille, comme illustré sur la Figure 6. Plus la distance est courte, plus le tack est élevé. L'avantage de cette méthode est sa simplicité. L'inconvénient réside dans le fait que cette mesure ne dépend pas uniquement des propriétés du PSA, mais de l'accélération et du diamètre de la bille, du matériau support choisi, ainsi que de l'épaisseur du film d'adhésif.

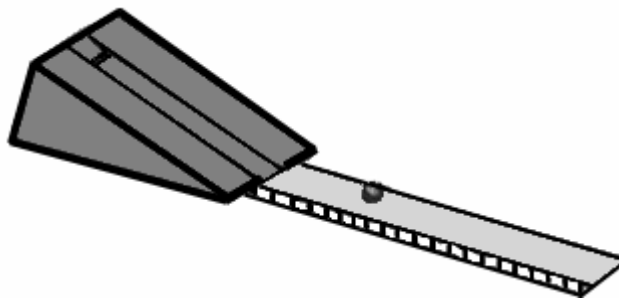


Figure 6 : Rolling ball test

- Le loop tack test – Standard test FINAT n°9 [11] :

Le loop tack s'exprime comme la force maximale requise pour décoller, à une vitesse donnée, une boucle d'un matériau enduit d'un PSA, dont la surface a été préalablement mise en contact avec un substrat standard. On peut utiliser un appareil de traction ou un équipement similaire, avec la possibilité d'un aller et retour de la mâchoire. C'est un test rapide et simple, mais difficile à reproduire (importance de l'angle de traction, du temps de mise en contact des 2 surfaces ...).

1.2.3. La résistance au cisaillement

Cette propriété permet de quantifier la résistance d'un film d'adhésif soumis à des contraintes en cisaillement, lors de son application. Cette résistance donne une indication sur le pouvoir cohésif du PSA. Les principaux tests permettant de mesurer cette résistance sont effectués en statique. La résistance au cisaillement statique se détermine comme le temps nécessaire pour une surface de contact standard d'un PSA, de se séparer d'une surface standard plane, par glissement dans une direction parallèle à cette surface, comme illustré sur la Figure 7. Ce type de technique donne une information sur la capacité de l'adhésif à résister à des forces statiques dans le plan. Il faut pour cela un dispositif permettant de fixer des plaques de test avec un angle précis de 2° par rapport à la verticale, ainsi qu'une masse de 1 kg, d'après le standard test FINAT n°8. Les éprouvettes utilisées sont des bandes de 25 mm de largeur et de 175 mm de longueur minimale dans le sens machine (sens d'enduction) [12].

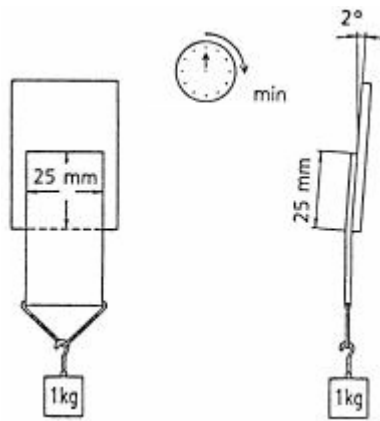


Figure 7 : Mesure du cisaillement statique [12]

1.2.4. Le pelage

Le pelage est la force nécessaire pour décoller un matériau autoadhésif collé sur une surface standard (de dimension bien définie), à un angle et à une vitesse donnés, après avoir été appliqué dans des conditions bien précises. Deux angles sont utilisés pour la mesure : 180° et 90° . Ce dernier est utilisé si le produit autoadhésif est épais, rigide et cassant, donc difficile à incliner.

- Le pelage à 180° - Standard test FINAT n°1 [13] :

On utilise un appareil de traction, de type Instron Tester ou Peel tester, capable d'effectuer le pelage d'un produit adhésif sous un angle de 180° avec une vitesse de séparation donnée, généralement de 300 mm/min. Les bandes provenant d'un échantillon représentatif du matériau à tester sont de 25 mm de largeur et de longueur minimale de 175 mm dans le sens machine. Le produit autoadhésif à tester est appliqué avec un rouleau de masse standard, avant d'être décollé. La Figure 8 illustre ce procédé.

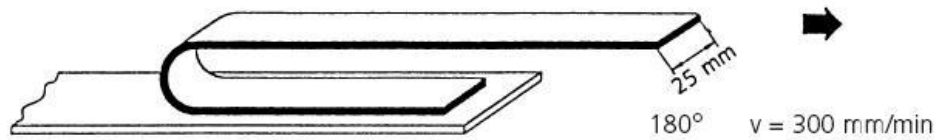


Figure 8 : Pelage à 180° [13]

Ce test donne également une indication du mode de rupture du produit autoadhésif [4] :

- Rupture adhésive (à l'interface adhésif/substrat) : le PSA est enlevé sans laisser de trace sur le substrat, ou bien en arrachant la surface du matériau collé.
- Rupture cohésive (au sein de l'adhésif) : des résidus d'adhésif sont observés sur le substrat.

On peut ainsi différencier les adhésifs sensibles à la pression selon leurs performances vis à vis de ces tests, comme indiqué dans le Tableau 2 :

Type de PSA	Résistance au décollage - Pelage à 180° (N/2,5cm)
Excellent permanent	> 14
Permanent	10 à 14
Partiellement décollable	6 à 8
Décollable	2 à 4
Excellent décollable	< 1

Tableau 2 : Classification d'un PSA en fonction du test de pelage à 180° [14]

1.3. Classification des PSA

1.3.1. Généralité

Les PSA peuvent se classer selon leur nature chimique, comme présenté Tableau 3 :

Type de PSA	Proportion d'utilisation (2010)	Composition chimique	Tendance d'utilisation
En solution dans un solvant	43 %	Résines ; gommes ; acryliques	En baisse
Hot melt (adhésifs thermofusibles)	17 %	Copolymères par blocs tackifiés avec des résines	Croissante
En émulsion aqueuse	38 %	Acryliques ; butadiène styrène ; latex	Croissante
Autres (réticulables par UV, à base de silicone)	2 %	Acryliques ; à base de silicone ...	--

Tableau 3 : Classification des PSA [15 ; 16]

Parmi ces différents PSA, deux sont très majoritairement utilisés dans la fabrication d'étiquettes autoadhésives, grâce à leur faible coût en matière et leur efficacité :

- Hot melt [17 ; 18] : Polymère thermoplastique, 100 % solide. Adhésif appliqué à chaud, à l'état fondu (température entre 140 et 180 °C), car il est solide à température ambiante. Il possède des viscosités élevées, de l'ordre de 1 à 3 Pa.s [2]. Après dépôt, le collage se fait lors du refroidissement, par perte de chaleur, lors de la solidification.
- Adhésif acrylique en émulsion aqueuse [19] : Homopolymères ou copolymères acryliques en émulsion aqueuse. Il contient entre 40 et 60 % de matière sèche. Le collage se fait par évaporation de solvant, lors du séchage. Il possède des viscosités plus faibles, entre 0,3 et 0,6 Pa.s [2].

En 2007, les PSA Hot melt composaient environ 20 % du marché des étiquettes autoadhésives, alors que les PSA en émulsion aqueuse, majoritairement à base de polymère acrylique, en représentaient environ 80 % [20].

1.3.2. Les adhésifs acryliques en émulsion aqueuse

Les adhésifs acryliques en émulsion aqueuse occupent actuellement une proportion très large du marché des PSA. Ils présentent de nombreux avantages par rapport aux autres PSA [4 ; 21 ; 22] :

- Avantages économiques : les coûts des matières premières, des équipements de fabrication et des systèmes d'enduction sont moins élevés. De plus, l'extrait sec est généralement plus élevé qu'avec un adhésif acrylique utilisant un solvant organique. Enfin, ils ne nécessitent pas de chauffage pour être utilisés, contrairement aux PSA Hot melt.
- Avantages environnementaux : pas d'utilisation de solvants organiques (non inflammable, pas d'évaporation de solvant nocif), ni de système de chauffage.

Ils sont stables au stockage et au vieillissement (peu sensibles aux UV, pas/peu de sédimentation), mais ils craignent le gel. Ils sont incolores. Ils sont légèrement polaires et permettent un bon mouillage des surfaces à coller. Ils possèdent de bonnes performances d'adhésion. Ainsi, leur formulation n'intègre pas nécessairement l'ajout d'agent tackifiant [23]. Cependant, il est nécessaire d'utiliser des additifs tels qu'un tensioactif ou un anti-mousse.

Ce type d'adhésif est formulé par polymérisation en émulsion. De façon simplifiée, on mélange en milieu aqueux un ou plusieurs monomères acryliques, un initiateur de réaction et un tensioactif pour stabiliser les micelles de l'émulsion.

Généralement, plusieurs types de monomères acryliques sont utilisés, chacun apportant une caractéristique [20 ; 24-26] :

- Les monomères principaux : les plus utilisés sont le butyle acrylate (BA) et l'éthyle acrylate (EA). Leurs homopolymères ont une Tg inférieure à 0 °C et possèdent un bon tack, mais ils manquent de cohésion interne.
- Les monomères modifiés : on utilise très souvent du méthacrylate de méthyle (MMA) pour augmenter le manque de cohésion des monomères principaux. Le polyMMA possède une Tg supérieure à 0 °C
- Les monomères fonctionnels : de l'acide acrylique (AA) ou de l'acide méthacrylique (MAA) peuvent être ajoutés pour augmenter la polarité de l'adhésif et améliorer ainsi ses propriétés de pelage et de résistance au cisaillement, toutefois au détriment du tack.

On utilise généralement entre 50 et 90 % de monomères principaux, 10 à 40 % de monomères modifiés et 2 à 20 % de monomères fonctionnels [27]. La structure principale d'un monomère acrylique est représentée sur la Figure 9. Le type de monomère acrylique varie selon les groupements R et R', comme indiqué dans le Tableau 4 :

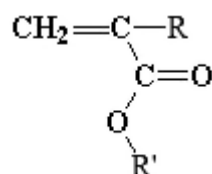


Figure 9 : Structure d'un monomère acrylique

Groupement R	Groupement R'	Désignation
H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	Butyle acrylate (BA)
H	CH ₂ -CH ₃	Ethyle acrylate (EA)
CH ₃	CH ₃	Méthacrylate de méthyle (MMA)
H	H	Acide acrylique (AA)
CH ₃	H	Acide méthacrylique (MAA)

Tableau 4 : Différents monomères acryliques

Un initiateur de réaction est nécessaire pour polymériser les monomères utilisés dans la formulation et obtenir la structure finale du PSA. L'initiateur doit être soluble dans l'eau. Il en existe 2 types : thermique (peroxodisulfate de potassium ou d'ammonium) ou redox (bisulfate).

Enfin, un tensioactif est ajouté pour faciliter la nucléation des particules et stabiliser les particules finales en évitant la floculation au cours de la polymérisation. Il existe différents types de tensioactifs, comme les électrostatiques, les stériques ou les électrostériques. Le plus utilisé dans ce procédé est l'électrostatique (de type anionique ou cationique). Il fonctionne par répulsion électrostatique grâce à ses charges situées à la surface des particules et de leur

double couche associée. Le tensioactif le plus couramment utilisé est le dodecyl sulfate de sodium (SDS) [28 ; 29].

La polymérisation, de façon simplifiée, se déroule de la façon suivante [4 ; 30] : Le tensioactif est dissout dans l'eau, à une concentration élevée (jusqu'à 8 % en masse, au-delà de sa concentration micellaire critique) de telle façon que le tensioactif en excès se regroupe sous forme de micelles. Les monomères sont dispersés sous forme de gouttelettes dans l'eau, servant de réservoir de monomère. Ces gouttelettes vont diffuser les monomères dans l'eau, phase dans laquelle se trouve l'initiateur préalablement dissout. Il se produit alors la polymérisation des monomères, en 4 étapes :

- Initiation : l'initiateur se décompose en radicaux libres, qui réagissent dans un premier temps avec un monomère, pour créer un début de chaîne réactive.
- Propagation : des monomères s'ajoutent à la chaîne du polymère, qui grandit.
- Terminaison : 2 radicaux libres se rencontrent et mettent en commun leur électron libre, formant ainsi une liaison covalente. Il peut y avoir aussi une perte de charge par protonation. La chaîne polymérique n'est donc plus réactive. On obtient alors le polymère final.
- Transfert : un radical peut transférer sa charge à une chaîne polymère, ou à un autre monomère, formant ainsi une nouvelle espèce réactive.

Lorsque les monomères ont suffisamment polymérisé, on obtient des oligomères qui en atteignant une certaine taille, deviennent insolubles. Ils précipitent alors, formant les particules primaires, qui adsorbent le tensioactif et se stabilisent. Ainsi, la viscosité d'une émulsion acrylique n'est pas dirigée par la masse moléculaire, mais par la distribution en taille de particules. Cette taille de particule est grandement influencée par la quantité de tensioactif [31]. Enfin, des additifs peuvent être ajoutés, comme des agents tackifiants (résine, colophane), des anti-oxydants, ou encore des anti-mousses, pour finaliser les performances et la processabilité de l'adhésif en émulsion. La quantité d'eau finale de l'émulsion varie entre 40 et 60 % [22].

1.4. Références

- 1 Keimel F.A., 1994, Historical development of adhesives and adhesive bonding, Handbook of Adhesive Technology, Pizzi, A., Mittal, K.L., Eds., Marcel Dekker Inc. New York, p. 432-443
- 2 Cognard P., 2004, Colles et adhésifs pour emballages - Généralités, Techniques de l'Ingénieur, AG6750, p. 3-18
- 3 Bretton C., Villoutreix G., 2005, Familles d'adhésifs et caractérisation d'un collage structural, Techniques de l'Ingénieur, N1650, p. 1-8
- 4 Jovanovis R., Dubé M., 2004, Emulsion based pressure sensitive adhesives, Journal of Macromolecular Science, Polymer Review, C44 (1), p. 1-51
- 5 Benedek I., 2006, Pressure-sensitive design, theoretical aspects, VSP, vol. 1 (5), p. 291-317
- 6 Benedek I., 2006, Pressure-sensitive design and formulation in practice, Pressure-sensitive design and formulation - Application, 2 (6), p. 291-365
- 7 Benedek I., 2000, Pressure-sensitive formulation, VSP. Utrecht/Boston/Tokyo
- 8 Benedek I., Heymans L.J., 1997, Pressure-Sensitive Adhesives Technology, Marcel Dekker Inc. New York
- 9 Johnston J., 2003, The physical testing of pressure-sensitive adhesive systems, Handbook of Adhesive Technology 2nd ed., Pizzi, A., Mittal, K.L., Eds., Marcel Dekker Inc. New York, p. 253-272
- 10 Mittal K.L., Pizzi A., 1999, Adhesion promotion techniques technological application, Marcel Dekker Inc. New York
- 11 FINAT, 2001, Standard tests FINAT no. 9 - Loop Tack, Manuel technique FINAT 6^{ème} édition.
- 12 FINAT, 2001, Standard tests FINAT no. 8 - static sheer resistance, Manuel technique FINAT 6^{ème} édition.
- 13 FINAT, 2001, Standard tests FINAT no. 1 - adhesive strength (peeling test at 180°), Manuel technique FINAT 6^{ème} édition.
- 14 Czech Z., 2006, Solvent-based pressure-sensitive adhesives for removable products, International Journal of Adhesion & Adhesives, 26, p. 414-418
- 15 Empereur J., 2006, Conception de nouveaux papiers autoadhésifs, Thèse de l'INPG, p. 17
- 16 Murad D.S., 2010, STRATEGIC SOLUTIONS: Global Pressure-Sensitive Materials Forecast, Adhesives & Sealants Industry Magazine, Novembre 2010, <http://www.adhesivesmag.com/articles/strategic-solutions-global-pressure-sensitive-materials-forecast>, consulté le 27 juin 2012
- 17 Pizzi A., 2003, Hot-melt adhesives, Handbook of Adhesive Technology 2nd ed., Pizzi, A., Mittal, K.L., Eds., Marcel Dekker Inc. New York, p. 739-747
- 18 Satriana M.J., 1974, Hot-melt adhesives manufacture and applications, Park Ridge: Noyes Data Corporation
- 19 Martin L.F., 1974, Pressure sensitive adhesives formulations and technology, Park Ridge: Noyes Data Corporation
- 20 Guo J., Severtson S.J., 2007, Optimizing the Monomer Composition of Acrylic Water-Based Pressure-Sensitive Adhesives To Minimize Their Impact on Recycling Operations, Ind. Eng. Chem. Res., 46, p. 2753-2759
- 21 Foster A.B., Lovell P.A., Rabjohns M.A., 2009, Control of adhesive properties through structured particle design of water-borne pressure-sensitive adhesives, Polymer, 50, p.1654-1670
- 22 Kim B.J., Kim S.E., Do H.S., Kim S., Kim H.J., Probe tack of tackified acrylic emulsion PSAs, International Journal of Adhesion & Adhesives, 27, p. 102-107

- 23 Do Amaral M., Roos A., Asua J.M., Creton C., 2005, Assessing the effect of latex particle size and distribution on the rheological and adhesive properties of model waterborne acrylic pressure-sensitive adhesives films, *Journal of Colloid and Interface Science*, 281, p. 325-338
- 24 Qie L., Dubé M.A., 2010, The influence of butyl acrylate/methyl methacrylate/2-hydroxy ethyl methacrylate/acrylic acid latex properties on pressure sensitive adhesive performance, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 30, p. 654-664
- 25 Roberge S., Dubé M.A., 2006, The effect of particle size and composition on the performance of styrene/butyl acrylate miniemulsion-based PSAs, *Polymer*, 47, p. 799-807
- 26 Aymonier A., Leclercq D., Tordjeman P., Papon E., Villenave J.J., 2003, Control of Structure and Tack Properties of Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives Designed by a Polymerization Process, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 89, p. 2749-2756
- 27 Satas I., 1989, Acrylic adhesives, *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, Satas, I., Ed., Van Nostrand Reinhold: New York, p. 396-456.
- 28 Pang J., Zhang S., Xing Z., 2011, Study on preparation and properties of pressure sensitive adhesive of acrylate prepared by miniemulsion, *Advanced Materials Research*, vol. 183-185 , p. 1938-1941
- 29 Zhang J., Severtson J.S., 2011, Characterizing the Distribution of Sodium Alkyl Sulfate Surfactant Homologues in Water-Based Acrylic Pressure-Sensitive Adhesive Films, *Phys. Chem. B*, 115, p. 8138–8144
- 30 Aymonier A., Tordjeman P., Papon E., Villenave J.J., Pirri R., Gérard P., 2001, Design of Pressure-Sensitive Adhesives by Free-Radical Emulsion Copolymerization of Methyl Methacrylate and 2-Ethylhexyl Acrylate. 1. Kinetic Study and Tack Properties, *Chem. Mater*, 13, p. 2562-2566
- 31 He M., Zhang Q., Guo J., 2011, Synthesis and characterization of water based acrylic Pressure sensitive adhesive of surface protection tape, *Advanced Materials Research*, vol. 306-307, p. 1785-1791

2. La microencapsulation

2.1. Principe et définition

Le terme microencapsulation regroupe l'ensemble des procédés de fabrication des microcapsules. Cette technique permet d'emprisonner des substances solides, liquides, ou des gaz, dans une membrane constituée d'un polymère ou d'un lipide [32-35]. On appelle la substance emprisonnée, le matériau cœur, le principe actif, la phase interne, ou encore le matériau couché. Le matériau extérieur est appelé membrane, matériau carapace, mur, ou encore matériau enrobant. La fabrication de microcapsules permet d'isoler le matériau cœur du milieu extérieur et de le protéger contre les variations de température, les rayonnements, les solvants ou l'oxydation. Elle permet également de protéger l'utilisateur si le matériau cœur est toxique. Enfin, cette technologie permet de libérer la substance cœur au moment souhaité, pendant l'utilisation, de manière instantanée ou progressive. Ainsi, une des caractéristiques principales est la résistance des capsules produites, qui doit être appropriée au procédé de fabrication (pour ne pas casser les microcapsules avant usage) et à l'utilisation envisagée.

2.1.1. Microparticules obtenues

Les particules produites par ce type de procédé peuvent être des microcapsules ou des microsphères, comme l'illustre la Figure 10. Leur différenciation principale réside dans la dispersion du matériau cœur à l'intérieur du matériau enrobant, comme l'explique le Tableau 5.

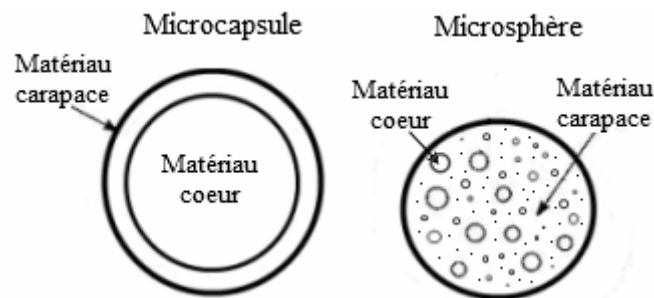


Figure 10 : Microcapsule et microsphère

	Principe actif	Taux d'encapsulation du matériau cœur (% en masse)
Microcapsule	Solide ou liquide, enveloppé par le matériau carapace	85 - 90
Microsphère	Dissout ou dispersé dans le matériau enrobant	20 - 35

Tableau 5 : Différences entre microcapsule et microsphère [33]

Il existe plusieurs types de microcapsules, comme l'illustre la Figure 11. Elles peuvent être mono ou multi nucléaires, à simple ou à plusieurs parois, de forme sphérique ou ovoïde [33 ; 36] :

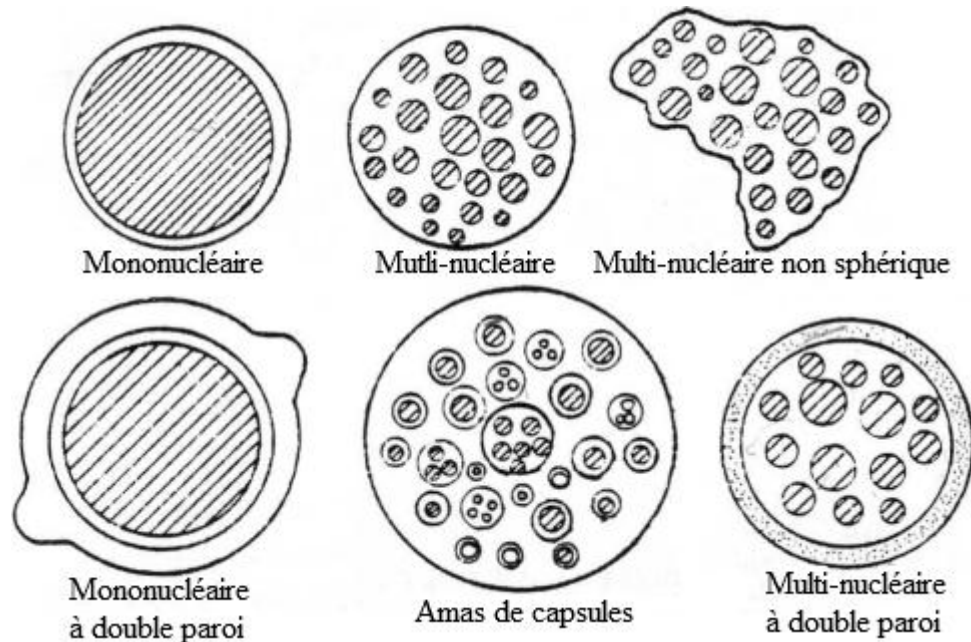


Figure 11 : Différents types de microcapsules [36]

La forme des microcapsules obtenue dépend principalement de la forme du matériau à enrober et de la technique d'encapsulation choisie. La forme la plus courante est la capsule mononucléaire, de forme sphérique, avec une distribution en taille de type gaussienne, centrée autour d'une ou deux tailles [37 ; 38]. La taille des microcapsules obtenue dépend également de la technique d'encapsulation utilisée et de la taille du matériau cœur. Cette taille varie globalement de 1 à 1000 μm . Au dessous de 1 μm , on parlera de nanoparticules (nanocapsules ou nanosphères). Les particules produites dont la taille dépasse les 1000 μm seront appelées macroparticules [39 ; 40].

2.1.2. Principe de libération

Il existe plusieurs techniques de libération du principe actif :

- Libération déclenchée, rapide : rupture de la membrane par augmentation de la température ou par application d'une pression [33 ; 41].
- Libération prolongée :
 - Soit par diffusion à travers la membrane, poreuse et perméable, qui permet un largage lent et régulier du matériau cœur. Le temps de largage dépend principalement des caractéristiques de la membrane (porosité, épaisseur ...).
 - Soit par dégradation progressive de la membrane : au contact d'une enzyme, d'une flamme ou d'eau, le matériau carapace se dégrade progressivement, libérant la substance active [42].

Ces différents principes de libération sont illustrés par la Figure 12 :

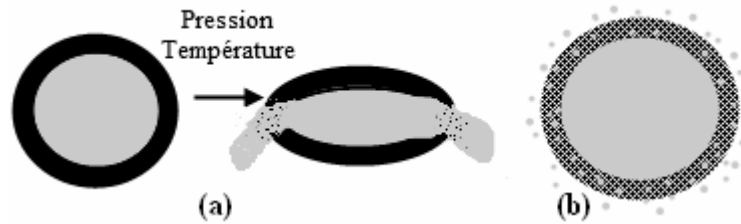


Figure 12 : Libération du principe actif des microcapsules par (a) rupture rapide ou (b) diffusion

2.1.3. Historique et applications

Ce procédé est né dans les années 50 aux USA et sa première application fût celle du papier autocopiant sans carbone [43]. Les microcapsules se retrouvent aujourd'hui dans de nombreux produits:

- Papier autocopiant sans carbone
- Papier thermique
- Lingettes nettoyantes
- Encres thermochromiques ou photochromiques
- Encres et vernis olfactifs
- Aspirine
- Lotion d'huile et de parfum.

Cette technologie est donc présente dans de très nombreux secteurs comme l'industrie pharmaceutique (fabrication de médicaments ...), l'agroalimentaire (pesticide, masquer des goûts ...), la cosmétique (libération d'odeurs ...), la chimie, le textile (protection ignifuge, adoucissant) ou encore le BTP (microencapsulation d'adhésif) [44-47].

2.2. Les procédés d'encapsulation

On peut classer les techniques de microencapsulation suivant plusieurs critères:

- La nature du milieu dispersant : liquide, gazeux ...
- L'utilisation de polymères préformés, de monomères, ou de lipides pour former la carapace.
- L'utilisation ou non d'un solvant organique.

Le classement généralement utilisé est le type de procédé :

- Procédés mécaniques : lors des procédés mécaniques, le matériau carapace est déposé ‘mécaniquement’, sur le matériau cœur. Ils regroupent l’utilisation de techniques de pulvérisation, de formation de gouttes et d’extrusion [41 ; 42].
- Procédés physico-chimiques : ces méthodes se basent sur la maîtrise de la variation de solubilité et des conditions de précipitation du matériau enrobant. Ce phénomène intervient lors de la variation des conditions expérimentales.
- Procédés chimiques : Ils se basent sur la formation *in situ* du matériau enrobant, par des réactions de polycondensation, ou de polymérisation radicalaire par exemple, contrairement aux autres procédés qui utilisent des matériaux préformés [41].

Le procédé choisi ainsi que le choix des matériaux cœur et carapace déterminent les propriétés finales des microcapsules (diamètre, forme, teneur en substance active, stabilité, mode de libération...) [41]. Le Tableau 6 classe l’ensemble des principaux procédés d’encapsulation, avec quelques exemples de matériaux carapace associés :

Procédés physico-chimiques	Exemples de polymères carapace associés
Evaporation de solvant	Ethyle cellulose, poly méthacrylate de méthyle
Coacervation simple	Gélatine, éthyle cellulose, alcool polyvinylique
Coacervation complexe	Gélatine/gomme arabique, chitosane, polyacrylique
Gélification « hot melt »	Paraffine, cire de carnauba
Procédés mécaniques	Exemples de polymères carapace associés
Pulvérisation - séchage ("spray-drying")	Chitosane, amidon, copolymères acryliques et méthacryliques
Lit fluidisé ("fluidized bed")	Alginate, dérivés cellulosiques et méthacryliques
Extrusion	Polyoléfines
Procédés chimiques	Exemples de polymères carapace associés
Polycondensation interfaciale	Polyamide, polyurée, polyesters
Polymérisation <i>in situ</i>	Dérivés acryliques, poly méthacrylate de méthyle

Tableau 6 : Procédés d’encapsulation et polymères carapace associés

2.3. Références

- 32 Benita S., 1996, Microencapsulation - methods and industrial applications, *Drugs and the pharmaceutical sciences*, vol. 73, p. 1-3
- 33 Empereur J., 2006, Conception de nouveaux papiers autoadhésifs, Thèse de l'INPG, p. 29-31
- 34 Thies C., 2006, Microencapsulation, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 5th edition, vol. 16, p. 438-440
- 35 Dixit S., Goel A., 2007, Microencapsulation in textile processing - an overview, *Asian Textile Journal*, p. 83
- 36 Kondo A., 1979, *Microcapsule processing and technology*, Marcel Dekker Inc. New York and Basel
- 37 Seehafer T.R., Stahler G.A., 2003, Uniform Microcapsules, US Patent 099757
- 38 Cai T., Hu Z., Marquez M., 2004, Synthesis and self-assembly of nearly monodisperse nanoparticles of a naturally occurring polymer, *American Chemical Society*, vol.10, p.1021
- 39 Whelehan M., Marison I.W., 2011, Microencapsulation using vibrating technology, *Journal of Microencapsulation*, vol. 28 (8), p. 669-688
- 40 Jyothi N.V.N., Prasanna P.M., Prabha K.S., Ramaiah P.S., Srawan G.Y., Sakarkar S.N., 2010, Microencapsulation techniques - factors influencing encapsulation efficiency, *Journal of Microencapsulation*, vol. 27 (3), p. 187
- 41 Richard J., Benoit J.P., 2000, Microencapsulation, *Techniques de l'ingénieur*, J2210, p. 2-5
- 42 Boh B., Sumiga B., 2008, Microencapsulation technology and its applications in building construction materials, *RMZ – Materials and geoenvironment*, vol. 55 (3), p. 329-344
- 43 Green B.K., Scheicher L., 1955, Pressure Sensitive Record Materials, US Patent no. 2 217 507 Ncr C
- 44 Lidert Z. 2005, Microencapsulation: an overview of the technology landscape, *Delivery System Handbook for Personal Care and Cosmetic Products*, p.181-190
- 45 Truffi B., 2000, Elaboration de nouveaux papiers thermiques, Thèse de l'INPG, p. 119
- 46 Gordon N., 2002, Application of microencapsulation in textiles, *International Journal of Pharmaceutics*, 242, p. 55-62
- 47 Champagne C.P., Fustier P., 2007, Microencapsulation for the improved delivery of bioactive compounds into foods, *Biotechnology*, vol.18 (2), p. 184-190

3. La coacervation

3.1. Principe

Le terme coacervation provient du latin « acervus », signifiant entassement. Ce terme caractérise le phénomène de désolvatation d'un colloïde en solution [48]. Ce procédé d'encapsulation fonctionne de la façon suivante : un matériau cœur est dispersé dans une solution contenant la formulation carapace, sous forme de colloïde. Ce colloïde va alors pouvoir se séparer de la phase où il se trouve, sous forme d'un liquide visqueux appelé coacervat, par modification de sa solubilité. Il en résulte la création de 2 phases au sein de la solution [49-52] :

- Une phase riche en polymère et pauvre en solvant : le coacervat.
- Une phase pauvre en polymère et riche en solvant : le surnageant.

Ce changement de solubilité du colloïde peut être provoqué par différents phénomènes :

- Ajout d'un non solvant
- Addition d'un sel
- Modification de température
- Modification de pH
- Modification de concentration de la solution
- Ajout d'un polymère incompatible

Le coacervat ainsi formé va pouvoir se déposer à l'interface entre la phase continue et la phase dispersée : chaque gouttelette de coacervat va spontanément se rassembler autour du matériau cœur et l'entourer pour former un enrobage, puis ces gouttelettes vont coalescer pour former un film fin continu. Le film est ensuite solidifié par réticulation ou traitement thermique pour former une membrane, comme le montre la Figure 13 :

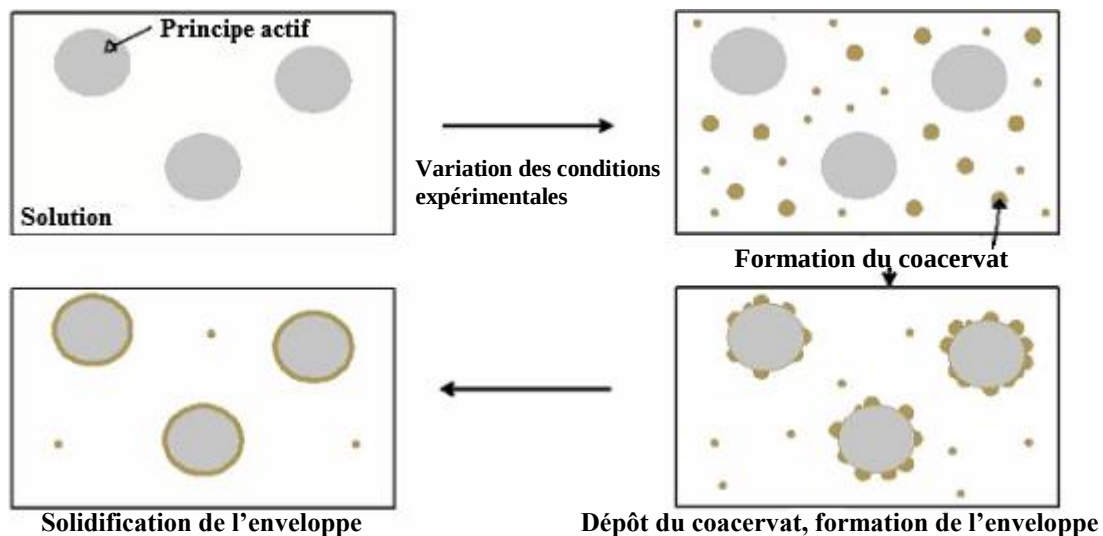


Figure 13 : Principe de la coacervation

La coacervation a été la première méthode d'encapsulation développée. Elle a été utilisée initialement pour fabriquer les papiers autocopiants sans carbone, dans les années 50 [53]. Ce procédé a l'avantage de s'effectuer en milieu aqueux. Il est facilement industrialisable, en raison de l'absence d'utilisation de solvant organique. Les rendements de production sont très élevés [52]. Les taux d'encapsulation sont de l'ordre de 80 à 95 % (en masse) en matériau cœur. La taille des capsules varie de quelques micromètres à 1 mm. La coacervation est qualifiée de simple si elle s'effectue avec un seul colloïde. Elle peut aussi utiliser plusieurs colloïdes, on parlera alors de coacervation complexe.

3.2. Coacervation simple

La coacervation simple est basée sur la désolvatation d'un seul matériau carapace. Cette désolvatation peut être provoquée par différents phénomènes, tels que la variation de température, l'ajout d'un solvant non miscible avec la solution aqueuse contenant le colloïde, ou encore par addition d'un électrolyte.

On prendra comme exemple l'abaissement de la température conduisant à la coacervation simple de l'éthylcellulose : elle est dissoute dans du cyclohexane à 80 °C. Des cristaux de matière active sont dispersés sous agitation dans le milieu contenant ce polymère. Par abaissement de température, ce dérivé de cellulose coacerve et se dépose à la surface des cristaux, formant ainsi une membrane [48 ; 52]. Un autre exemple de coacervation simple est l'ajout d'un sel, le sulfate de sodium, permettant la coacervation de la gélatine ou du chitosane, pour encapsuler une huile [54 ; 55]. Ces matériaux carapaces précipitent autour de l'huile pour former la membrane avec l'ajout du sel. Il suffit alors de durcir cette carapace en ajoutant un agent réticulant de type formaldéhyde [56] ou glutaraldéhyde [57 ; 58] pour obtenir des microcapsules plus solides. Le choix de l'agent réticulant n'affecte pas la taille finale des microcapsules [48].

3.3. Coacervation complexe

Le terme de coacervation complexe est employé lorsqu'il y a désolvatation simultanée de 2 polyélectrolytes portant des charges opposées. La coacervation complexe peut donc se décrire comme une séparation de phase liquide – liquide résultant de la formation de complexes électrostatiques intramoléculaires entre des macromolécules de charges opposées. Initialement insolubles, ces macromolécules vont flocculer et coalescer par interactions électrostatiques pour former des complexes intermoléculaires insolubles, les coacervats. La neutralisation des charges globalement positives d'un des 2 polyélectrolytes par les charges négatives de l'autre va provoquer la désolvatation des macromolécules donc leur coacervation. Le procédé de microencapsulation par coacervation complexe se déroule de la façon suivante [49 ; 51 ; 52] :

Tout d'abord, le produit à encapsuler est dispersé ou émulsifié dans une suspension colloïdale contenant les 2 polyélectrolytes carapace. La coacervation se déclenche par

variation des paramètres du milieu, tels que la variation du pH, de la concentration, ou encore de la température de la solution. Cette variation conduit à l'interaction des charges du premier polyélectrolyte avec les charges opposées du deuxième, créant ainsi une attraction, avec un équilibre global entre les charges opposées. L'attraction électrostatique des 2 polymères entraîne la formation d'un coacervat mixte. Les gouttelettes de coacervat formées s'adsorbent à la surface de la matière active pour l'enrober. Cet enrobage est ensuite consolidé par réticulation des molécules constituant le coacervat, à l'aide d'un agent réticulant comme le glutaraldéhyde ou le formaldéhyde [52].

L'efficacité de la coacervation va dépendre de la force ionique du milieu [59]. En effet, la variation de pH peut augmenter l'attraction entre les polyélectrolytes et favoriser la création du complexe. La cinétique de variation du pH est aussi primordiale car plus elle sera lente et plus le coacervat aura le temps de se former et de se déposer en surface du matériau cœur [57]. En revanche, la trop forte présence de sel pourra créer un phénomène d'écrantage, diminuant ainsi l'efficacité de la coacervation. Celle-ci sera maximale si les charges opposées des 2 polyélectrolytes sont en proportions stoechiométriques. Le coacervat ainsi formé est neutre [60 ; 61].

Ce procédé est limité par le choix du matériau d'enrobage car seul 2 polyélectrolytes de charges opposées peuvent convenir. L'utilisation de gélatine comme polycation est devenu pratiquement incontournable, grâce à ses propriétés de gélification, favorisant la solidification de la membrane. Ainsi le choix du deuxième polyélectrolyte à utiliser est limité. Les principaux polymères anioniques associés avec la gélatine sont les suivants :

- Carboxyméthylcellulose [58 ; 59]
- Gomme d'acacia [62]
- Acide Polyacrylique [63]
- Gomme arabique [65 ; 66]

Les procédés de coacervation complexe les plus répandus utilisent la gélatine avec la gomme arabique ou la carboxyméthylcellulose. Ils se déroulent généralement de la façon suivante : le matériau cœur est dispersé ou émulsifié dans une solution aqueuse contenant la gélatine (soluble dans l'eau), à une température comprise entre 40 et 60 °C. Le pH est fixé de façon à ce que la gélatine soit globalement anionique. La gomme arabique, ou la carboxyméthylcellulose, anionique, est ensuite ajoutée. On abaisse alors le pH autour d'une valeur de 4, pour charger positivement la gélatine. Il se forme ainsi un coacervat complexe, qui va se déposer ensuite autour du matériau cœur. Une fois la substance active enrobée par le coacervat, le système est refroidi, autour de 5 °C environ. Le coacervat se solidifie par gélification, formant ainsi les microcapsules. On peut ensuite introduire le glutaraldéhyde ou le formaldéhyde pour obtenir une capsule dont la résistance de la paroi est augmentée et la porosité diminuée, grâce au phénomène de réticulation [67 ; 68].

Dans le cas de l'encapsulation d'une émulsion par coacervation complexe, à base de gélatine et de carboxyméthylcellulose par exemple, le tensioactif utilisé pour stabiliser l'émulsion joue un rôle primordial dans l'efficacité de l'encapsulation [69]. L'utilisation d'un

tensioactif ionique peut augmenter le rendement de l'encapsulation en interagissant avec le matériau carapace ayant une charge opposée, pour former une première couche autour du tensioactif, réduisant ainsi la tension de surface de la micelle à encapsuler [59 ; 60 ; 65]. Ce phénomène favorise l'adsorption de la carapace autour du matériau cœur. Dans le cas de l'utilisation d'un tensioactif anionique, de type dodecyl sulfate de sodium (SDS), ou dioctyl sulfosuccinate de sodium (DSS), l'adsorption de la gélatine, cationique, autour des micelles sera favorisée. En revanche, si ce même tensioactif est utilisé en excès, il provoquera la chute du rendement de la coacervation [58 ; 59]. En effet, il a la capacité de désorber les protéines (interaction tensioactif anionique et gélatine cationique), gênant ainsi la formation du complexe gélatine/CMC et son adsorption sur les micelles d'huile.

La gélatine peut également être utilisée comme un polyanion, sous certaines conditions et être associée avec un polycation comme le chitosane [70 ; 71]. On trouve enfin d'autres associations de polyélectrolytes sans gélatine, comme le complexe alginate/chitosane [72].

3.4. Les matériaux carapaces

3.4.1. La gélatine

La gélatine est un des biopolymères les plus populaires. C'est un polypeptide de masse moléculaire variant entre 15000 et 250000 g/mol. Elle est issue du collagène, provenant de la peau de porc, ou de la peau et des os du bétail [73]. La production mondiale de gélatine en 2008 était d'environ 326 000 tonnes dont [74] :

- 46 % de gélatine issue de peau de porc
- 29,4 % issue de peau de bovin
- 23,1 % issue d'os de bovin
- 1,5 % issue d'une autre origine

C'est un marché en expansion, notamment dans le secteur alimentaire (la production mondiale de gélatine était d'environ 251 000 tonnes/an en 2000) [75]. Elle est utilisée dans de nombreux domaines tels que la pharmacie (carapace de capsule médicale), l'alimentaire (stabilisant, gélifiant, agent moussant ...), la cosmétique (utilisée dans des crèmes ...), la photographie (liant pour produits sensibles à la lumière) ou encore le biomédical [76].

Procédé de fabrication

La gélatine est obtenue par hydrolyse partielle du collagène natif (protéine fibreuse, principal constituant du tissu, de la peau et des os d'animaux). Le collagène se présente sous la forme d'une triple hélice: Les molécules de collagène sont formées de 3 chaînes alpha (structure 3D) liées par des liaisons hydrogènes. La longueur moyenne d'une hélice est de 300 nm environ.

Ils existent 3 types de chaînes [73 ; 74] :

- Chaîne α (1 chaîne polymère)
- Chaîne β (2 chaînes α réticulées par liaisons covalentes)
- Chaîne γ (3 chaînes α réticulées par liaisons covalentes)

La composition du collagène englobe les 20 acides aminés [73 ; 74]. La composition de la gélatine est très proche de celle du collagène dont elle est issue.

L'opération d'hydrolyse peut être réalisée [75] :

- Soit en milieu acide : gélatine dite de type A
- Soit en milieu alcalin : gélatine dite de type B.

Le procédé d'hydrolyse du collagène cause la destruction des liaisons hydrogènes (maintenant la cohésion du collagène), entraînant la perte de la structure en triple hélice. Il y a segmentation partielle des protéines. Ce traitement dépend de la température, du temps et du pH. Plus il est chaud et long, plus le processus est accéléré [73 ; 74]. Après l'hydrolyse, on extrait la gélatine avec de l'eau chaude (collagène soluble dans l'eau chaude), à températures croissantes. On effectue ensuite les différentes opérations décrites sur la Figure 14 :

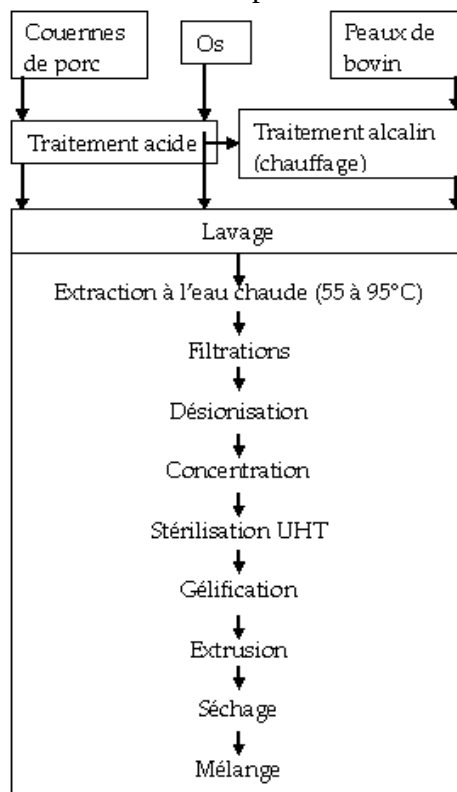


Figure 14 : Etapes du procédé d'obtention de la gélatine [75]

Industriellement, 3 matières premières sont traitées pour obtenir de la gélatine [75] :

- Couennes de porc (hydrolyse acide) conduisant à des gélatines de type A.
- Peaux de bovin (hydrolyse alcaline) conduisant à des gélatines de type B.
- Os conduisant à des gélatines de type A ou B.

Caractéristiques et propriétés de la gélatine

La gélatine est caractérisée par 3 grandeurs :

- Son point isoélectrique (pI) : valeur de pH pour laquelle la gélatine est globalement neutre. En effet la gélatine peut être cationique ou anionique en fonction du pH du milieu : si le pH est inférieur au pI, la gélatine sera cationique. Dans le cas inverse, la gélatine est anionique.
- Sa viscosité (en mPa.s).
- Son pouvoir gélifiant, appelé aussi force gel ou bloom (en g) : le Bloom est la force mesurée lors de la pénétration d'un cylindre spécifique de 0,5 pouce de diamètre à une profondeur de 4 mm et avec une vitesse de 1 mm/sec dans un gel à 6,67 % dans l'eau après maturation pendant 18 heures à 10 °C dans un flacon spécifique. Cette valeur varie généralement entre 50 et 300 g [73].

Les gélatines de type A se distinguent du type B par leur point isoélectrique, avec une viscosité plus faible pour un même degré Bloom, comme détaillé dans le Tableau 7.

Type	Gélatine A		Gélatine B	
Origine	Couennes de porc	Os	Os	Peaux de bovin
pI	7,5 - 9	6,5 - 8	4,8 - 5,2	4,8 - 5,2
Bloom (g)	60 - 300	60 - 300	60 - 280	60 - 260
Viscosité (mPa.s)	1,8 - 5,5	1,8 - 4	2 - 7	2 - 7

Tableau 7 : Caractéristiques des gélatines A et B [75]

La gélatine est principalement utilisée pour sa gélification. En effet, après dissolution en milieu aqueux (particulièrement dans l'eau chaude) puis refroidissement, elle gonfle rapidement puis se dissout. Elle peut alors former un gel. Ce gel présente plusieurs avantages [73 ; 75] :

- Il est transparent.
- Il est thermoréversible, contrairement à ceux issus de polysaccharides (gomme, amidon ...) : il fond lorsqu'il chauffe au delà d'une température dite de point de fusion. Le point de fusion se situe entre 27 et 35 °C selon les conditions.
- Sa gélification ne nécessite pas d'ajout de sel ou de sucre, contrairement à d'autres hydrocolloïdes [73].

La gélification de la gélatine va dépendre de plusieurs facteurs [75 ; 76] :

- La force bloom : plus elle est élevée, plus la gélification est importante.
- La durée du procédé : le gel se forme très rapidement à partir de 10 °C, mais il faut attendre environ 16 heures pour obtenir la gélification maximale.
- La concentration : elle doit être au minimum de 0,8 % pour obtenir la gélification. Cette concentration est appelée la concentration critique de gélification. Plus la concentration est élevée, plus la force du gel sera importante.

- La température et le pH avant gélification, ainsi que le cisaillement : plus la température est haute et le pH faible et plus le gel obtenu est faible. Par contre, une fois formé, le gel est peu sensible à l'acidité. Le cisaillement avant gélification diminue la force de gel.
- La présence de sel diminue un peu le pouvoir gélifiant, alors que la présence de sucre l'augmente.

3.4.2. La carboxyméthylcellulose

Structure et fabrication de la carboxyméthylcellulose

La carboxyméthylcellulose (aussi appelée CMC ou CM Cel) est un polymère dérivé de la cellulose naturelle (de type β -(1-4)-D-glucopyranose, comme illustré Figure 15). La production annuelle est estimée à environ 300 000 tonnes [77]. Elle est formée par réaction de la cellulose avec des alcalis et de l'acide chloroacétique (ou chloroacetate de sodium), à pression atmosphérique. L'ajout d'un solvant inerte tel que l'alcool isopropylique améliore la diffusion des alcalis dans la cellulose [77]. Il se produit avec cette réaction une substitution d'un groupement hydroxyle en formant un groupement éther. Le degré de substitution (DS) varie entre 0,3 et 1,2 pour la CMC commerciale. Plus généralement, son DS varie entre 0,6 et 0,85 groupement dérivé par unité de monomère [78]. La substitution étant irrégulière, on obtient des zones de forte et de basse substitution. A basse concentration, les molécules de CMC sont assez étendues. En revanche, si on travaille à haute concentration, les molécules se chevauchent et se spiralisent. Elles s'enchevêtrent à très haute concentration pour donner un gel thermoréversible [68].

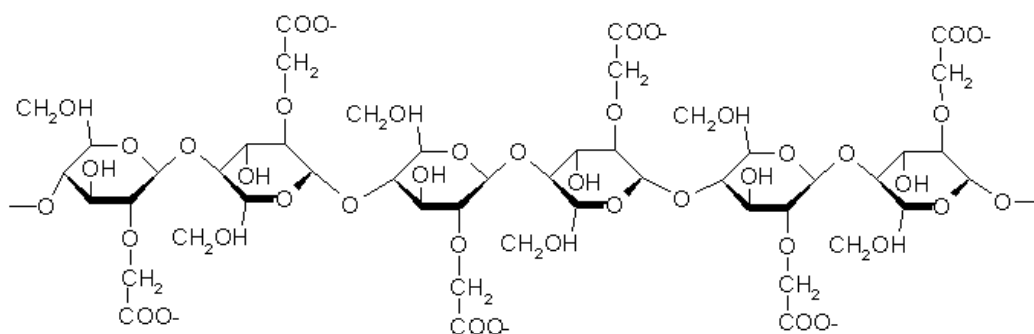


Figure 15 : Formule de la carboxyméthylcellulose

La CMC est généralement de plus faible masse molaire que la cellulose. La CMC est incolore, inodore et insoluble dans les solvants organiques. Contrairement à la cellulose, la CMC est rapidement soluble dans l'eau, même froide (pour une CMC de haut degré de substitution [68]). Il est possible en laboratoire de solubiliser de la CMC pour des DS variant de 0,5 à 3 [77]. La CMC peut être réticulée avec de l'épichlorohydrine (si les conditions sont alcalines) ou avec du formaldéhyde (en milieu acide). A pH faible, elle peut former des liaisons entre les groupements acide carboxylique et les hydroxyles libres.

Applications

La CMC peut être aussi utilisée pour ses capacités de rétention d'eau, même à de basses viscosités et en présence de sels de calcium [78]. La CMC est utilisée comme épaississant, tensioactif, liant ou encore agent de dispersion, pour contrôler la viscosité tout en évitant la formation d'un gel. En effet, la CMC, pour des concentrations classiques, ne forme pas de gel, même en présence d'ions calcium [78 ; 79]. Ses bonnes propriétés mécaniques ainsi que sa bonne capacité à former des films lui permettent d'être utilisée dans de nombreux secteurs comme le textile, la cosmétique, ou encore en pharmacie.

3.5. Références

- 48 Jyothi N.V.N., Prasanna P.M., Prabha K.S., Ramaiah P.S., Srawan G.Y., Sakarkar S.N., 2010, Microencapsulation techniques - factors influencing encapsulation efficiency, *Journal of Microencapsulation*, vol. 27 (3), p. 189
- 49 Benita S., 1996, Microencapsulation - methods and industrial applications, *Drugs and the pharmaceutical sciences*, vol. 73, p. 3-23
- 50 Thies C., 2006, Microencapsulation, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 5th Edition, vol. 16, p. 440-441
- 51 Dixit S., Goel A., 2007, Microencapsulation in textile processing, an overview, *Asian Textile Journal*, p. 84
- 52 Richard J., Benoit J.P., 2000, Microencapsulation, *Techniques de l'ingénieur*, J2210, p. 9-10
- 53 Madene A., Jacquot M., Scher J., Desobry S., 2006, Flavour encapsulation and controlled release – a review, *International Journal of Food Science and Technology*, 41, p. 6
- 54 Gutcho M.H., 1976, Microcapsules and microencapsulation techniques, Noyes data corporation: New Jersey
- 55 Kas H.S., 1997, Chitosan: properties, preparations and application to microparticulate systems, *J. Microencapsulation*, vol. 14 (6), p. 689-711
- 56 Ofner C.M., Zhang Y.E., Jobeck V.C., Bowman B.J., 2001, Crosslinking Studies in Gelatin Capsules Treated with Formaldehyde and in Capsules Exposed to Elevated Temperature and Humidity, *Journal of pharmaceutical sciences*, vol. 90 (1), p. 79-87
- 57 Song J.K., Choi H.J., Chin I., 2007, Preparation and properties of electrophoretic microcapsules for electronic paper, *Journal of Microencapsulation*, vol. 24 (1), p. 11-19
- 58 Dai R., Wu G., Li W., Zhou Q., Li X., Chen H., 2010, Gelatin/carboxymethylcellulose/dioctyl sulfosuccinate sodium microcapsule by complex coacervation and its application for electrophoretic display, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 362, p. 84–89
- 59 Li W., Wu G., Chen H., Wang M., 2009, Preparation and characterization of gelatin/SDS/NaCMC microcapsules with compact wall structure by complex coacervation, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 333, p. 133–137
- 60 Guo H., Zhao X., 2008, Preparation of microcapsules with narrow-size distribution by complex coacervation: Effect of sodium dodecyl sulphate concentration and agitation rate, *Journal of Microencapsulation*, vol. 25 (4), p. 221–227

- 61 Kizilay E., Kayitmazer A.B., Dubin P.L., 2011, Complexation and coacervation of polyelectrolytes with oppositely charged colloids, *Advances in Colloid and Interface Science*, 167, p. 24-37
- 62 Rabiskova M., Valaskova J., 1998, The influence of HLB on the encapsulation of oils by complex coacervation, *J. Microencapsulation*, vol. 15 (6), p. 747-751
- 63 Mathieu F., Ugazio S., Carnelle G., Ducin J., Legrand J., 2006, Complex Coacervation of the Gelatin–Poly(acrylic acid) system, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 101, p. 708-714
- 64 Lidert Z., 2005, Microencapsulation: an overview of the technology landscape, *Delivery System Handbook for Personal Care and Cosmetic Products*, p.181-190
- 65 De Kruif C.G., Weinbrecka F., De Vries R., 2004, Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 9, p. 340-349
- 66 Thies C., 1973, The Reaction of Gelatin/Gum Arabic Coacervate Gels with Glutaraldehyde, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 44 (1), p. 133-141
- 67 Kissel T., 2006, Microencapsulation techniques for parental depot systems and their application in the pharmaceutical industry, *Drugs and the Pharmaceutical Sciences*, 158, p. 99-120
- 68 Empereur J., Belgacem N., Chaussy D., 2009, Papiers autoadhésifs microencapsulés, *Revue ATIP*, vol.63 (1), p. 16-24
- 69 Rozenblat J., Magdassi S., Garti N., 1989, Effect of electrolytes, stirring and surfactants in the coacervation and microencapsulation processes in presence of gelatine, *J. Microencapsulation*, vol. 6 (4), p. 515-526
- 70 Yao K.D., Cheng G.X., Ma J.B., 1999, Properties of polyelectrolyte complex film of chitosan and gelatine, *Polymer international*, vol.48, p. 430
- 71 Remuñán Lopez C., Bodmeiner R., 1996, Effect of the formulation and process variables on the formation of chitosan/gelatin coacervates, *International J. of Pharmaceutics*, vol.135, p.63-72
- 72 Baruch L., Machluf M., 2006, Alginate–Chitosan Complex Coacervation for Cell Encapsulation: Effect on Mechanical Properties and on Long-Term Viability, *Biopolymers*, vol. 82, p. 570-579
- 73 Karim A.A., Bhat R., 2008, Gelatin alternatives for the food industry: recent developments, challenges and prospects, *Trends in food science and technology*, p. 644-656
- 74 Karim A.A., Bhat R., 2009, Fish gelatin: properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins, *Food hydrocolloids*, p. 563-574
- 75 Chene C., 2000, La gélatine, journal de l'ADRIANOR - Agro-jonction n°24, http://www.adrianor.com/adrianor/les%20dossiers%20techniques%20CEAI_fichiers/Les%20g%20E9latines%201.PDF, p. 1-8, consulté le 24 novembre 2009
- 76 GELITA, 2012, Gélatine, www.gelita.com, consulté le 02 mars 2012
- 77 Belgacem N., Gandini A., 2008, Monomers, polymers and composites from renewable sources, Elsevier Amsterdam, p. 495-501
- 78 London South Bank University, 2009, Carboxyméthylcellulose, <http://www1.lsbu.ac.uk/water/hycmc>, consulté le 05 janvier 2010
- 79 P&G, 2005, Informations sur la sécurité des ingrédients – carboxyméthylcellulose, http://www.scienceinthebox.com/fr_FR/glossary/carbomet_fr.html, consulté le 05 janvier 2010

4. Autres techniques d'encapsulation

4.1. Encapsulation par spray

Ce type d'encapsulation est basé sur le procédé de pulvérisation. On trouve souvent la dénomination nébulisation, pulvérisation, spray ou encore atomisation pour caractériser ce procédé. Il existe 2 méthodes d'encapsulation par spray, le spray-drying (ou nébulisation-séchage) et le spray-cooling (ou nébulisation-refroidissement).

4.1.1. Le spray-drying

Ce procédé permet de transformer une formulation liquide contenant la matière active en une poudre sèche. Le matériau cœur est tout d'abord dispersé ou émulsifié dans une solution concentrée en matériau carapace. Une fois la préparation effectuée, elle est pulvérisée, pour former un aérosol, dans une chambre de dessiccation (Figure 16). Les gouttelettes formées dans la chambre vont alors subir une rapide désolvatation, produisant des microparticules solides. En effet, quand la solution concentrée en matériau enrobant entre en contact avec le flux d'air chaud parcourant la chambre (entre 40 et 200 °C, à co ou contre-courant de la pulvérisation), le matériau carapace se solidifie autour du matériau cœur par évaporation de solvant. Les particules produites sont enfin récupérées dans un bac de récupération sous forme de poudre [80-82].

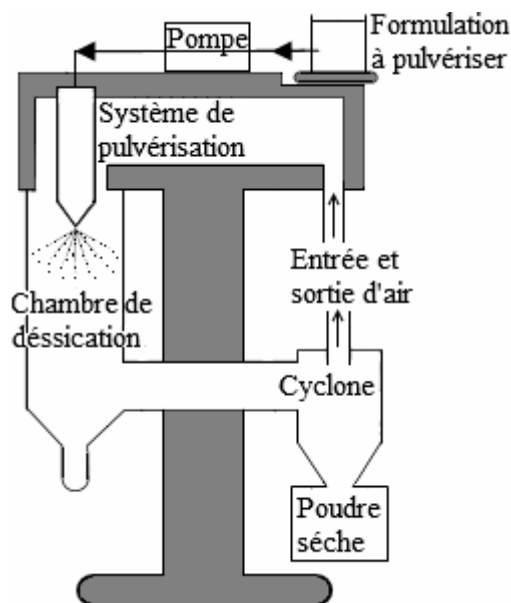


Figure 16 : Schéma d'un appareil de spray-drying

L'appareil utilisé est composé d'une colonne au sommet de laquelle la matière active est pulvérisée, comme illustré sur la Figure 16. La pulvérisation s'effectue par passage à travers une buse, ou par un système de disque rotatif [80 ; 83]. Les microparticules se forment dans la chambre. Le temps de résidence des gouttelettes dans la chambre est de moins de 30 secondes [81].

La taille des microparticules obtenue varie généralement entre 10 μm et 1000 μm [84]. Elle dépend principalement des paramètres de pulvérisation (pression d'atomisation, buse...) et de la formulation initiale. On obtient souvent des particules de type microsphère, le matériau cœur étant dispersé dans le matériau carapace. La principale limite de ce procédé est relative au fait que la matière active risque d'être localisée à la surface des particules et donc ne puisse pas être protégée. Ainsi, Le taux d'encapsulation en matière active varie généralement entre 20 et 40 % (en masse), mais il peut atteindre 60 % [81]. Le rendement de production est compris entre 80 % et 98 %, les pertes provenant essentiellement de l'adhésion des microparticules sur les parois de la chambre de dessiccation [80].

Le solvant le plus utilisé dans ce procédé est l'eau (non toxique, non inflammable), mais on peut aussi utiliser des solvants organiques. Cependant, cette technique est limitée par le nombre de matériaux carapaces disponibles : ce dernier doit être soluble dans le solvant à un degré acceptable. Dans le cas de l'eau, on utilise classiquement la gomme arabique, le chitosane [85], amidon modifié, ou encore certains dérivés de cellulose comme l'éthyle de cellulose [86]. Le matériau cœur est généralement non miscible dans l'eau [87 ; 88].

Ce procédé possède un coût relativement faible [87] car il est basé sur une technologie déjà bien établie et utilisée dans de nombreux secteurs industriels comme l'agroalimentaire (matériaux carapaces compatibles avec l'application alimentaire), le domaine pharmaceutique (médicaments) ou encore la cosmétique (parfum, huiles) [88-90].

4.1.2. Le spray-cooling

Le principe du spray-cooling, aussi appelé « spray-chilling », est proche de celui du spray-drying et nécessite le même type d'appareillage. La différence principale réside dans le fait qu'il utilise un gaz refroidissant (air froid, azote) dans la chambre pour solidifier la paroi de la capsule, plutôt que d'évaporer un solvant. La substance active est dissoute ou dispersée dans le matériau carapace à l'état fondu. Cette formulation est atomisée, à travers une buse, dans une chambre froide. Le matériau carapace, fondu, se solidifie alors par refroidissement. On récupère ainsi des particules solides, sous forme de poudre [81 ; 91]. La température de la chambre dépend du point de fusion de la carapace : si ce point est supérieur à 45 °C, on peut pulvériser à température ambiante, sinon on refroidit la chambre [81].

A l'aide de cette méthode, on obtient principalement des particules de type microsphère, avec des agglomérats de matière active enfermés dans une matrice carapace. Ces particules sont plutôt sphériques, parfois irrégulières et peuvent contenir une partie du

matériau cœur en surface des microparticules, non protégée du milieu extérieur. Cette technique est notamment utilisée pour encapsuler des sels organiques et inorganiques, ainsi que des enzymes ou des parfums. On peut utiliser comme matériau enrobant de nombreuses matières grasses (huiles ou cires), certains alcools, ou des acides gras [85]. Les capsules produites sont insolubles dans l'eau [81 ; 87].

C'est une des techniques de microencapsulation la moins cher, facile d'entretien et simple d'utilisation [87 ; 91]. Pour des raisons économiques, on privilégiera un polymère carapace solide à température ambiante, avec une température de fusion assez basse, pour éviter un chauffage excessif de la formulation initiale et un refroidissement trop important de la chambre.

4.2. Polymérisation *in situ* aminoplaste

Ce procédé d'encapsulation chimique est basé sur la formation *in situ* du matériau enrobant par polymérisation de monomères présents dans la phase continue. La polymérisation se passe à l'interface du matériau cœur, émulsifié ou dispersé en milieu aqueux. Elle est provoquée par la variation du pH du milieu [92]. Cette polymérisation produit un prépolymère de faible poids moléculaire qui va se développer au fur et à mesure de la réaction. Plus il grandit et plus il va se déposer à la surface du matériau cœur. La carapace est ensuite solidifiée par réticulation [82 ; 93 ; 94].

La nature de la carapace est généralement de type urée-formaldéhyde ou mélamine-formaldéhyde [95 ; 96]. Dans le cas de notre étude, la formation de la membrane est basée sur un brevet BASF concernant la synthèse aminoplaste : la carapace est une résine aminoplaste formée par réaction entre la mélamine et le formaldéhyde, comme illustré sur la Figure 17 :

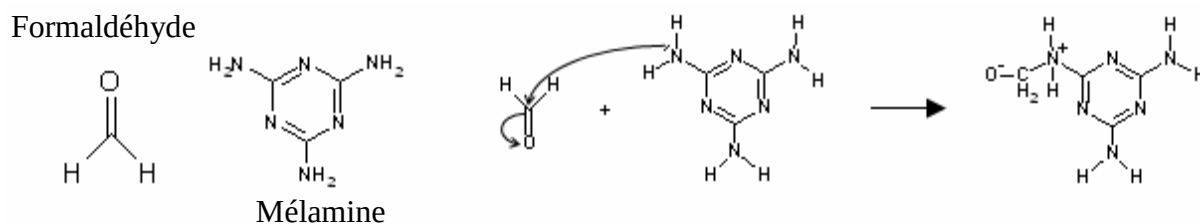


Figure 17 : Réaction mélamine - formaldéhyde

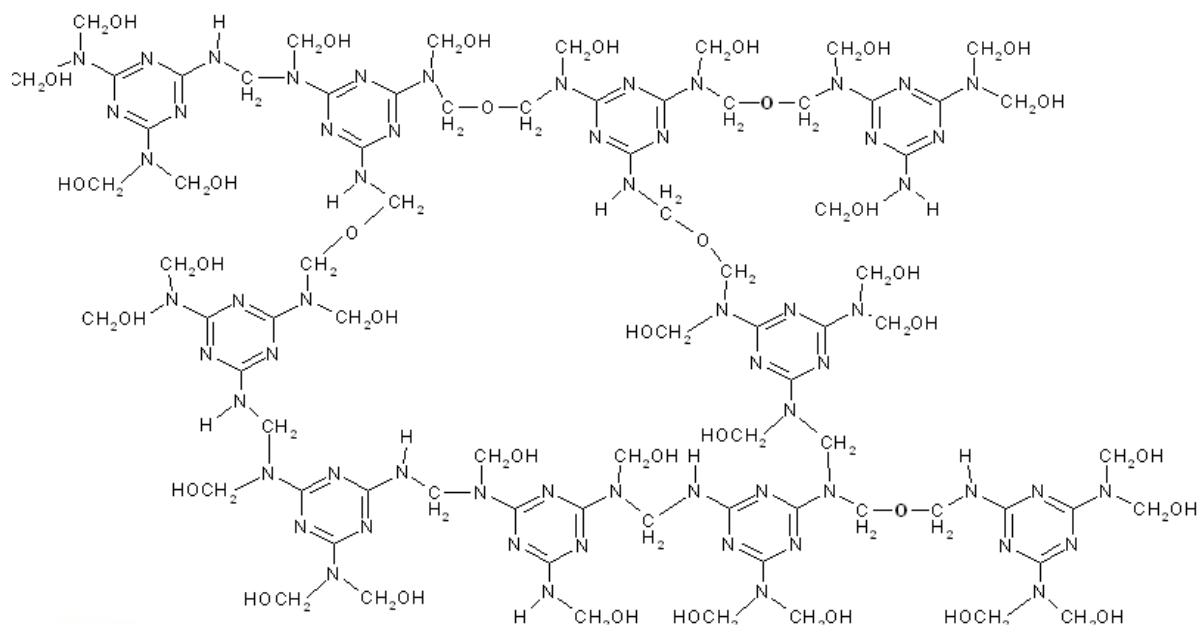


Figure 18 : Structure possible de résine aminoplaste

Le formaldéhyde est un agent de réticulation très réactif grâce à sa très faible longueur de chaîne. Il a une double fonctionnalité. La mélamine est une molécule symétrique pseudo aromatique, avec une fonctionnalité théorique de 6, mais en pratique, elle est inférieure, autour de 4, à cause de l'encombrement stérique qui est créé une fois qu'un hydrogène mobile de la fonction amine a réagit. La conformation de la mélamine permet la création d'un réseau tridimensionnel de forte densité.

La polymérisation se déroule classiquement de la façon suivante : On ajoute à pH 7 le matériau cœur dans la phase aqueuse contenant des prépolymères de mélamine-formaldéhyde. La réaction de formation de la carapace par polymérisation intervient lorsque la phase aqueuse est acidifiée, généralement à pH 4 - 5. Le système est ensuite chauffé pendant plusieurs heures entre 40 et 85 °C pour obtenir un polymère réticulé insoluble [81 ; 96]. La formation de la résine aminoplaste (Figure 18) peut provoquer une élimination d'eau ou de formaldéhyde. Ce formaldéhyde est neutralisé en fin de réaction par l'ajout de mélamine. La résine aminoplaste formée est blanche ou incolore et possède, grâce à son réseau tridimensionnel réticulé, une très bonne résistance à la température, à l'hydrolyse et aux produits chimiques. La résistance finale de la membrane dépend du pH et de la température de la réaction, ainsi que du ratio formaldéhyde/mélamine [92]. Ce ratio est généralement compris entre 2,3 et 5,5 [97]. Il peut cependant être nettement plus faible, entre 0,2 et 0,49 [98]. La résistance mécanique ainsi que la stabilité des microcapsules à base de mélamine sont généralement supérieures à celles à base d'urée [99]. Les microcapsules produites par polymérisation *in situ* sont plus rigides que des capsules produites par coacervation complexe, qui sont plus compressibles [100]. La polymérisation *in situ* aminoplaste permet d'obtenir des microcapsules mononucléaires de forme sphérique. La taille finale des capsules dépend principalement de la taille initiale du matériau à encapsuler.

4.3. Références

- 80 Richard J., Benoit J.P., 2000, Microencapsulation, Techniques de l'ingénieur, J2210, p. 11-18
- 81 Thies C., 2006, Microencapsulation, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 5th Edition, vol. 16, p. 447-448
- 82 Dixit S., Goel A., 2007, Microencapsulation in textile processing, an overview, Asian Textile Journal, p. 83-84
- 83 Kissel T., 2006, Microencapsulation techniques for parental depot systems and their application in the pharmaceutical industry, Drugs and the Pharmaceutical Sciences, 158, p. 99-120
- 84 Chulia D., Deleuil M., Pourcelot Y., 1994, Powder Technology and Pharmaceutical Processes, Handbook of Powder Technology, Elsevier, vol. 9
- 85 Jyothi N.V.N., Prasanna P.M., Prabha K.S., Ramaiah P.S., Srawan G.Y., Sakarkar S.N., 2010, Microencapsulation techniques - factors influencing encapsulation efficiency, Journal of Microencapsulation, vol. 27 (3), p. 190-191
- 86 Rogers T.L., Wallick D., 2012, *Reviewing* the use of ethylcellulose methylcellulose and hypromellose in microencapsulation. Part 1: materials used to formulate microcapsules, Drug Development and Industrial Pharmacy, vol. 38 (2), p. 129-157
- 87 Gouin S., 2004, Microencapsulation: Methods industrial appraisal of existing technologies and trends, Trends in Food Science & Technology, vol. 15, p. 330-347
- 88 Vehring R., 2007, Pharmaceutical particle engineering via spray drying, Pharmaceutical research, vol. 25 (5), p. 999-1021
- 89 Masters K., 1985, Spray-drying handbook. 4th ed, London: George Godwin
- 90 Gharsallaoui A., Roudaut G., Chambin O., Voille A., Saurel R., 2007, Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview, Food Res Int, 40, p. 1107-1121
- 91 King C.K., 1996, Fluidizing spray chilling system for producing encapsulated materials, United States Patent 5525367 Appl. 374986
- 92 Salaun F., Vroman I., 2008, Influence of core materials on thermal properties of melamine-formaldehyde microcapsules, European Polymer Journal, 44, p. 849-860
- 93 Benita S., 1996, Microencapsulation - methods and industrial applications, Drugs and the pharmaceutical sciences, vol. 73, p. 9-10
- 94 Boh B., Sumiga B., 2008, Microencapsulation technology and its applications in building construction materials, RMZ – Materials and Geoenvironment, vol. 55 (3), p. 329-344
- 95 Wang H., 2012, Microencapsulation of Styrene/epoxydiacrylate via *In Situ* polymerization of Melamine-formaldehyde, Advanced Materials Research, vol. 393-395, p. 1279-1282
- 96 Kage H., Kawahara H., Hamada N., Kotake T., 2002, Operating conditions and microcapsules generated by *in situ* polymerization, Advanced Powder Technol., vol. 13 (3), p. 265-285
- 97 Lee H.Y., Lee S.J., Cheong I.W., Kin J.H., 2002, Microencapsulation of fragrant oil via *in situ* polymerization: effects of pH and melamine-formaldehyde molar ratio, J. microencapsulation, vol. 19 (5), p. 559-569
- 98 Long Y., York D., Zhang Z., Preece J.A., 2009, Microcapsules with low content of formaldehyde: preparation and characterization, J. Mater. Chem., 19, p. 6882-6887
- 99 Yuan L., Liang G.Z., Xie J.Q., He S.B., 2007, Synthesis and characterization of microencapsulated dicyclopentadiene with melamine-formaldehyde resins, Colloid Polym Sci, 285, p. 781-791
- 100 Song J.K., Choi H.J., Chin I., 2007, Preparation and properties of electrophoretic microcapsules for electronic paper, Journal of Microencapsulation, vol. 24 (1), p. 11-19

5. Bains d'enduction et procédés de couchage

On appelle enduction, ou couchage, le procédé qui permet de déposer une couche en surface d'un substrat (papier, carton, film) pour modifier son état de surface et créer ainsi de nouvelles propriétés. La couche déposée est initialement formulée en milieu aqueux et se nomme bain d'enduction ou sauce de couchage. L'opération d'enduction est généralement suivie d'une opération de séchage pour évaporer l'eau [101]. Ce procédé est principalement utilisé dans le secteur de la papeterie pour le dépôt d'une couche pigmentaire à la surface d'un papier afin d'améliorer son imprimabilité. Une autre application connue est l'enduction d'une couche de capsules antidérapantes pour la fabrication du papier antidérapant.

Les principaux éléments d'un bain d'enduction sont :

- Les pigments (talc, kaolin ...) et/ou la matière active (microcapsules ...) permettant l'apport d'une nouvelle fonctionnalité.
- Liants et/ou co-liants, qui assurent la cohésion des particules à enduire entre elles et sur le support.
- Des additifs (tensioactif, anti-mousse, lubrifiant, biocide, épaississant, dispersant ...) utilisés pour une meilleure conduite du procédé et durabilité des équipements.

Le pH d'un bain d'enduction est légèrement basique, entre 7 et 10 [102], pour ne pas déstabiliser les liants.

5.1. Les tensioactifs

Un tensioactif, aussi appelé surfactant, est composé de deux parties ayant une polarité différente, l'une lipophile (aussi appelée hydrophobe), ayant une affinité avec les huiles (apolaire), l'autre hydrophile, ayant une affinité avec l'eau (polaire), comme illustré Figure 19. Ainsi, les tensioactifs sont dits amphiphiles.

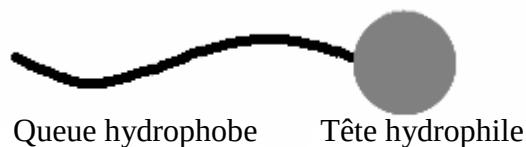


Figure 19 : Représentation schématique d'un tensioactif

Ce composé modifie la tension superficielle entre deux surfaces. En effet, grâce à sa structure, il va pouvoir se placer à l'interface de 2 liquides non miscibles (ou d'un solide en dispersion dans un liquide) et réduire l'énergie libre interfaciale, ayant pour conséquence la stabilisation de l'émulsion. Sa structure lui confère une affinité particulière pour les interfaces de type huile/eau.

L'utilisation des tensioactifs comporte plusieurs avantages :

- Ils baissent la tension interfaciale et favorise le fractionnement des particules.
- Ils stabilisent les particules à encapsuler.
- Ils évitent la floculation.

Il en existe différents types, pouvant être différenciés par la nature de la partie hydrophile :

- Les tensioactifs anioniques : la partie hydrophile est chargée négativement.
- Les tensioactifs cationiques : la partie hydrophile est chargée positivement.
- Les tensioactifs amphotères : la partie hydrophile comporte une charge positive et une charge négative, la charge globale est nulle.
- Les tensioactifs non ioniques : la molécule ne comporte aucune charge nette.

Le Tableau 8 présente un classement de certains tensioactifs, selon leur ionicité :

Tensioactif anionique			
Nom	Formule brute	Poids moléculaire (g/mol)	Concentration micellaire critique (mol/l)
Octadécyl sulfonate de sodium (SOS)	$C_{18}H_{37}SO_3Na$	356,54	$7,5 \cdot 10^{-4}$
Dodécyl sulfonate de sodium (SDS)	$C_{12}H_{25}SO_3Na$	288,38	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Stéarate de sodium	$C_{18}H_{35}NaO_2$	306,47	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Tensioactif cationique			
Bromure d'octadécyle triméthyle ammonium (OTAB)	$C_{21}H_{46}BrN$	392,52	$3 \cdot 10^{-4}$
Tensioactif non ionique			
120 POE/POP	$-(CH_2-CH_2-O)-(CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{CH}}-O)-$	6023	$1,0 \cdot 10^{-5}$
40 POE/POP		2167	$1,0 \cdot 10^{-5}$

Tableau 8 : Tensioactifs classés selon leur ionicité [103]

Les tensioactifs sont caractérisés par 2 grandeurs principales [104] :

- La concentration micellaire critique (CMC) : lorsque la concentration du tensioactif en solution est telle que toutes les interfaces se trouvent saturées, les molécules de tensioactif se rassemblent en petits agglomérats, leur partie hydrophile se tournant vers l'extérieur et leur partie hydrophobe vers l'intérieur. Ces agglomérats sont appelés micelles et la concentration à laquelle ils se forment est la concentration micellaire critique.
- La balance hydrophile-lipophile (HLB) : ce système consiste à attribuer à chaque tensioactif une valeur représentant la balance entre son caractère hydrophile et lipophile. Une valeur de 0 correspond à un produit totalement hydrophobe et 20 correspond à un produit totalement hydrophile. En fonction de sa valeur HLB, un tensioactif va avoir une application préférentielle, comme le montre le Tableau 9 :

HLB	Application
3-6	Emulsion eau/huile
7-9	Agent de mouillage
8-18	Emulsion huile/eau
13-15	Détergent
15-18	Solubilisant

Tableau 9 : Application du tensioactif selon la valeur HLB [105]

On peut calculer la balance hydrophile-lipophile à l'aide de la théorie de Davis, qui se base sur la formule chimique du tensioactif et utilise le critère empirique suivant :

$$\text{HLB} = 7 + (\text{valeur caractérisant les groupements hydrophiles}) - (\text{valeur caractérisant les groupements lipophiles})$$

Équation 1: Théorie de Davis - HLB

Les valeurs caractérisant certains groupements de tensioactifs sont représentées dans le Tableau 10 :

Groupe	Lipophile			Hydrophile						
	-CH- ; -CH ₂ - CH ₃ -	-CH ₂ -CH ₂ - O-	-CH ₂ -CH ₂ - CH ₂ -O-	- SO ₄ Na ⁺	-COO ⁻ H ⁺	-COO ⁻ Na ⁺	N (amine tertiaire)	Ester cyclique	- COOH	-O-
Nombre	0,475	0,33	0,15	38,7	21,2	19,1	9,4	6,8	2,1	1,3

Tableau 10 : Valeurs de certains groupements permettant de calculer la grandeur HLB [103]

5.2. Les liants

Les liants, indispensables dans la formulation d'un bain d'enduction, ont pour objectif de maintenir la cohésion entre les particules elles même et entre les particules et le support d'enduction [106]. La quantité de liant ajouté au bain d'enduction s'exprime en part. La base d'un bain d'enduction est de 100 parts, en masse sèche, de particules à enduire (charge, microcapsules ...). La quantité de liant s'exprime par rapport à ces 100 parts de matière de base et est généralement comprise entre 10 et 25 parts. Il existe 2 types de liants : les liants naturels (amidon, carboxyméthylcellulose ...) et les liants synthétiques (latex, alcool polyvinylique (PVA) ...).

Un liant efficace doit posséder les propriétés suivantes [107] :

- Bon pouvoir adhésif.
- Facilité d'utilisation dans l'eau.
- Bonnes propriétés mécaniques et éventuellement optiques.
- Résistance à la température, aux UV, aux bactéries.

Et enfin il doit être compatible chimiquement avec les autres éléments du bain d'enduction. Les principaux liants utilisés dans la formulation d'un bain d'enduction sont l'amidon et le latex.

5.2.1. L'amidon

L'amidon est un polymère naturel d'origine végétale. Il est composé d'un mélange de 2 polysaccharides : l'amylose (D-glucose avec liaisons $\alpha(1-4)$, polymère linéaire) à hauteur de 0 et 30 % et l'amylopectine (D-glucose avec liaisons $\alpha(1-4)$ et $\alpha(1-3)$, polymère ramifié) entre 70 et 100 %. La formule de ces 2 polysaccharides est reportée dans la Figure 20. Il est issu de ressources renouvelables telles que la pomme de terre, le maïs, le blé ou encore le riz. Son prix est estimé entre 2 et 4 euros/kg (2005). Grâce à son faible prix et son origine naturelle, il est très utilisé dans le secteur de la papeterie. L'amidon se trouve principalement sous forme de granules possédant des propriétés thermoplastiques [108].

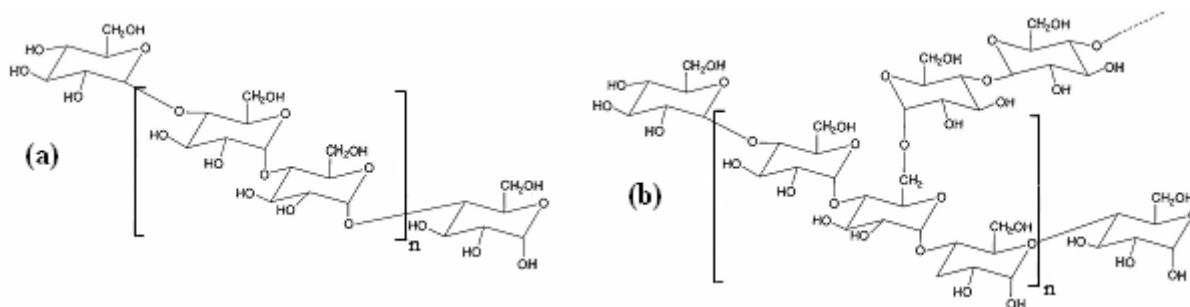


Figure 20 : Formule (a) de l'amylose et (b) de l'amylopectine

L'amidon possède des groupements hydroxyles permettant la formation de liaisons hydrogènes inter et intra - moléculaires, ainsi qu'un caractère hydrophile, lui conférant son pouvoir liant.

L'amidon doit être cuit avant utilisation. En effet, l'amidon se prépare en suspension dans l'eau, à hauteur de 25 % de matière sèche. Il faut ensuite faire éclater les granules, par augmentation de la température, pour libérer les chaînes macromoléculaires et obtenir le pouvoir liant de l'amidon. La température à atteindre se situe autour de 90 - 95 °C. Cette température doit être supérieure à la température dite de gélatinisation de l'amidon (entre 60 et 85 °C, suivant le type d'amidon), température à laquelle les grains d'amidon présentent un gonflement maximum par absorption d'eau (la viscosité de la suspension d'amidon est alors maximale) [108]. L'utilisation de l'amidon dans les bains d'enduction s'effectue en milieu neutre ou légèrement basique.

5.2.2. Les latex

Les latex sont des polymères synthétiques en émulsion aqueuse. Leur taux de matière sèche est de l'ordre de 50 %. Il existe 3 familles de latex [106 ; 109] :

- Polyacétate de vinyle (PVAc - homopolymères ou copolymères)
- Acrylique (acrylique ou styrène-acrylique)
- Styrène-Butadiène (S/B ou SBR, copolymères Styrène-Butadiène).

Les latex se présentent sous forme de particules sphériques, composées de molécules à longues chaînes, en pelote. Leur diamètre moyen est généralement de 0,1 à 0,2 μm [102]. Ils ont des propriétés filmogènes et forment un film par coalescence des particules lors du séchage (évaporation d'eau).

Le latex SBR :

Le latex SBR (de l'anglais Styrene Butadiene Rubber) est le liant le plus utilisé en industrie. C'est un copolymère du styrène et du butadiène, comme illustré Figure 21, chaque monomère apportant ses propriétés. En effet, le styrène apporte de la rigidité et du brillant et le butadiène contribue au pouvoir liant et à la souplesse. Le styrène possède une température de transition vitreuse de 100 à 105 °C alors que celle du butadiène se situe autour de -100 °C. Ainsi, le rapport styrène/butadiène détermine la Tg des latex SBR [106 ; 109]. Les latex sont généralement anioniques, car stabilisés par un tensioactif anionique. Leur pH peut varier de 4,5 à 9,0.

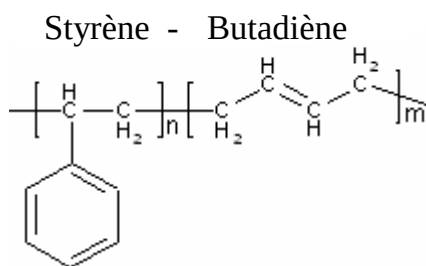


Figure 21 : Formule du latex SBR

Les latex SBR ont l'avantage d'être faciles d'utilisation. Ils ont un pouvoir liant élevé, comparé à d'autres liants comme la carboxyméthylcellulose ou l'alcool polyvinylique et une bonne résistance à l'état humide. En revanche, ils ont une faible rétention d'eau et une tendance à mousser.

En complément d'un liant principal (latex SBR ou amidon), il est possible d'ajouter un deuxième liant, en moindre proportion, appelé co-liant. Ce co-liant, possédant généralement un pouvoir liant un peu moins important, viendra apporter une nouvelle propriété au bain d'enduction. On pourra utiliser par exemple la carboxyméthylcellulose (pouvoir épaississant, très bonne rétention d'eau), ou encore l'alcool polyvinylique (bonne résistance mécanique, propriétés filmogènes).

5.3. Procédés de couchage classiques

Les éléments du bain d'enduction sont ajoutés individuellement dans un mélangeur rempli d'eau, en commençant par la matière active, avec éventuellement le dispersant ou le tensioactif, puis le liant et enfin les additifs. Ces opérations se font dans une unité souvent appelée « cuisine ». Enfin, le mélange est envoyé vers la 'coucheuse'. L'enduction se fait en 3 étapes : le dépôt sur le support, le dosage et enfin le séchage [101].

5.3.1. Dépôt du bain d'enduction

Le système le plus utilisé pour déposer le bain sur le support est le rouleau applicateur. Ce rouleau, en contact direct avec la surface du support à enduire, barbote dans un bac d'alimentation en bain d'enduction. Il permet ainsi un apport continu du bain, en excès, directement sur la face du support à enduire. La Figure 22 illustre ce procédé. Les paramètres importants de ce procédé sont la vitesse du rouleau et sa distance avec le rouleau de contre pression (revêtement de faible dureté, pour favoriser un dépôt le plus régulier possible).

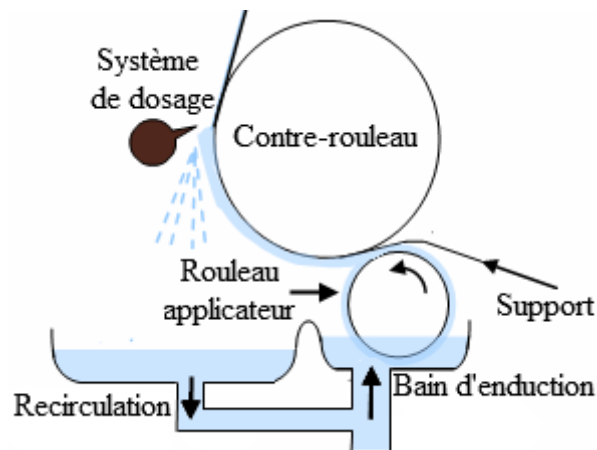


Figure 22 : Schéma d'un système d'enduction avec rouleau applicateur

Il existe d'autres systèmes basés sur l'injection par buse, tel que le short-dwell (injection sous pression tangentielle au support, très près du système de dosage).

5.3.2. Dosage du bain d'enduction

Le bain étant déposé en excès pour éviter d'éventuels manques de matière, il faut donc enlever l'excédent. Il existe 3 principaux systèmes de dosage : à lame, à crayon et à lame d'air [110].

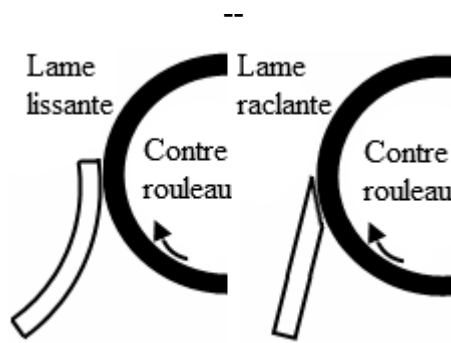


Figure 23 : Lame lissante et raclante

Le système à lame « classique » est le système le plus utilisé en industrie. La lame de couchage, aussi appelée lame traînante, dose l'excès de matière par application d'une pression plus ou moins forte de la lame sur le support. Ces lames sont soit en acier trempé, soit en céramique. Il existe 2 conformations différentes, comme schématisé sur la Figure 23 :

- La lame raclante : l'extrémité de la lame sert de surface de contact entre la lame et l'enduction. Elle est biseautée, en fonction de son angle de montage, cette configuration permet de déposer de petites couches (5 à 13 g/m²).
- La lame lissante : lame non biseautée, dont l'une des faces est en contact avec l'enduction. On peut alors réaliser des dépôts plus importants (10 à 25 g/m²).

Avec la technique du crayon, la lame est remplacée par un petit cylindre rotatif, de très faible diamètre, tournant à vitesse faible dans le sens opposé à celui de la machine. Le diamètre et la vitesse de rotation du cylindre, ainsi que la pression de ce dernier, généralement faible, permettent de réguler l'épaisseur de dépôt.

Dans le système à lame d'air, le dosage est assuré par un système d'air sous pression, comme illustré sur la Figure 24. C'est un système de dosage sans contact. De ce fait, la viscosité du bain d'enduction doit être moins importante. L'épaisseur de dépôt obtenue est souvent plus régulière [110].

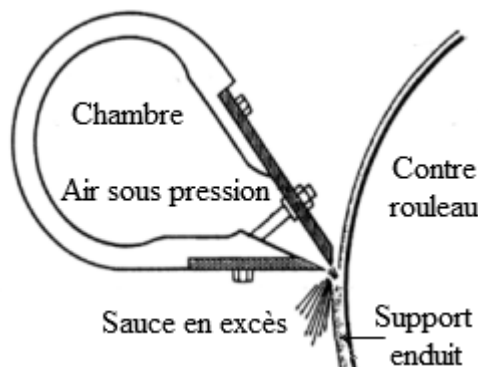


Figure 24 : Système de couchage à lame d'air [111]

Les principales caractéristiques liées aux systèmes de dosage sont représentées dans le Tableau 11 :

Procédé de dosage	Vitesse (m/min)	Matière sèche sauce (%)	Viscosité (mPa.s)	Grammage déposé (g/m²)
Lame raclante	1500	50 - 70	500 - 3000	5 - 13
Lame lissante	1500	50 - 70	500 - 2000	10 - 25
Lame d'air	200 - 600	40	50 - 150	8 - 30

Tableau 11 : Principales caractéristiques des systèmes de dosage et des sauces associées

Durant les différentes étapes de fabrication puis de dosage, le bain d'enduction est soumis à différents taux de cisaillement, reportés dans le Tableau 12 :

Etape	Taux de cisaillement (s⁻¹)
Pompage	1 à 100
Mélange	50 à 1000
Dépôt sur support	10 ³ à 10 ⁵
Dosage à lame d'air	10 ⁴ à 10 ⁵
Dosage à lame acier	5.10 ⁵ à 5.10 ⁶

Tableau 12 : Gammes des taux de cisaillement subis par le bain d'enduction [112]

Pendant les étapes de formulation, les bains sont soumis à des taux de cisaillement relativement faibles, mais durant des temps assez longs. En revanche, durant les étapes de dosage, ils subissent des taux de cisaillement très élevés (Tableau 12), mais pendant quelques microsecondes seulement [112].

5.3.3. Séchage

Après l'enduction, le séchage de la couche déposée est nécessaire, pour éliminer l'eau et assurer la cohésion finale de la couche. Il existe 3 techniques de séchage : le rayonnement IR, la convection et enfin la conduction. Dans un premier temps, le papier enduit passe devant des sècheurs infrarouges qui permettent d'éliminer la quasi-totalité de l'eau de la couche. Ensuite, le support passe dans des tunnels de séchage où de l'air chaud est pulsé pour éliminer le reste d'eau. Eventuellement, le papier couché peut passer sur des cylindres chauffés (généralement à la vapeur d'eau) pour terminer le séchage [113]. Enfin, le papier couché sec est enroulé en fin de machine sous forme de bobine.

5.4. Enduction par procédé d'impression

5.4.1. La flexographie

Le procédé d'impression flexographique est le procédé principal utilisé dans l'impression d'emballages et d'étiquettes autoadhésives, grâce à sa grande flexibilité et les faibles pressions exercées sur le support au cours de l'impression. Ce procédé a l'avantage de pouvoir utiliser des encres à base d'eau, plus écologiques, avec de faibles viscosités. Il fonctionne de la façon suivante :

Une chambre à racles contenant l'encre alimente en excès un cylindre alvéolé, appelé anilox. Le rôle de ce cylindre micro-gravé est de transférer un film d'encre uniforme, grâce à ces petites alvéoles et un système de racles pour enlever l'excès d'encre. Cette encre est ensuite déposée sur un cliché photopolymère (par simple contact), sur lequel les motifs à imprimer sont en reliefs de façon à ce que l'encre se dépose sur leurs sommets. Le support à imprimer entre ensuite en contact avec le cliché recouvert d'encre. Le transfert d'encre s'effectue par contact, à faible pression, grâce à un cylindre de contre pression [114-116]. Ce procédé est schématisé sur la Figure 25 :

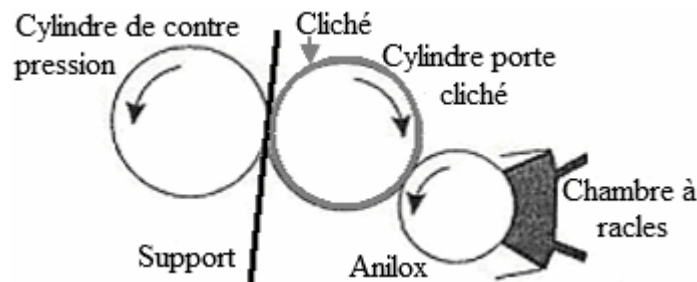


Figure 25 : Procédé d'impression flexographique [117]

La quantité d'encre transférée à la surface du cliché peut être modulée par le choix de la taille des alvéoles de l'anilox. Le volume théorique, en cm^3/m^2 , caractérise le volume d'encre en cm^3 contenu dans les alvéoles d'un rouleau de 1 m^2 de surface développée. Ainsi, il est possible de sélectionner des anilox de volumes théoriques allant de $3 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ pour des impressions de motifs fins, jusqu'à des volumes supérieurs à $20 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ pour l'impression d'aplats (enduction).

Le cliché est un matériau polymère souple, de nature compressible. Il est, dans certains cas, fixé au rouleau porte cliché par une mousse adhésive double face, très compressible.

Pression exercée sur le support au cours de l'impression

Parmi les procédés d'impression avec contact, la flexographie est celui qui exerce les plus faibles pressions (il est capable d'imprimer du carton ondulé sans casser les cannelures). Ainsi, ce dernier peut être adapté pour l'enduction de particules sensibles à la pression, sans les rompre. La pression est un élément majeur du procédé car elle influe sur la qualité

d'impression. En effet, une pression trop faible peut conduire à un transfert d'encre incomplet à cause d'une surface de contact insuffisante entre le cliché et le support. Une pression trop élevée peut entraîner une déformation des motifs du cliché et donc une mauvaise reproduction de l'impression souhaitée (élargissement du point de trame) [118]. Dans le cas de l'impression du carton ondulé, une surpression conduira à la déformation de ce support et donc à une impression non uniforme de ce dernier [119]. Très peu d'études ont été réalisées pour quantifier la pression exercée au cours du transfert d'encre :

La pression a été mesurée pour l'impression d'un carton ondulé (528 g/m², 297 µm d'épaisseur), sur une presse flexographique de laboratoire (Presse F1, de chez IGT Testing Systems), avec des paramètres d'impression spécifiques (vitesse d'impression de 0,6 m/s et force d'impression de 50 N). Les pressions exercées au cours de l'impression sont assez faibles, elles se situent autour de 0,1 MPa et peuvent atteindre 0,4 MPa [120]. Elles ont été mesurées avec un capteur de pression (TEKSCAN) placé entre le cliché d'impression et le support.

Concernant l'impression d'un carton plat (177 g/m², 263 µm d'épaisseur) dans une presse à rouleau central (tous les groupes d'impression flexographique sont répartis autour d'un rouleau central de contre pression pouvant atteindre 3 m de diamètre), pour une gamme de vitesses moyenne (50 à 150 m/min), les pressions varient de 1 à 2,3 MPa, suivant le cliché et les paramètres d'impression utilisés. Ces mesures ont été obtenues grâce à un capteur de force (« flexiforce ») [121].

Enfin, dans le cas d'une presse d'impression flexographique, en ligne, de chez GALLUS STANDFORD, les pressions d'impression optimales se situent entre 0,8 à 1,2 MPa. Cette étude est basée sur une estimation théorique des pressions à l'aide d'un modèle mathématique et sur des mesures pratiques où la pression est évaluée par densité optique de l'encre transférée sur le support d'impression, sans plus de précisions [122].

Le procédé flexographique met en jeu des pressions exercées durant l'impression relativement modestes, inférieures à 2,5 MPa. Ces pressions ont tendances à varier selon le type de la presse utilisée, le substrat à imprimer et certains paramètres (type de cliché ...).

5.4.2. La sérigraphie

Le procédé d'impression sérigraphique est une technique d'imprimerie basée sur le transfert d'une encre à travers un écran. Ce dernier est constitué d'un tissu de fils synthétiques ou métalliques (maillage), tendu sur un cadre. Certains pores du tissu, les zones non imprimantes, sont bouchées par un photopolymère pour empêcher le transfert de l'encre. Cet écran est appliqué contre le support d'impression. L'encre, d'une viscosité bien supérieure à celle destinée au procédé flexographique, est déposée sur l'écran. Une racle vient transférer l'encre à travers les mailles pour former une image sur le support. La Figure 26 illustre le principe de fonctionnement du procédé :

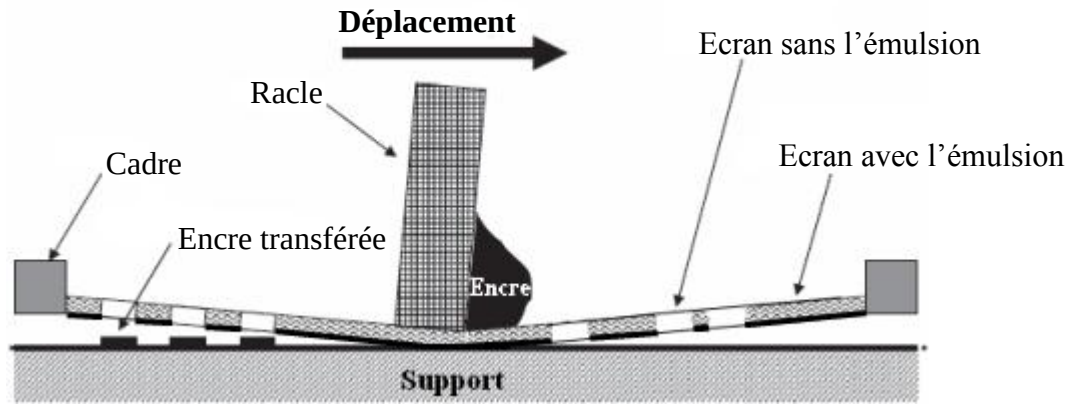


Figure 26 : Procédé d'impression sérigraphique [123]

L'écran est fabriqué de la façon suivante : le maillage est d'abord enduit avec une émulsion photosensible. Cette émulsion durcit lorsqu'elle est exposée à un rayonnement UV. Un film correspondant au motif d'impression est positionné sur l'écran, pour permettre de bloquer les rayons UV au niveau des zones d'impression. L'émulsion exposée aux UV durcit et bouche le tissu afin d'empêcher le transfert d'encre [124]. En revanche, l'émulsion protégée des rayons UV par le film ne durcit pas et est éliminée lors du nettoyage de l'écran (à l'eau, avec une brosse).

Il existe de nombreux paramètres permettant de jouer sur la qualité du transfert : l'écran (diamètre du fils du tissu, ouverture de maille, épaisseur d'émulsion, tension ...), la racle (nature et dureté, forme, pression ...), ou encore l'encre (viscosité, comportement rhéologique ...) [125].

Contrairement à d'autres techniques d'impression, la sérigraphie possède une très large gamme de supports d'impression : en plus du papier ou du carton, des supports tels que le verre, le textile ou encore le plastique sont couramment utilisés [124]. Une couche d'encre de plus de 12 μm est couramment imprimée en sérigraphie [126].

5.5. Références

- 101 Lehtinen E., 2000, Introduction to pigment coating of paper, Pigment coating and surface sizing of paper. Paper making science and technology, vol. 11, Lehtinen E., Ed., Helsinki: Finnish Paper Engineers Association and TAPPI, p. 14-25
- 102 Kouris M., Kocurek MJ., 1997. La transformation du papier. Couchage et finissage, Cégep de Trois-Rivières CCDMD, p. 60-89
- 103 Truffi B., 2000, Elaboration de nouveaux papiers thermiques, Thèse de l'INPG, p. 167
- 104 Esumi K., Ueno M., 2003, Structure-performance relationships in surfactants, Surfactant Science Series, vol.112
- 105 Empereur J., 2006, Conception de nouveaux papiers autoadhésifs, Thèse de l'INPG, p. 65-66
- 106 Baquet G., 1996, La physico-chimie des bains de couchage, Revue ATIP, vol. 50 (4), p. 118-125
- 107 Lehtinen E., 2000, Coating binders – general, Pigment coating and surface sizing of paper. Paper making science and technology, vol. 11, Lehtinen E., Ed., Helsinki: Finnish Paper Engineers Association and TAPPI, p. 189-194

- 108 Bruun S.E., 2000, Starch, Pigment coating and surface sizing of paper. Paper making science and technology, vol. 11, Lehtinen E., Ed., Helsinki: Finnish Paper Engineers Association and TAPPI, p. 241-246
- 109 Di L., 2000, Latex, Pigment coating and surface sizing of paper. Paper making science and technology, vol. 11, Lehtinen E., Ed., Helsinki: Finnish Paper Engineers Association and TAPPI, p. 197-218
- 110 Linnonmaa J., Trefz M., 2000, Pigment coating techniques, Pigment coating and surface sizing of paper. Paper making science and technology, vol. 11, Lehtinen E., Ed., Helsinki: Finnish Paper Engineers Association and TAPPI, p. 415-483
- 111 Booth G.L., 1999, The coating machine, Pulp and paper manufacture - coating - converting and specialty processes, vol. 8, Kouris M., Ed., Atlanta : TAPPI, p. 80
- 112 Roper J., 2000, Rheology of pigment slurries and coating formulation, Pigment coating and surface sizing of paper. Paper making science and technology, vol. 11, Lehtinen E., Ed., Helsinki: Finnish Paper Engineers Association and TAPPI, p. 658
- 113 Heikkilä P., Rajala P., 2000, Drying of paper coatings and drying equipment, Pigment coating and surface sizing of paper. Paper making science and technology, vol. 11, Lehtinen E., Ed., Helsinki: Finnish Paper Engineers Association and TAPPI, p. 543-564
- 114 Lasday S.B., 1972, Handbook for graphic communications letterpress - screen printing - electrostatic - gravure - flexography, Graphic Arts Technical Foundation. Pittsburgh, p. 88-114
- 115 Mulvihill D.C., 1985, Flexography primer, Graphic Arts Technical Foundation. Pittsburgh
- 116 Schwaiger E., Kandelbauer A., Teischinger A., 2009, Practicalities and limitations of measuring techniques for paper properties that affect flexographic printability – a review, Nordic pulp & paper, vol. 24 (3), p. 351-362
- 117 Rousset E., 2006, <http://cerig.efpg.inpg.fr/tutoriel/flexographie/page02.htm>, consulté le 12 avril 2011
- 118 Bould D.C., Claypole T.C., Bohan M.F.J., 2004, An investigation into plate deformation in flexographic printing, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part B: Journal of Engineering Manufacture, p. 1499-1511
- 119 Holmvald M., Uesaka T., 2008, Print Uniformity of Corrugated Board in Flexo Printing: Effects of Corrugated Board and Halftone Dot Deformations, Packag. Technol. Sci. , 21, p. 385-394
- 120 Hallberg E., Lestelius M., Rättö P., Thuvander F., Glasenapp A.O., 2004, Evaluation of Pressure Variations Generated during Flexographic Post-Print of Corrugated Board and Effects of Mechanical Properties of Printing Forms on Printed Banding, 56th annual TAGA technical conference proceedings, USA pennsylvania, p. 114-126
- 121 Johnson J., Rättö P., Leselius M., 2004, Measuring the dynamic pressure in flexographic central impression printing press, Nordic pulp and paper research journal, vol. 19 (1), p. 84-88
- 122 Mirle S.K., Zettlemoyer A.C., 1988, Viscoelasticity of polymer plates and ink hydrodynamics in modelling flexographic printing, Math. Comput. Modelling, 11, p. 1162-1165
- 123 Krebs F.C., 2009, Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques, Solar Energy Materials & Solar Cells, 93, p. 394-412
- 124 Pras O., 2011, Utilisation de cellulose pour l'élaboration de matériaux photoluminescents ou conducteurs, Thèse de Grenoble-INP, p. 56-58
- 125 Owczarek J.A., Howland F.L., 1990, Study of the Off-Contact Screen Printing Process- Part I: Mode of the Printing Process and Some Results Derived From Experiments, IEEE transactions on components, hybrids, and manufacturing technology, vol. 13 (2), p. 358-359
- 126 Kipphan H., 2001, Handbook of Print Media: Technologies and Manufacturing Processes, Har/Cdr. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co.

Partie II : Matériels et Méthodes

Sommaire

1. Liste des produits utilisés	61
1.1. Stabilité des adhésifs vis à vis des conditions expérimentales de microencapsulation	61
1.2. Coacervation complexe gélatine / carboxyméthylcellulose	61
1.3. Modification de l'adhésif en vue d'une encapsulation par polymérisation aminoplaste.....	61
1.4. Bain d'enduction et procédés de couchage	62
2. Matériel d'analyse – Adhésifs et microcapsules	63
2.1. Granulométrie laser	63
2.2. Spectroscopie infrarouge	64
2.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	65
2.4. Rhéomètre	65
2.5. Microscopie optique et électronique à balayage	66
2.6. Zétamétrie.....	66
2.7. Test de Pelage.....	67
3. Matériel de formulation et de couchage	68
3.1. Dispermat	68
3.2. Filmographe	68
3.3. Endupap.....	69
3.4. Flexiproof	70
3.5. F1.....	71
3.6. Flexiane	71
3.7. Horizon 03i.....	72

4. Autres Matériels d'analyse	73
4.1. InfiniteFocus.....	73
4.2. Presse EXPLOR	73
4.3. Film sensible à la pression	74
5. Protocoles expérimentaux.....	75
5.1. Stabilité des adhésifs vis à vis des conditions expérimentales de microencapsulation	75
5.2. Coacervation complexe gélatine / carboxyméthylcellulose	76
5.2.1. Détermination du pI de la gélatine.	76
5.2.2. Coacervation complexe gélatine / carboxyméthylcellulose	76
5.3. Encapsulation par polymérisation <i>in situ</i> aminoplaste	79
5.3.1. Modification de l'adhésif	79
5.3.2. Encapsulation aminoplaste	80
5.4. Formulation des bains d'enduction	82
5.5. Mesure d'adhésion par pelage	82
5.6. Compression.....	84
5.6.1. Compression des microcapsules.....	84
5.6.2. Compression des clichés et de la mousse	85
5.7. Pressions exercées lors de la fabrication d'une étiquette	85
5.7.1. Pression exercée au cours de l'impression	85
5.7.2. Profil de pression.....	86
5.7.3. Pression exercée au cours de l'enroulage	87
6. Références.....	88

Index des figures

Figure 27 : Granulomètre 1190L, CILAS	63
Figure 28 : Rhéomètre Physica MCR 301	66
Figure 29 : Zetasizer 2000.....	67
Figure 30 : Peel tester Thwing Albert compagnie.....	67
Figure 31 : Dispermat CV	68
Figure 32 : Filmographe [1]	69
Figure 33 : Endupap	69
Figure 34 : Flexiproof	70
Figure 35 : F1 [2]	71
Figure 36 : Flexiane [3].....	71
Figure 37 : Horizon 03i	72
Figure 38 : Schéma de la presse EXPLOR [4].....	73
Figure 39 : Film Prescale [5].....	74
Figure 40 : Coacervation complexe de la gélatine et de la CMC.....	78
Figure 41 : Polymérisation <i>in situ</i> aminoplaste [10]	81
Figure 42 : Calandre du laboratoire LGP2 (KERSTEN)	83
Figure 43 : Schéma d'un test de pelage à 180°	83
Figure 44 : Dispositif de compression des microcapsules	84
Figure 45 : Empreinte Prescale obtenue après une mesure de pression au cours de l'impression.....	86
Figure 46 : Conversion d'une empreinte en profil de pression, avec ImageJ	86
Figure 47 : Principe de mesure de la pression exercée au cours de l'enroulage	87

Index des tableaux

Tableau 13 : Gamme de pression des films Prescale [5].....	74
--	----

Introduction

Dans cette partie, nous allons détailler les matériels et les méthodes qui ont été nécessaires à la réalisation de ce projet.

Dans un premier temps, les produits utilisés dans les différentes étapes de l'étude seront listés, en commençant par les produits ayant permis de caractériser la stabilité des adhésifs vis-à-vis des variations des conditions expérimentales de microencapsulation. On précisera ensuite les produits utilisés pour modifier l'adhésif sélectionné, en vue d'une encapsulation par polymérisation *in situ* aminoplaste. Les produits utilisés pour l'encapsulation par coacervation seront également énoncés. Enfin, les produits nécessaires aux essais d'enduction et pour la préparation des essais industriels seront détaillés.

Ensuite, les appareils d'analyse seront présentés : dans un premier temps le matériel ayant permis de caractériser les adhésifs et les microcapsules, puis les appareils nécessaires à la formulation de bain d'enduction et aux procédés de couchage. Enfin les autres appareils, utilisés pour caractériser les enductions et préparer les essais industriels, seront discutés.

Pour finir, tous les protocoles expérimentaux utilisés dans le projet, depuis la sélection des adhésifs jusqu'à l'enduction des microcapsules, en passant par les essais d'encapsulation, seront détaillés.

1. Liste des produits utilisés

1.1. Stabilité des adhésifs vis à vis des conditions expérimentales de microencapsulation

- PSA 1 : Adhésif acrylique aqueux E2058 (SEALOCK)
- PSA 2 : Adhésif acrylique aqueux E2803BE (SEALOCK)
- PSA 3 : Adhésif acrylique aqueux E2043AE (SEALOCK)
- Soude (SIGMA)
- Acide Sulfurique (CHIMIE-PLUS)
- Chlorure de sodium (SIGMA)
- Acétone (CHIMIE-PLUS)
- Ethanol (CHIMIE-PLUS)
- Acétate d'éthyle (CHIMIE-PLUS)

1.2. Coacervation complexe gélatine / carboxyméthylcellulose

- PSA 3 : Adhésif acrylique aqueux E2043AE (SEALOCK)
- Gélatine (type B, masse moléculaire moyenne) (SIGMA)
- Gélatine (type B, masse moléculaire faible) (SIGMA)
- Carboxyméthylcellulose (viscosité faible) (SIGMA)
- Acide acétique (SIGMA)
- Soude (SIGMA)
- Glyoxal (à 40 % en solution aqueuse) (FLUKA)
- Glutaraldéhyde (à 50 % en solution aqueuse) (FLUKA)

1.3. Modification de l'adhésif en vue d'une encapsulation par polymérisation aminoplaste

- PSA 3 : Adhésif acrylique aqueux E2043AE (SEALOCK)
- Acide acétique (SIGMA)
- Soude (SIGMA)
- Lupasol FG (Polyéthylèneimine - Mw 800) (BASF)
- Lupasol G20 (Polyéthylèneimine - Mw 1300) (BASF)
- Lupasol G35 (Polyéthylèneimine - Mw 2000) (BASF)
- Catalyst SK (Polyéthylèneimine - Mw 2 000 000) (BASF)
- Triquat Force (Polyammonium quaternaire, de faible viscosité) (TRI-K)
- Crodacel QM (Hydroxyéthylcellulose cocodonium) (CRODA)

1.4. Bain d'enduction et procédés de couchage

Tensioactifs :

- Dodécyl Sulfate de Sodium (SDS, $C_{12}H_{25}SO_4Na$) (SIGMA)
- Brij S721 (Polyoxyethylene (21) Stearyl Ether) (CRODA)

Liants :

- Latex XZ 94362.00 (SBR à 50 % dans l'eau) (DOW)
- Amidon (ROQUETTE)
- PVA Mowiol 4-98 (KURARAY)
- Carboxyméthylcellulose (viscosité moyenne) (SIGMA)

Supports d'enduction:

- Papier calque de 90 g/m² (CANSON), utilisé pour les essais de pelage (choisi pour sa forte cohésion interne)
- Papier Impression/Ecriture (80 g/m² - 100 µm d'épaisseur), de chez PAPYRUS, utilisé pour les essais d'enduction des capsules de synthèse (à barre et flexographie)
- Film plastique (100 µm – 142 g/m² d'épaisseur), de chez IMPEGA, utilisé pour les essais de compression (choisi pour sa faible compressibilité)
- Papier Transfer ECO 2S 70 (64 µm d'épaisseur – 71,5 g/m²), de chez AVERY DENNISON, utilisé pour les essais de fabrication de l'étiquette 'écologique' à l'échelle du laboratoire (à lame et sérigraphie)

Flexographie :

- Mousse adhésive double face (0,5 mm d'épaisseur), fournisseur TESA
- Cliché 1 : cliché SF (1,7 mm d'épaisseur, dureté de 62 °Sh , motif : aplat), fournisseur ASAHI-PHOTO PRODUCTS
- Cliché 2 : cliché SH (1,7 mm d'épaisseur, dureté de 69 °Sh , motif : aplat), fournisseur ASAHI-PHOTO PRODUCTS
- Cliché 3 : cliché AWP (1,7 mm d'épaisseur, dureté de 70 °Sh, motif : aplat), fournisseur ASAHI-PHOTO PRODUCTS
- Anilox (de 100 cm³/m²), fournisseur BAT GRAPHICS

Sérigraphie :

- Ecran (ouverture de maille de 265 µm, épaisseur d'émulsion de 155 µm, motif : aplat), fournisseur GALLUS

2. Matériel d'analyse – Adhésifs et microcapsules

2.1. Granulométrie laser

La taille des micelles d'adhésif, des microcapsules, ainsi que des composants des bains d'enduction, a été déterminée par granulométrie laser, en milieu liquide. Cette technique fonctionne de la façon suivante : les particules à analyser sont ajoutées dans une cuve remplie d'eau, où elles sont dispersées et désagglomérées à l'aide d'un système d'agitation (hélice), complété éventuellement d'un traitement aux ultrasons. Les particules circulent ensuite dans un circuit d'eau à l'intérieur de l'appareil, jusqu'à traverser une cellule en verre à travers laquelle passe un laser. Le laser frappe alors les particules pour être dévié. Des détecteurs placés de l'autre côté de la cellule récupèrent l'angle de déviation. Cet angle va permettre de calculer la taille des particules. En effet, plus la particule est petite et plus l'angle de diffraction sera grand. En revanche, un petit angle de diffraction sera mesuré lorsque le laser rencontre des grosses particules. Pour estimer une taille de particule, le modèle de calcul se base sur le fait que les particules rencontrées sont sphériques. La taille calculée correspond donc à un diamètre moyen. Cette méthode de mesure, assez simple, possède une seule restriction : les particules à analyser doivent être optiquement distinctes du milieu d'analyse (eau). En effet, l'analyse étant basée sur la déviation du faisceau laser, si les particules dévient ce dernier de la même façon que le milieu dans lequel elles se trouvent, il n'y aura alors pas de distinction entre une mesure à vide et une mesure avec des particules. Le résultat est donné sous forme d'histogramme, avec un pourcentage correspondant à un diamètre de particule, dans la gamme de mesure de l'appareil.

Le résultat obtenu donne une répartition de taille soit en nombre, soit en volume. Le résultat en nombre attribue à chaque taille de particule la même importance, alors que celui en volume applique un coefficient multiplicateur pour chaque taille, proportionnel à son volume, pour donner plus d'importance aux particules de grande taille. Par exemple, dans le cas d'une mesure de 1000 particules de 1 μm de diamètre et d'une seule particule de 10 μm , le résultat en nombre donnera 99,9 % de particules de 1 μm et 0,1 % de particules de 10 μm , alors que le résultat en volume donnera 50 % de particules de 1 μm et 50 % de particules de 10 μm , car le volume d'une particule de 10 μm équivaut au volume de 1000 particules de 1 μm .



Figure 27 : Granulomètre 1190L, CILAS

Nous avons utilisé 3 granulomètres au cours de ce projet :

- Pour la caractérisation de la stabilité des adhésifs vis-à-vis de la variation des conditions expérimentales en microencapsulation, ainsi que les particules produites par les 2 techniques « spray » : le Mastersizer 2000 (Malvern) : gamme de mesure de 0,02 à 2000 μm .
- Pour la caractérisation des microcapsules produites par coacervation : le Mastersizer X (Malvern) : gamme de mesure de 0,2 à 180 μm .
- Pour la modification de la colle, la caractérisation des microcapsules (hors coacervation) et la formulation des bains d'enduction : le 1190L (CILAS, Figure 27) : gamme de mesure de 0,04 à 2500 μm .

Dans le cas du granulomètre 1190L, quelques gouttes du produit sont introduites dans une cuve de 400 ml sous agitation mécanique à l'aide d'une hélice. La concentration en produit est alors très faible (de l'ordre de 0,05 à 0,1 %). Le système d'ultrason, situé sous la cuve, est lui aussi utilisé pendant 30 secondes pour parfaire la dispersion des particules. Trois mesures consécutives par échantillon sont effectuées pour vérifier la reproductibilité des mesures. Le résultat en volume sera utilisé. Ces mesures seront confirmées par des observations optiques.

2.2. Spectroscopie infrarouge

Le spectromètre IRFT, modèle Paragon 1000, de chez Perkin Elmer, a été utilisé. La spectroscopie IRTF (Infrarouge à Transformée de Fourier) est basée sur la capacité d'un matériau à absorber un rayonnement infrarouge. Elle permet à travers la détection des absorptions (vibration, rotation, élongation) caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie d'absorption de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement, ce qui se traduit par une diminution de l'intensité transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (soit 2,5 à 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. La grandeur portée en ordonnée peut être la transmittance $Tr = \frac{I}{I_0}$ ou l'absorbance $a = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$. I étant l'intensité transmise par

l'échantillon et I_0 l'intensité transmise par la référence. Cette loi est valable pour les solutions diluées et dans ces conditions les densités optiques sont additives. Les principaux groupements des adhésifs sont déterminés grâce au système de réflexion totale atténuée (ATR) appliqué sur des films secs d'adhésif (obtenus après séchage de l'adhésif dans une étuve à 100 °C pendant 48 heures, pour éliminer l'eau). La technique ATR permet de caractériser rapidement les premières couches de surface d'un échantillon, sans « préparation » (ne nécessite pas la fabrication de pastille, ni de mesure « à vide »). Elle consiste à presser la surface du produit à caractériser contre une pointe de cristal. On mesure alors la propagation du rayonnement dans le cristal (d'indice élevé) et son absorption-réflexion à l'interface cristal-échantillon.

2.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC, Differential Scanning Calorimetry) mesure la différence de flux de chaleur entre une cellule (généralement une capsule d'aluminium) contenant le produit à caractériser et une cellule de référence vide, en fonction de la température, dans une atmosphère contrôlée. Toute transition thermique du produit (passage de l'état solide à liquide par exemple) s'accompagne généralement d'un changement d'enthalpie ou de capacité calorifique (exo ou endothermique dans l'échantillon), ce qui provoque une différence de température entre l'échantillon et la référence. On obtient des thermogrammes, qui représentent la différence de flux de chaleur en fonction de la température. On peut alors déterminer des températures de transition vitreuse (T_g), ou encore identifier une cristallisation.

L'appareil utilisé (TA instruments) permet de travailler sur des flux très faibles. La quantité de produit nécessaire pour remplir la cellule est d'environ 10 mg. L'appareil recouvre une gamme de température allant de $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ (refroidissement à l'azote liquide) à $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. La détermination de la T_g des adhésifs est effectuée de la façon suivante : 10 mg de film sec d'adhésif sont placés dans une capsule en aluminium. La gamme de température étudiée varie de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, avec une vitesse de balayage de $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2.4. Rhéomètre

Le rhéomètre Physica MCR 301 (Figure 28), de chez Anton Paar, est utilisé pour déterminer le comportement rhéologique des adhésifs et mesurer la viscosité des bains d'enduction. L'intérêt de ce rhéomètre est qu'il fonctionne avec une petite quantité de liquide (0,5 à 1 ml environ). La température de mesure est réglée à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, grâce à un système de régulation d'eau. Le mode de mesure est le cône/plan (idéal pour caractériser la rhéologie de produits assez fluides), avec un léger angle de $1,013^{\circ}$ et un diamètre de 5 cm.

Le protocole de mesure suivant est appliqué pour environ 1 ml de produit :

- Précontrainte : cisaillement de 10 s^{-1} pendant 30 secondes pour « préparer » notre produit avant de mesurer sa viscosité.
- Montée en cisaillement : de 10 à 2500 s^{-1} en 1 minute.
- Descente en cisaillement : de 2500 à 10 s^{-1} en 1 minute.

Cette gamme de cisaillement permet de mesurer la viscosité pour différentes valeurs de cisaillement pouvant être rencontrées durant les étapes de formulation et de couchage des bains d'enduction. Cette gamme permet également de vérifier la stabilité rhéologique de nos produits après avoir subi un cisaillement élevé de 2500 s^{-1} . Les mesures sont répétées 3 fois pour vérifier leur reproductibilité.



Figure 28 : Rhéomètre Physica MCR 301

2.5. Microscopie optique et électronique à balayage

Pour observer les microcapsules et les émulsions d'adhésif en milieu aqueux, un microscope optique de marque Olympus, équipé d'une caméra numérique, est utilisé. Ce système, relié à un ordinateur, permet l'acquisition et le traitement des images (logiciel Optimas). Une dilution adaptée permet de faciliter la visibilité et la mise au point des particules. Deux grossissements sont utilisés : x 400 et x 1000.

La microscopie électronique à balayage (MEB, ou SEM, *Scanning Electron Microscopy*) est basée sur le principe d'interaction électrons-matière. La surface de l'échantillon à analyser est bombardée par un faisceau d'électrons. Ces électrons vont heurter la surface, qui va réémettre de la matière en réponse. Cette matière est analysée par différents détecteurs pour reconstruire une image de la surface. La résolution de ce genre d'appareil est de l'ordre de 20 nm. Seuls des films secs seront analysés avec cette méthode. L'appareil utilisé est un Quanta 200 de chez FEI.

2.6. Zétamétrie

La charge de surface des adhésifs est mesurée avec un Zetasizer 2000, de chez Malvern (Figure 29), utilisant la mesure du potentiel zêta. Ce dernier est déterminé par la mesure des vitesses de déplacement d'une particule soumise à un champ électrique : 2 électrodes sont situées de part et d'autre de la cellule de mesure. Une charge est appliquée à ces électrodes, tantôt positive et tantôt négative, chacune ayant une charge opposée à l'autre. Il se crée ainsi un champ électrique dans la cellule de mesure. Les particules vont alors migrer dans une direction ou dans l'autre suivant leur charge. C'est le principe de l'électrophorèse. Plus la charge de surface des particules est anionique et plus les particules vont se déplacer rapidement vers l'électrode positive et inversement. Ainsi, on détermine le potentiel zêta des particules. Cette mesure s'effectue en milieu aqueux très dilué (circuit et cellule de mesure

remplis d'eau) et dépend fortement de la force ionique du milieu (pH, conductivité, concentration du produit).



Figure 29 : Zetasizer 2000

2.7. Test de Pelage

Pour mesurer l'adhésion des adhésifs et des microcapsules d'adhésif, le test de pelage à 180° est effectué. L'échantillon est découpé aux dimensions standards : la largeur de l'échantillon à caractériser est soit de 15 mm, soit de 25 mm, alors que sa longueur doit être au moins de 8 cm. L'appareil utilisé pour la mesure est un peel tester, de chez Thwing Albert compagnie (Figure 30). Il possède un bras mobile qui permet de peler l'échantillon. Le bras se déplace une vitesse standard (5, 10, 20 ou 30 cm/min) en tirant la partie supérieure de l'échantillon à peler. On obtient la valeur de la force de pelage (en g), en fonction du temps. Cette force peut être convertie en Newtons (N), ou éventuellement en une énergie par unité de surface (J/m²).



Figure 30 : Peel tester Thwing Albert compagnie

3. Matériel de formulation et de couchage

3.1. Dispermat

Le Dispermat CV (Figure 31), de chez VMA, est un appareil qui permet de réaliser des émulsions ou des suspensions. Le mélange est effectué à l'aide d'une turbine (hélice de défloculation, de différents diamètres). La vitesse de rotation peut atteindre 10000 tr/min. La qualité de la dispersion est liée à la vitesse de rotation de la turbine et au dimensionnement du système. La cuve disponible est à double enveloppe (contrôle de la température possible par circulation d'eau thermostatée). Son volume est de 400 ml. Cet appareil est utilisé pour formuler un bain d'enduction à base de microcapsules, avant de procéder aux essais de couchage.



Figure 31 : Dispermat CV

3.2. Filmographe

Le Filmographe (Erichsen) est un petit appareil qui permet de faire des couchages manuels de façon rapide et simple. Il possède un réservoir central (6 cm de large par 2 cm de long et de haut) muni de quatre ouvertures latérales respectivement de 30, 60, 90 et 120 μm , permettant de déposer une épaisseur donnée sur un support. Quelques ml du produit à déposer (bain d'enduction, adhésif) sont introduits dans le réservoir, on place l'ouverture de dépôt souhaitée à l'opposé du sens d'enduction et on déplace manuellement le filmographe le long de son support. Ceci permet de déposer rapidement un film de 6 cm de large, avec différentes épaisseurs, comme illustrée sur la Figure 32.

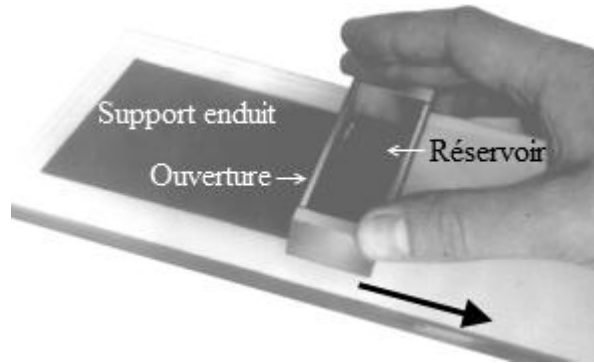


Figure 32 : Filmographe [1]

3.3. Endupap

L'Endupap est une petite machine pilote permettant de réaliser des enductions. Cet appareil possède un système de dosage par barre de Meyer, ainsi qu'un système de séchage IR en ligne (Figure 33). La barre de Meyer est une barre filetée (barre autour de laquelle est enroulé un fils métallique). Plus le diamètre du fils est élevé, plus le dépôt est important. La présence d'un système de contrepoids appliqué sur la barre permet également de réguler la quantité déposée. L'enduction est plus régulière qu'avec le filmographe, car la vitesse de déplacement du papier est automatisée et régulée (vitesse maximale : 12 m/min).

Cet appareil est utilisé pour déposer les bains d'enduction à base de microcapsules : le support d'enduction (papier de format A4 ou A3) est scotché sur le tapis de défilement de l'appareil. La barre de Meyer sélectionnée est ensuite fixée sur le système de dosage, en appliquant un léger contrepoids pour favoriser le contact barre/support et améliorer la régularité du dépôt. Le bain d'enduction est ensuite déposé (quelques ml) à la surface du support, juste avant la barre. Le couchage s'effectue une fois la vitesse sélectionnée. Le dépôt peut être ensuite séché en ligne à l'aide du sécheur IR, ou le papier peut être retiré et sécher à l'air libre, pour éviter d'endommager les microcapsules.

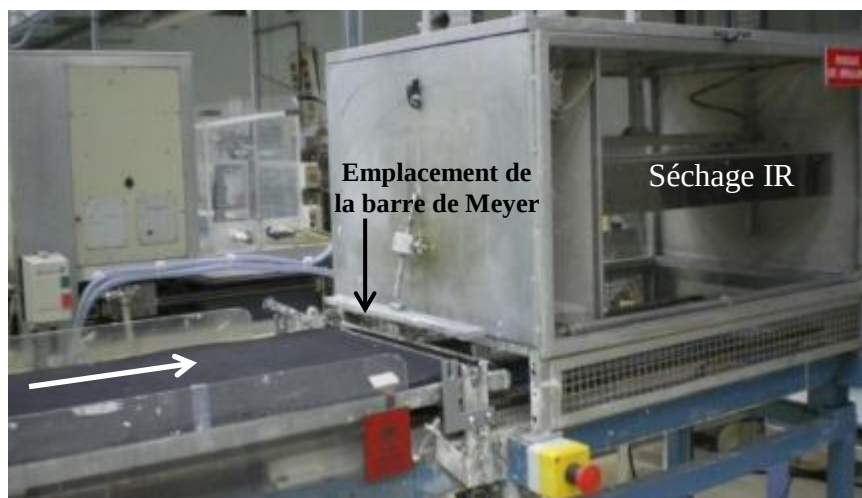


Figure 33 : Endupap

3.4. Flexiproof

Le Flexiproof 100 (Erichsen) est un appareil d'impression flexographique de laboratoire, fonctionnant en feuille à feuille. Il dispose d'un seul groupe d'impression, composé d'un réservoir avec une racle, d'un cylindre (anilox) gravé, constitué d'alvéoles, d'un cylindre porte cliché et d'un cylindre de contre pression, comme illustré sur la Figure 34. La largeur d'impression est de 9 cm. Les vitesses d'impression varient de 5 à 99 m/min. La qualité d'impression est réglée par un double déplacement. En effet, on peut modifier la position du cylindre porte cliché par rapport à l'anilox, ainsi que la position du cylindre de contre pression par rapport au porte cliché, pour augmenter ou diminuer le transfert de matière.

Le volume de l'anilox utilisé pour notre étude est très élevé ($100 \text{ cm}^3/\text{m}^2$), comparé aux volumes traditionnels utilisés en impression classique ($3 \text{ à } 15 \text{ cm}^3/\text{m}^2$). Ce volume va permettre de déposer une grande quantité de microcapsules. La vitesse d'impression de référence est de 60 m/min car elle correspond à une vitesse lente d'impression/découpe industrielle. Le bain d'enduction est déposé dans le réservoir, le cliché est collé avec une mousse adhésive double face sur le cylindre porte cliché. Enfin le support souple est scotché sur le cylindre de contre pression. Cet appareil nous permet également de déposer les microcapsules sans utiliser de cliché. Ce procédé, sans cliché, est équivalent au procédé d'impression par héliogravure. Il suffira pour cela de remplacer le cliché sur le cylindre porte cliché par le support d'impression.

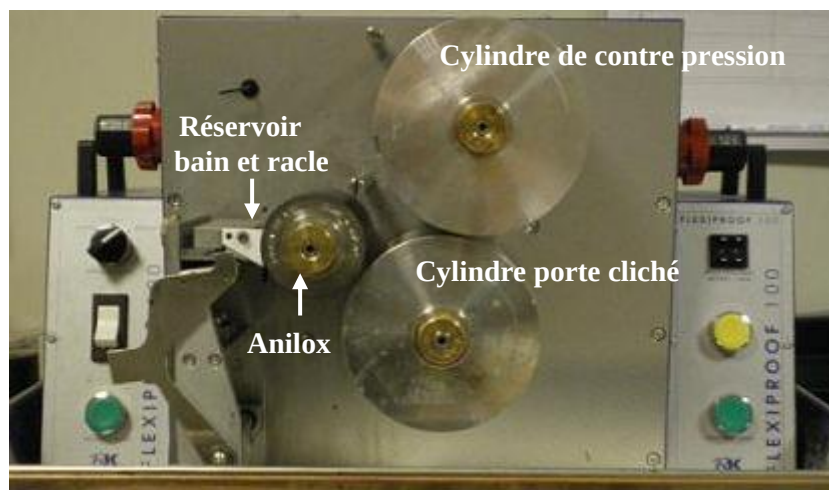


Figure 34 : Flexiproof

3.5. F1

Le F1 (IGT Testing Systems) est un appareil d'impression flexographique de laboratoire, fonctionnant en feuille à feuille. Il permet l'impression de supports rigides, contrairement au Flexiproof. Il dispose d'un groupe d'impression avec un cylindre anilox et une racle, d'un cylindre porte cliché et d'un cylindre de contre pression, comme illustré sur la Figure 35. La largeur d'impression est de 4 cm. Les vitesses d'impression varient de 0,2 à 1,5 m/s. Le transfert d'encre peut être réglé par la force d'encrage (anilox/cliché) et la force d'impression (cliché/support d'impression) sur une gamme de 10 à 500 N.



Figure 35 : F1 [2]

3.6. Flexiane

La machine d'impression flexographique Flexiane, de Saint Eloi Mécanique Outillage est une machine industrielle d'impression/découpe d'étiquettes, d'une laize de 12 pouces (30,5 cm environ). La vitesse maximale d'impression est de 300 m/min.



Figure 36 : Flexiane [3]

La Flexiane, Figure 36, dispose d'un dérouleur et d'un enrouleur de 80 cm de diamètre (taille maximum des bobines), d'un guide bande automatique optoélectronique, d'un poste de contrôle-réglage, appelé « module de commande », avec camera. Il y a 5 groupes

d'impression (avec chambre à racle) : jaune, cyan, magenta, noir et un groupe destiné au dépôt de vernis UV. Les quatre premiers groupes disposent de sècheurs à air pulsé et de sècheurs IR, le dernier est quant à lui équipé d'un sécheur à air pulsé et d'un sécheur UV. La tension de la bande est contrôlée et régulée automatiquement depuis le dérouleur. L'alimentation en encre des chambres à racles se fait à l'aide de pompes péristaltiques.

3.7. Horizon 03i

L'Horizon 03i (DEK), Figure 37, est un appareil d'impression sérigraphique à plat, en feuille à feuille. La racle, en polymère, fait environ 8 cm de large. L'écran est constitué d'un cadre de forme carré (51 cm de côté). Cet appareil permet de régler de nombreux paramètres :

- Vitesse de la racle (jusqu'à 18 m/min).
- Hors contact (distance entre l'écran et le support permettant d'optimiser la qualité de l'impression). Il sera fixé à 0 mm.
- Force exercée par la racle (jusqu'à 20 kg).
- Nombre de passages de la racle.



Figure 37 : Horizon 03i

Le bain d'enduction est déposé manuellement sur l'écran, entre la racle et le motif à imprimer. La racle vient ensuite transférer le bain, à travers le maillage, sur un support papier. Le séchage est effectué pendant 24 heures à l'air libre.

4. Autres Matériels d'analyse

4.1. InfiniteFocus

L'InfiniteFocus, de chez Alicona, est une machine de topographie optique 3D qui permet une mesure sans contact de forme et de rugosité. Le principe de la mesure est basé sur la variation focale : lors du processus de formation des images, des rayons sont émis par la source de l'appareil en direction de l'objet. Seuls les rayons réfléchis par l'objet à distance focale du centre optique convergent parfaitement sur le plan image. Cette convergence est à l'origine d'une zone nette, alors que des zones floues sont observées pour les points situés en dehors du plan focal. La profondeur des points de l'image est déterminée en faisant varier la focale, ou bien en éloignant le capteur de l'objet. L'acquisition d'images, obtenues pour des hauteurs de focalisation différentes, permet de créer une image en profondeur. La précision lors de la mesure de rugosité dépend de l'objectif choisi. Les objectifs utilisés sont les suivants : x 5, x 10 et x 20, avec des résolutions respectives de 0,6, 0,15 et 0,075 μm .

4.2. Presse EXPLOR

La presse EXPLOR, de chez Gabo Qualimeter est un appareil qui permet de solliciter mécaniquement des échantillons en traction ou en compression (DMA, *Dynamic Mechanical Analysis*) Elle est schématisée sur la Figure 38. Elle est notamment utilisée pour déterminer la résistance à la compression des microcapsules. Le diamètre des mors de compression est de 3 cm.

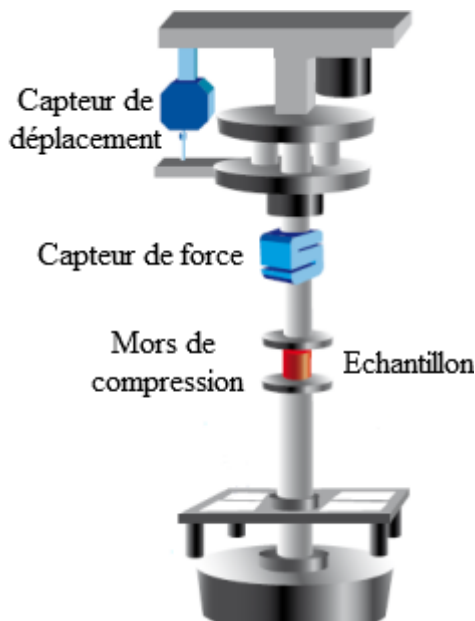


Figure 38 : Schéma de la presse EXPLOR [4]

4.3. Film sensible à la pression

Les films sensibles à la pression 'Prescale', de chez Fujifilm, sont des films permettant d'estimer rapidement et simplement une pression, dans une gamme donnée. Ces films se décomposent en 2 parties, comme illustré sur la Figure 39 :

- Un film polyester supérieur dont le verso est enduit de microcapsules.
- Un film polyester inférieur dont le recto est une couche de développement de la couleur.

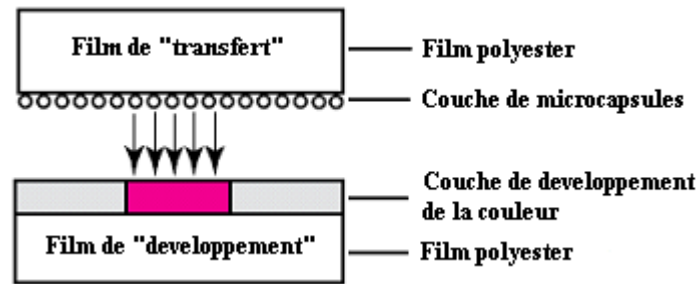


Figure 39 : Film Prescale [5]

Pour déterminer une pression, on place les 2 films l'un sur l'autre, de façon à ce que la couche de capsules et la couche de développement soient en contact. La pression est ensuite appliquée et maintenue 5 secondes. Cette pression rompt les microcapsules, libérant un colorant contenu dans ces dernières sur la couche de développement. Ainsi, une couleur apparaît sur le film inférieur. On mesure alors la densité optique (de couleur magenta) au verso du film de développement, à l'aide d'un densitomètre. Suivant la densité optique mesurée et les conditions de température et d'humidité, on peut évaluer la valeur de pression (pression « instantanée », en MPa) à partir d'abaques (données fournisseur). Il est possible également de mesurer une pression, dite « continue », en maintenant la pression pendant 2 minutes au lieu de 5 secondes. Ce film permet également de mesurer les largeurs de la zone de contact, entre 2 rouleaux par exemple, car seule la zone ayant subi une pression sera colorée.

Ce film est nécessaire pour déterminer les pressions s'exerçant sur une rotative d'impression/découpe d'étiquettes autoadhésives. Il existe plusieurs références pour ce type de film, selon la gamme de pression. A l'aide des estimations bibliographiques concernant les pressions exercées au cours d'une impression flexographique, nous avons sélectionné les 3 références indiquées dans le Tableau 13 :

Référence du film Prescale	Gamme de pression (MPa)
Extreme low pressure	0,05 à 0,2
Ultra super low pressure	0,2 à 0,6
Super low pressure	0,5 à 2,5

Tableau 13 : Gamme de pression des films Prescale [5]

5. Protocoles expérimentaux

5.1. Stabilité des adhésifs vis à vis des conditions expérimentales de microencapsulation

Selon le procédé de microencapsulation choisi, les adhésifs peuvent être soumis à des variations de conditions expérimentales différentes [6-9]:

- pH pouvant aller de 2 à 9.
- Température pouvant varier de 5 à 85 °C.
- Conductivité pouvant aller jusqu'à 10-12 mS/cm.
- Présence de solvants organiques : coacervation à base de gélatine avec de l'éthanol, ou encore à base de méthylcellulose avec de l'acétone.

Ainsi, nous allons vérifier la stabilité des adhésifs vis-à-vis de ces variations de conditions expérimentales, pour savoir si ces adhésifs sont microencapsulables avec les techniques nécessitant de telles conditions.

Pour la variation de température, 100 ml des 3 adhésifs sélectionnés sont refroidis, sous agitation magnétique, à l'aide d'un bain de glace à 5 °C, puis chauffé à 85 °C avec une plaque chauffante. Ainsi les émulsions vont subir une variation de température de l'ambiante à 5 °C, puis à 85 °C environ.

Pour la variation du pH, on ajoute aux 100 ml de chaque adhésif, sous agitation magnétique, de l'acide sulfurique à 0,5 M, goutte à goutte, jusqu'à atteindre pH 2. Ensuite, de la soude à 0,5 M est ajoutée lentement jusqu'à pH 9.

Pour faire varier la conductivité, on ajoute lentement du NaCl (à 3% en masse) dans 100 ml d'adhésif, sous agitation magnétique, jusqu'à ce que la conductivité atteigne 12 mS/cm environ.

Concernant l'ajout des solvants organiques, 100 ml de chaque adhésif sont mélangés lentement, sous agitation magnétique, avec 30 ml de 3 différents solvants : acétone, éthanol et acétate d'éthyle. Nous ne conserverons que les échantillons qui n'ont pas précipité car dans le cas contraire, ils ne pourront pas être microencapsulés correctement par le procédé nécessitant l'emploi de ces solvants.

Tous les échantillons sont conservés à 23 °C, 50 % d'humidité relative (HR) pendant 24 heures avant de mesurer la taille de particule par granulométrie laser.

5.2. Coacervation complexe gélatine / carboxyméthylcellulose

5.2.1. Détermination du pI de la gélatine.

4 g de gélatine sont mis dans 100 ml d'eau distillée pendant environ 30 min afin de permettre leur gonflement, à température ambiante, sous agitation magnétique. Ensuite, la gélatine est chauffée à 50 °C environ, température suffisante pour que la gélatine se solubilise, pendant au moins 30 min, grâce à un bain marie, sous agitation mécanique. On fait alors varier le pH de la solution en ajoutant, dans un premier temps, de l'acide acétique à 10 % goutte à goutte afin d'atteindre un pH de 4, puis de la soude à 10 % est ajoutée pour atteindre un pH de 6,6. Pour différents pH de la gamme testée, environ 10 ml de la solution sont prélevés et analysés avec un détecteur de charge de particule (Particle Charge Detector, PCD 02, de chez MUTEK). Cet appareil donne une indication de la ionicité d'une solution. Son principe de fonctionnement est proche de celui du Zetasizer. Ainsi, lorsque la charge détectée sera nulle, le pI de la gélatine sera le pH de la solution.

5.2.2. Coacervation complexe gélatine / carboxyméthylcellulose

- Préparation des produits :

- 2 g de gélatine sont mis dans 50 ml d'eau distillée pendant environ 30 min, à température ambiante, sous agitation magnétique. Ensuite, la gélatine est chauffée à 50 °C environ, pendant au moins 30 min, grâce à un bain marie, sous agitation mécanique. Le pH est ajusté à 7, avec de la soude à 10 %, pour que le pH de la solution soit supérieur au pI de la gélatine.
- 1 g de CMC est ajouté lentement dans 65 ml d'eau distillée, sous agitation magnétique. Il faut attendre au moins 45 min avant la solubilisation totale de la CMC.
- 30 ml d'adhésif sont préparés (à 60 % de matière sèche, soit 18 g sec), avec quelques gouttes de soude à 10 %, pour atteindre un pH de 7.

Pour réaliser la coacervation, un moteur d'agitation, munie d'une hélice de défloculation, est utilisé. Les vitesses d'agitation seront comprises entre 500 et 1700 tr/min.

- Emulsion - Coacervation - Gélification :

L'adhésif est porté à 50 °C, à l'aide d'un bain marie, sous agitation mécanique, puis on ajoute doucement la gélatine. Le pH est alors de 7. Le mélange est maintenu pendant 20 minutes. La solution de CMC, à 1,5 % environ, est lentement ajoutée et le mélange est maintenu pendant 20 min, toujours à 50 °C. Les produits sont alors anioniques.

Le pH est lentement diminué jusqu'à atteindre 4,3 (correspondant au pKa de la CMC) avec l'ajout goutte à goutte d'acide acétique à 10 %. Cette opération dure environ 45 minutes et a pour but d'abaisser lentement le pH du mélange en dessous du pI de la gélatine (~ 5,2) : la gélatine devient alors cationique et forme un coacervat complexe avec la CMC. Ce coacervat va s'adsorber à la surface des micelles de l'adhésif pour les emprisonner. Le mélange est maintenu sous agitation 15 minutes.

Le mélange est ensuite refroidi en 2 temps. Tout d'abord, le mélange est agité 30 minutes à température ambiante. Ensuite, à l'aide d'un bain de glace, la température diminue jusqu'à 5 °C, en 30 minutes, pour déclencher le processus de gélification de la gélatine. Le mélange doit être actif afin d'éviter la gélification de tout le milieu. Le mélange est maintenu à 5 °C pendant encore 30 min. Le bain de glace est ensuite retiré.

- Réticulation - Récupération :

Après retour à température ambiante, les parois sont réticulées avec l'ajout de 1,5 ml de glutaraldéhyde, à 50 % dans l'eau. L'agitation est maintenue pendant environ 10 heures, à vitesse réduite. Enfin, une solution de soude à 10 % est ajoutée pour atteindre un pH de 9. Ce pH permet à la fois de neutraliser la gélatine libre (non réticulée) et d'atteindre un pH correspondant à celui d'un bain d'enduction.

Pour l'essai présenté, nous obtenons les grandeurs suivantes : l'extrait sec est de 13 %, le ratio CMC / gélatine est de 50 % et enfin le ratio carapace / adhésif : 17 %.

Ces proportions peuvent varier selon le besoin :

- L'extrait sec peut varier de 5 à 20 %.
- Le ratio CMC / gélatine peut varier de 30 à 60 %.
- Le ratio carapace / adhésif peut varier de 10 à 30 %.

La nature et la quantité de l'agent réticulant peuvent être changées. Du glutaraldéhyde ou du glyoxal peuvent être utilisés pour réticuler la carapace.

La Figure 40 résume cette procédure [10] :

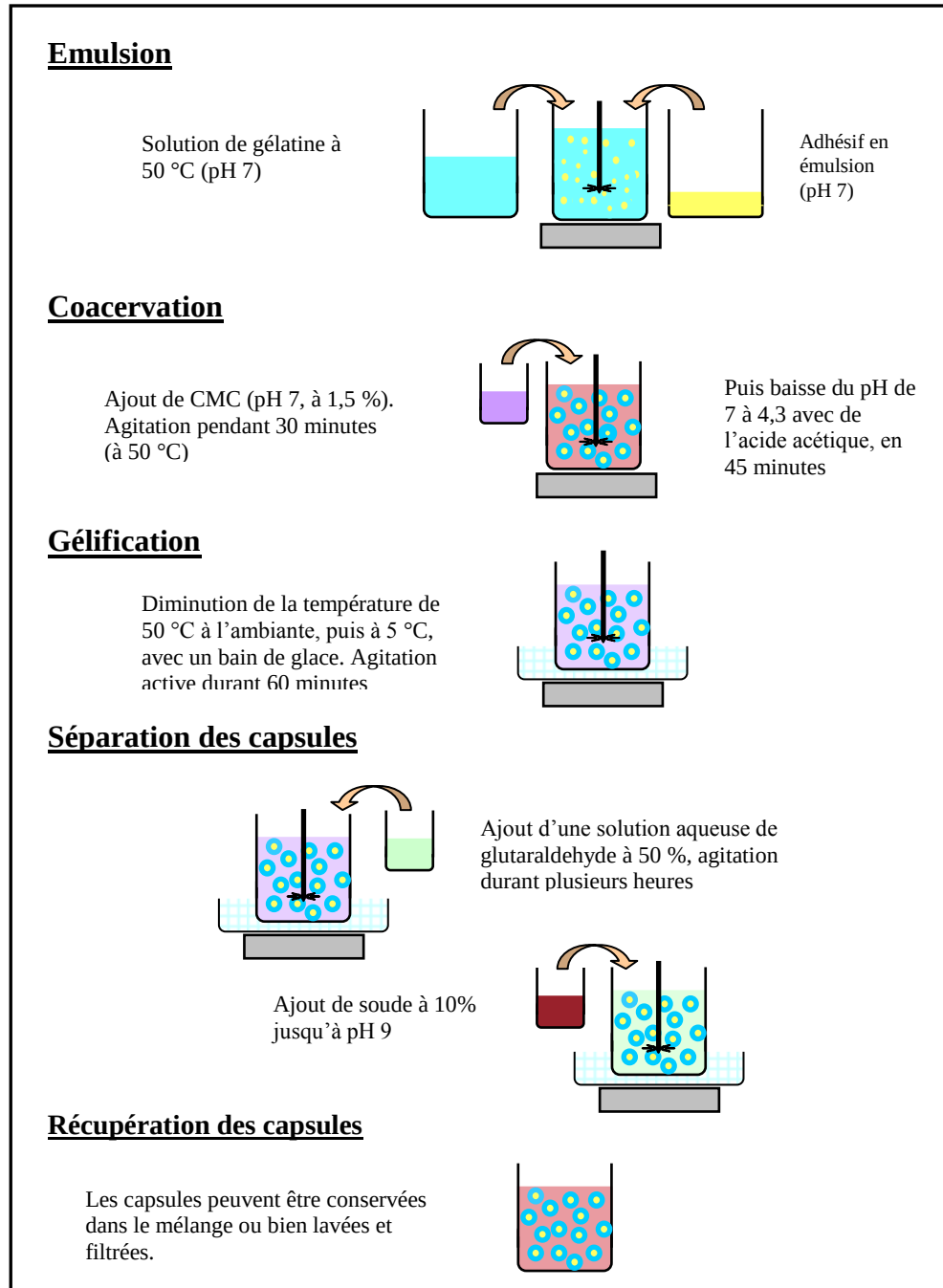


Figure 40 : Coacervation complexe de la gélatine et de la CMC

5.3. Encapsulation par polymérisation *in situ* aminoplaste

5.3.1. Modification de l'adhésif

L'encapsulation de l'adhésif par polymérisation *in situ* aminoplaste nécessite l'ajout d'un polymère cationique pour enrober les micelles d'adhésif (stabilisées initialement par un tensioactif anionique), afin de permettre l'adsorption d'un second tensioactif anionique (à base d'acrylamidosulfonate) nécessaire au bon déroulement de l'encapsulation aminoplaste.

- Préparation des produits :

- Différents polymères cationiques sont dans un premier temps dilués lentement avec de l'eau distillée, sous agitation magnétique, pour atteindre un extrait sec situé entre 5 et 10 %. Cette étape de dilution permet de favoriser l'homogénéisation lors du mélange final avec l'adhésif. Ensuite, de l'acide acétique (à 50 %) est ajouté goutte à goutte jusqu'à atteindre un pH de 4 (pH du début de la polymérisation). L'extrait sec final des solutions de polymère se situe entre 2,5 et 5 %.
- On prépare l'adhésif en ajoutant, goutte à goutte, sous agitation mécanique, de l'acide acétique à 30 % pour atteindre un pH de 4.

- Mélange des produits :

Le mélange de l'adhésif et du polymère cationique s'effectue à pH 4, à température ambiante. 100 ml d'adhésif sont agités mécaniquement (à 1700 - 1900 tr/min), à l'aide d'une hélice de défloculation. Le polymère cationique est ajouté goutte à goutte jusqu'à ce que la quantité introduite atteigne 0,05 % à 0,1 % en masse de l'adhésif. On laisse alors le mélange s'homogénéiser pendant 20 minutes. Enfin quelques gouttes du mélange sont prélevées pour mesurer la granulométrie et la charge de surface des particules obtenues.

- Mesure de la charge de surface :

La charge de surface est mesurée avec un Zetasizer 2000 de chez Malvern. Cette mesure s'effectue généralement en milieu aqueux très diluée (entre 0,1 et 0,01 %). Ainsi, une goutte du mélange est diluée rapidement (pour limiter la désorption du polymère de la surface des micelles) dans 2 litres d'eau distillée, puis 5 ml de cette dilution sont injectés immédiatement dans l'appareil. Le pH est alors d'environ 6,5 et la conductivité est très faible, autour de 0,01 mS/cm. 3 mesures consécutives sont effectuées sur le prélèvement pour vérifier la stabilité des mesures. Un deuxième prélèvement est effectué 10 minutes plus tard et le potentiel zêta est remesuré, pour vérifier si le mélange est bien homogène. Si ces 6 mesures sont semblables, on continue l'ajout du polymère cationique dans l'adhésif. Si ce n'est pas le cas, le mélange est agité encore pendant 10 minutes, puis ces mesures sont reproduites. Lorsque la mesure du potentiel Zêta est inférieure à -10 mV, le mélange est arrêté. L'adhésif est alors prêt à être encapsulé. A la fin de l'expérience, pour valider définitivement la valeur du potentiel zêta, 1 ml du mélange est dilué dans 100 ml d'eau distillée, puis centrifugé 30 minutes à 10000 tr/min. Le surnageant, qui contient seulement une petite partie des micelles, est récupéré. Le pH est alors ajusté, avec un peu d'acide acétique à 10 %, pour le fixer à 4. La

conductivité est alors comprise entre 0,1 et 0,2 mS/cm. Cette méthode est nettement plus précise que la mesure « en ligne » précédente, car elle s'effectue en milieu plus concentré et avec un pH et une conductivité ajustés. Cette mesure est cependant bien plus longue à réaliser que celle qui s'effectue « en ligne ».

5.3.2. Encapsulation aminoplaste

Le protocole d'encapsulation par polymérisation *in situ* aminoplaste effectué par la société ROBERT BLONDEL est basé sur un brevet de chez BASF. Il a cependant été modifié et revêtu un caractère confidentiel. Ainsi, le protocole détaillé ci-dessous n'est pas exactement le même que celui utilisé dans le cadre du projet, mais s'en rapproche fortement. Ce dernier est issu d'un précédent projet d'encapsulation d'adhésif effectué au LGP2 [10]. Il permet d'appréhender les différentes étapes du procédé de polymérisation *in situ* aminoplaste. La liste des produits et les quantités ne sont donc pas détaillées :

Dans un réacteur tricol, l'adhésif est dilué puis mélangé avec un tensioactif anionique en dispersion aqueuse (à base d'acrylamidosulfonate, d'ester acrylique et d'acide acrylique - BASF), puis avec une résine de mélamine-formaldéhyde en solution dans l'eau (BASF). Le pH se situe alors autour de 7. La réaction de polymérisation commence lorsque le pH est ajusté autour de 4 grâce à de l'acide formique. Le mélange est maintenu sous agitation mécanique, à une température de 45 °C environ pendant 60 min.

On chauffe ensuite progressivement (en 30 min) le mélange de 45 °C à 85 °C et la température est maintenue constante pendant 120 min. Lors de cette étape, le pH ayant tendance à augmenter, de l'acide formique peut être ajouté si nécessaire.

Ensuite, de la mélamine est ajoutée toutes les 10 min pendant une heure. L'ajout de mélamine s'accompagne d'un ajout d'acide formique, pour le maintien du pH.

En fin de réaction, de la triéthanolamine (2,2,2,nitrilotriéthanol - BASF), qui sert de tampon pour obtenir un pH de 8, est ajoutée. Enfin, de l'ammoniaque en solution est ajouté jusqu'à un pH de 10.

Cette procédure est schématisée par la Figure 41.

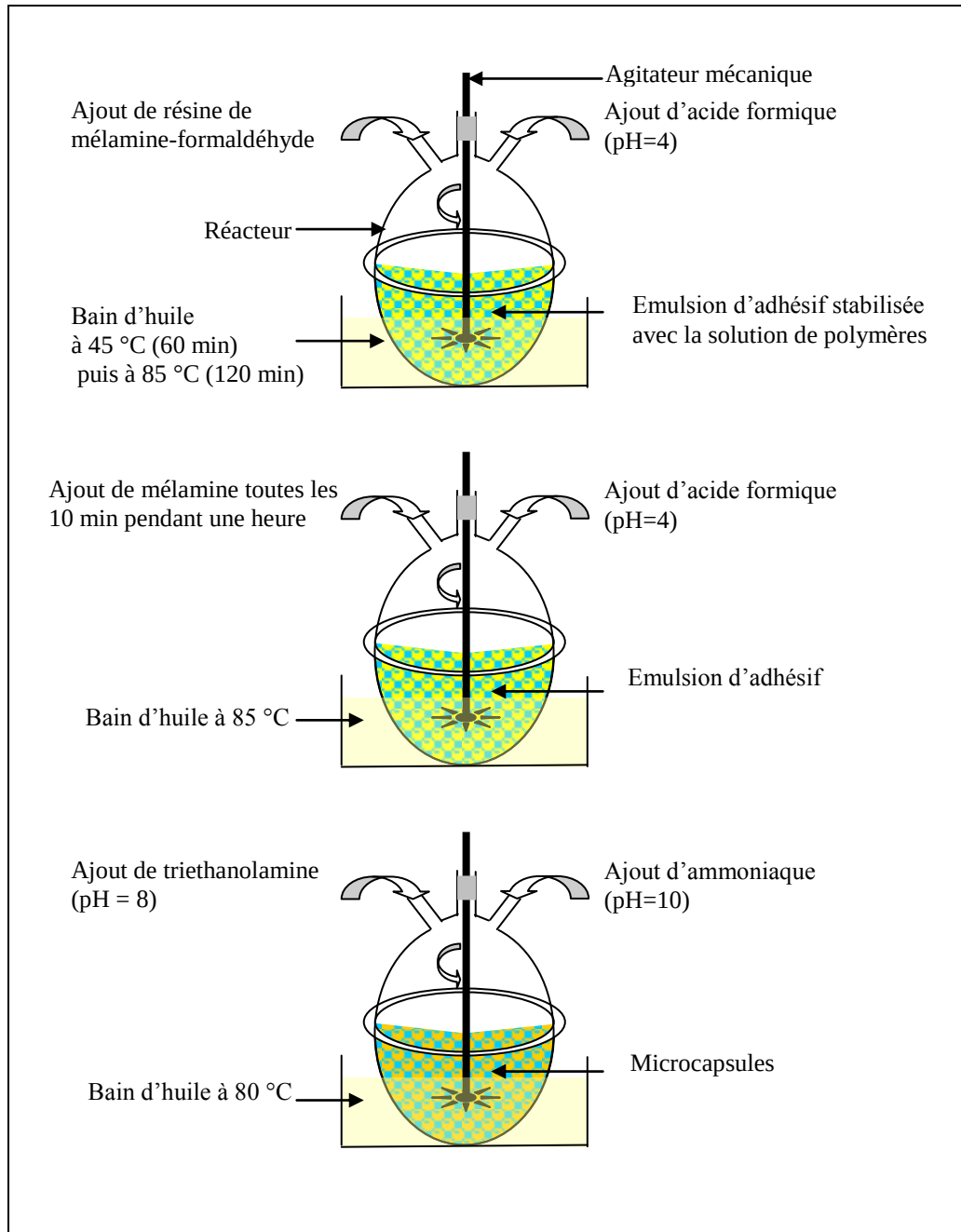


Figure 41 : Polymérisation *in situ* aminoplaste [10]

5.4. Formulation des bains d'enduction

Pour réaliser les formulations des bains d'enduction, le Dispermat est utilisé, avec la cuve de mélange de 400 ml (8 cm de diamètre) munie de 2 casses vortex. Une hélice de défloculation de 3 cm de diamètre (environ 38 % du diamètre de la cuve) est positionnée à 1 cm du fond du réservoir [11 ; 12]. Dans un premier temps, le tensioactif sélectionné est mélangé avec 76 ml d'eau distillée, à une vitesse de 800 tr/min, pendant 30 minutes environ. La quantité et la nature du tensioactif sont modifiées selon le besoin des expériences. Ensuite, 62,2 g de particules produites par spray-cooling sont ajoutés lentement, en 60 minutes, à une vitesse comprise entre 1500 et 2500 tr/min. L'extrait sec est alors de 45 % environ. Il peut varier de 40 à 55 %. Une fois toute la quantité de particules ajoutée, on laisse homogénéiser le mélange pendant 15 minutes. Trois mesures granulométriques sont effectuées pour vérifier la bonne dispersion des particules. Si c'est le cas, 25 parts de latex SBR sont rajoutés (pour 100 parts de capsules), soit environ 31,1 g de latex à 50 % dans l'eau. Le mélange est agité pendant 15 minutes. Enfin, 3 mesures de viscosité du bain d'enduction sont effectuées.

5.5. Mesure d'adhésion par pelage

Trois étapes sont nécessaires pour mesurer l'adhésion des différents produits autoadhésifs : préparation des échantillons, adhésion et pelage.

- Préparation des échantillons :

Les produits autoadhésifs sont divisés en 2 catégories :

- Les adhésifs et les microcapsules d'adhésif : ces produits sont d'abord enduits, avec le filmographe, sur un papier calque. Ce support d'enduction a été sélectionné pour sa cohésion interne très élevée, qui lui permet de ne pas se délaminer lors d'un test de pelage. Le dépôt visé se situe autour de 20 g/m² pour les adhésifs et 20 à 40 g/m² pour les microcapsules. L'enduction doit faire plus de 6 cm de long, mais il ne doit pas y avoir de dépôt sur les 2 premiers cm du support. L'enduction est ensuite séchée pendant 1h30 dans une étuve ventilée à 40 °C.
- Les produits autoadhésifs « finis » : étiquette autoadhésive, timbre, ou encore l'étiquette 'écologique'. Pour ces produits, aucune préparation initiale (enduction, séchage) n'est nécessaire.

- Adhésion :

La partie adhésive des produits à peler est placée sur un second papier calque. Une pression de 'référence' est appliquée pour créer l'adhésion et obtenir un complexe. La pression de référence utilisée pour rompre les microcapsules correspond à un passage dans une calandre (Figure 42) à la pression de 4 MPa. En ce qui concerne la caractérisation des adhésifs, la pression de référence utilisée correspond à 3 passages d'un rouleau d'une masse de 3 kg.



Figure 42 : Calandre du laboratoire LGP2 (KERSTEN)

- Découpe et pelage :

Le complexe est ensuite découpé sous forme de bandelettes de 2,5 cm de largeur et d'au moins 8 cm de long. On colle ensuite la partie inférieure du complexe sur le plateau du peel tester avec un scotch double face et la partie supérieure du complexe est scotchée au bras de traction de l'appareil, comme illustré sur la Figure 43 :

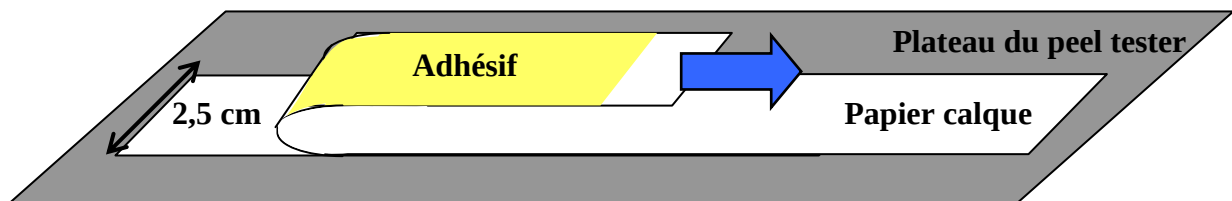


Figure 43 : Schéma d'un test de pelage à 180°

La vitesse de pelage est fixée à 10 cm/min. La durée d'un test est de 40 secondes. Pour chaque complexe, le test est effectué sur 2 bandelettes. 2 à 3 valeurs sont obtenues par bandelette testée.

Remarque : Pour des raisons pratiques, les conditions des essais de pelage sont un peu différentes de la norme FINAT n°1. Ainsi, les pressions d'application ou encore les largeurs de bandelette (1,5 ou 2,5 cm) peuvent varier selon le type de produit autoadhésif testé.

5.6. Compression

5.6.1. Compression des microcapsules

Pour déterminer la résistance à la compression des microcapsules et ainsi estimer les pressions nécessaires pour libérer l'adhésif, la presse EXPLOR, de chez Gabo Qualimeter, est utilisée. Le capteur de force sélectionné est de 500 N.

- Préparation des échantillons :

Dans un premier temps, un mélange microcapsules - latex SBR est effectué. Cette étape est nécessaire pour permettre la cohésion des microcapsules entre elles et sur le support d'enduction, indispensable à la réalisation des essais de compression. On ajoute entre 10 et 20 % (en masse par rapport aux capsules) de latex SBR, sous agitation magnétique, pendant 15 minutes. L'extrait sec du mélange se situe entre 40 et 50 %. Ce bain d'enduction est ensuite déposé sur un support à l'aide du filmographe, en utilisant l'ouverture 120 μm , sur au moins 6 cm de long. Le support d'enduction est un film plastique, de 100 μm d'épaisseur et de 142 g/m². Ce support a été choisi pour sa faible compressibilité par rapport à celle des microcapsules, de façon à ce que seules les capsules soient comprimées durant l'essai.

Le séchage s'effectue pendant 1h30 dans une étuve ventilée à 40 °C. L'épaisseur de la couche peut varier selon les expériences : 1 à 4 enductions / séchages successifs peuvent être réalisées.

- Découpe et compression :

Les enductions sont découpées sous forme de disque, avec un poinçon de 6 mm de diamètre. La masse et l'épaisseur du dépôt sont ensuite mesurées. Enfin, ces découpes sont placées une par une entre les 2 mors de compression de la presse, bien au centre. L'épaisseur des échantillons étant très faible (entre 150 et 300 μm , film compris), il est nécessaire d'utiliser un support de compression pour que l'écartement entre les mors soit suffisamment important pour procéder au test, comme l'illustre la Figure 44. Ainsi, la pièce utilisée est un rectangle en acier, de 9 mm de large par 35 mm de long et 20 mm de hauteur (pièce incompressible normalisée, utilisée pour calibrer l'écartement entre les mors de la presse).



Figure 44 : Dispositif de compression des microcapsules

L'échantillon est comprimé à une vitesse comprise entre 10 $\mu\text{m/s}$ et 1 mm/min. La force initiale de compression est de 10 N environ et la force finale peut atteindre 400 N. 3 essais de compression sont effectués par type d'échantillon, pour vérifier la reproductibilité

des mesures. Les courbes exprimant la contrainte en fonction du déplacement sont récupérées, ainsi que l'échantillon dont l'état de surface sera observé au MEB.

5.6.2. Compression des clichés et de la mousse

Les 3 clichés, la mousse adhésive double face, ainsi que les 3 clichés collés sur la mousse sont découpés avec un poinçon de 8 mm de diamètre. Ces découpes sont placées bien au centre entre les 2 mors de compression (les clichés étant suffisamment épais, il n'est pas nécessaire d'utiliser un support de compression). La vitesse de compression est fixée à 1 mm/min. La force initiale de compression est fixée à 5 N et la force finale à 400 N. Trois essais de compression sont effectués par type d'échantillon, pour vérifier la reproductibilité des mesures. On récupère les courbes corrélant la contrainte et la déformation.

5.7. Pressions exercées lors de la fabrication d'une étiquette

Les pressions exercées lors de la fabrication d'une étiquette autoadhésive sont estimées sur une rotative d'impression et de découpe d'étiquettes, pour savoir si il est envisageable d'imprimer puis d'enrouler le papier enduit de microcapsules, sans les rompre. La rotative d'impression flexographique Flexiane, est utilisée, avec les paramètres suivants :

- Papier de référence : Papier couché double face, de 100 μm et 100 g/m².
- Vitesse d'impression/enroulage : 10 m/min.
- Tension de bande : 981 N/m (30 kg pour 30 cm de laize).

5.7.1. Pression exercée au cours de l'impression

Nous allons procéder à des mesures de pression d'impression, en statique, pour 3 clichés différents, afin d'estimer si la pression exercée au cours d'une impression flexographique d'étiquette risque de dégrader les microcapsules. Dans un premier temps, les paramètres d'impression sont réglés en imprimant une bobine de papier couché de 100 μm d'épaisseur, avec une encre aqueuse noire et chacun des 3 clichés fixés avec la mousse double face sur un groupe d'impression différent. Ces clichés font 9 cm de large et sont collés au milieu de la laize. Dès que l'impression obtenue est de qualité, la bobine de papier est retirée et les clichés sont nettoyés. Le papier est alors remplacé par le film sensible à la pression. Cependant, la pression a été réglée pour un papier de 100 μm d'épaisseur, alors que celle du film est de 180 μm . La surépaisseur de 80 μm peut modifier la pression exercée dans la zone de pincement et ainsi fausser les mesures. Il est donc nécessaire d'étudier l'influence de l'épaisseur du support d'impression sur la pression. Pour ce faire, des mesures préliminaires de pression statique sont réalisées avec différentes épaisseurs de support (film Prescale inclus). Ceci afin de pouvoir évaluer la sensibilité de la pression aux variations d'épaisseur du substrat, les réglages d'impressions initiaux restant à chaque fois inchangés. Pour chacun des clichés, on insère dans un premier temps un film sensible à la pression, de 9 cm de large et de

4 cm de long dans la zone de pincement cliché/cylindre de contre pression. La pression statique d'impression est ensuite appliquée pendant 5 secondes.

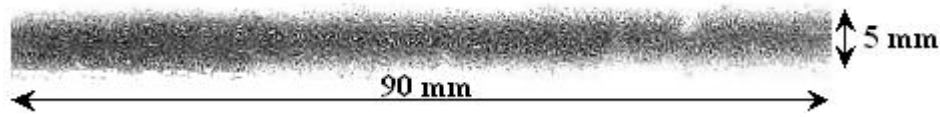


Figure 45 : Empreinte Prescale obtenue après une mesure de pression au cours de l'impression

La mesure de pression, ainsi que celle de la largeur de la zone de contact sont effectuées sur l'empreinte obtenue (Figure 45). L'expérience est reproduite en ajoutant dans la nip, avec le film Prescale, un papier d'épaisseur de 16 μm , aux mêmes dimensions, puis des papiers de 30, 60, 120 et 200 μm d'épaisseur. La pression est ainsi obtenue pour les différentes épaisseurs de support dans la zone d'impression. On peut alors extrapoler la pression « réelle » correspondante à un support de 100 μm d'épaisseur.

5.7.2. Profil de pression

Parallèlement aux mesures de pression exercée au cours de l'impression, des profils de pression peuvent être déterminés : Pour chaque cliché, l'empreinte obtenue (Figure 45) avec le film Prescale seul est scannée, puis convertie en niveau de gris avec le logiciel ImageJ. A l'aide de la fonction « plot profile » du logiciel, les valeurs de niveau de gris sont obtenues sur toute la largeur de la zone de pincement (nip), comme l'illustre la Figure 46. Le niveau de gris est ensuite converti en pression : ce dernier, maximum au centre de l'empreinte, correspond à la pression d'impression du papier de 100 μm , obtenue selon le protocole détaillée dans le paragraphe précédent.

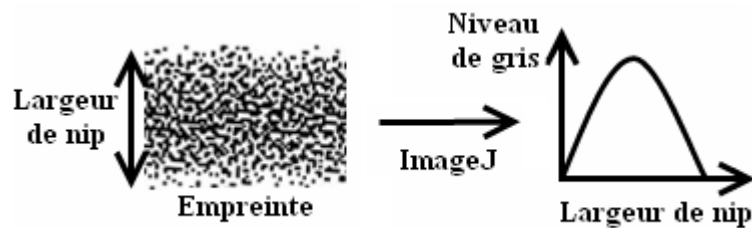


Figure 46 : Conversion d'une empreinte en profil de pression, avec ImageJ

5.7.3. Pression exercée au cours de l'enroulage

Sur ce type de machine, la bande de papier est déroulée pour subir les opérations d'impression et découpe pour ensuite être rembobinée de nouveau afin d'obtenir une bobine finale d'étiquettes. Durant cette dernière étape, la bande de papier subit une pression normale à sa surface. Ainsi il est important d'estimer la valeur de cette pression afin de ne pas dégrader les microcapsules. Celle-ci est liée à la tension de bande du support d'enduction et au rayon de la bobine [13]. Pour mesurer cette pression, quelques bandes de film sensible à la pression, de 30 cm de large (largeur équivalente à la bobine de papier) et de 4 cm de long sont découpées. Ces films sont introduits au niveau du mandrin d'enroulement afin d'évaluer la pression maximale exercée sur le papier lors de l'enroulage. Le papier couché sert alors de support d'enroulage au film. On a estimé que le temps pour régler les paramètres d'impression de la presse (montée en vitesse, réglage et repérage des groupes d'impression les uns par rapports aux autres ...) avant de pouvoir produire les étiquettes de façon optimale, correspond à un enroulement du papier d'environ 1 cm autour du mandrin. Ainsi, les films seront introduits à ce moment là. Cependant, lorsque ces films sont insérés, il se crée ainsi une surépaisseur de 180 μm correspondante à l'épaisseur même du film. Pour compenser cette surépaisseur, on introduit de part et d'autre du film un papier couché d'épaisseur équivalente à celle du film, de façon à faire disparaître cette surépaisseur, comme illustré sur la Figure 47 :

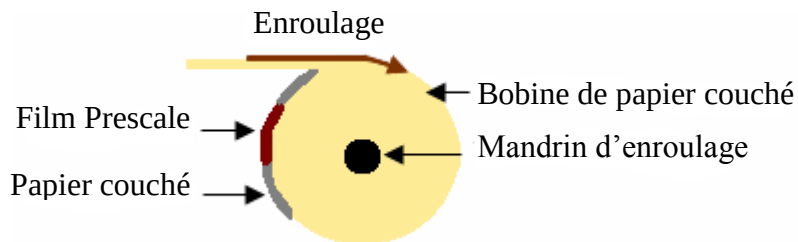


Figure 47 : Principe de mesure de la pression exercée au cours de l'enroulage

La pression d'enroulage sera maintenue pendant 10 minutes avant de dérouler la bobine et de récupérer les films pour analyse. Cette pression est considérée comme une pression « continue » comparée à la pression « instantanée » mesurée au cours de l'impression.

6. Références

- 1 ERICHSEN, http://www.erichsen.fr/pdf/Erichsen-Applicateur_4_ouvertures-1118643418.pdf, consulté le 13 mars 2012
- 2 IGT Testing Systems, <http://www.igt.nl/gb/awm/bestanden/products/f1-uk.pdf>, consulté le 22 mai 2012
- 3 SEMO, http://www.semo.fr/impression_flexo.htm, consulté le 08 juin 2010
- 4 GABO, <http://www.gabo.com/>, consulté le 13 mars 2012
- 5 FUJIFILM, <http://www.fujifilm.com/products/prescale/prescalefilm>, consulté le 13 mars 2012
- 6 Benita S., 1996, Microencapsulation, methods and industrial applications, Drugs and the pharmaceutical sciences, vol. 73, p. 3-20
- 7 Richard J., Benoit J.P., 2000, Microencapsulation, Techniques de l'ingénieur, J2210, p. 1-20
- 8 Jyothi N.V.N., Prasanna P.M., Prabha K.S., Ramaiah P.S., Srawan G.Y., Sakarkar S.N., 2010, Microencapsulation techniques - factors influencing encapsulation efficiency, Journal of Microencapsulation, 27 (3), p. 187-197
- 9 Truffi B., 2000, Elaboration de nouveaux papiers thermiques, Thèse de l'INPG
- 10 Empereur J., 2006, Conception de nouveaux papiers autoadhésifs, Thèse de l'INPG, p. 107-111
- 11 Mäkinen M., 2000, Coating color preparation, Pigment coating and surface sizing of paper. Paper making science and technology, vol. 11, Lehtinen E., Ed., Helsinki: Finnish Paper Engineers Association and TAPPI, p. 658
- 12 Roustan M., Pharamond J.C., Line A., 1999, Agitation. Mélange - Concepts théoriques de base, Techniques de l'ingénieur, J 3800, p. 1-22
- 13 Roisum D.R., 1996, The mechanics of rollers, TAPPI PRESS, p. 11-272

Partie III : Résultats et Discussions

Sommaire

1. Sélection d'un adhésif sensible à la pression	94
1.1. Caractérisation des adhésifs	94
1.2. Stabilité des adhésifs	98
1.3. Sélection de l'adhésif	104
2. Coacervation complexe de la gélatine et de la carboxyméthylcellulose.....	107
2.1. Choix des matériaux.....	107
2.2. Premiers résultats	108
2.3. Optimisation du procédé	112
2.4. Adhésion.....	115
2.5. Conclusion.....	118
2.6. Références	119
3. Polymérisation <i>in situ</i> aminoplaste	122
3.1. Modification de l'adhésif	122
3.2. Encapsulation de l'adhésif	129
3.3. Conclusion.....	135
4. Comparaison des microcapsules élaborées par différents procédés	138
4.1. Généralités.....	138
4.2. Taille et morphologie	140
4.3. Adhésion.....	144
4.4. Sélection du procédé d'encapsulation	149
4.5. Références	150

5. Enduction et compression de capsules de synthèse	154
5.1. Caractérisation des capsules de synthèse	154
5.2. Enduction des capsules de synthèse	155
5.3. Compression des capsules de synthèse	169
5.4. Conclusion.....	181
5.5. Références	182
6. Fabrication de l'étiquette 'écologique' à l'échelle du laboratoire	185
6.1. Caractérisation des particules utilisées.....	185
6.2. Formulation du bain d'enduction	186
6.3. Enduction	194
6.4. Propriétés de l'étiquette 'écologique'	200
6.5. Conclusion.....	205
6.6. Références	206
7. Préparation au transfert industriel	209
7.1. Rappel du choix des procédés industriels.....	209
7.2. Contraintes de fabrication des étiquettes autoadhésives	210
7.3. Pression d'application des étiquettes autoadhésives	220
7.4. Potentiel d'adhésion et applications industrielles	223
7.5. Références	227

Introduction

Dans un premier temps, 3 adhésifs sensibles à la pression sont caractérisés afin de déterminer leur aptitude à être encapsulé. Ce sont des adhésifs acryliques industriels, en émulsion aqueuse, classiquement utilisés dans la fabrication d'étiquettes autoadhésives.

L'adhésif le plus adapté est ensuite encapsulé par 2 méthodes. La première correspond à la technique de coacervation, avec l'utilisation de polymères d'origine naturelle comme carapace. La deuxième technique d'encapsulation utilisée est la polymérisation *in situ* aminoplaste. Les propriétés des capsules élaborées sont comparées à celles produites par 2 autres techniques d'encapsulation réalisées au LAGEP, le spray-cooling et le spray-drying. Ceci, afin de sélectionner la technique de microencapsulation d'adhésif la plus probante pour la suite du projet.

En parallèle, des capsules de synthèse, contenant de l'huile, sont utilisées pour des essais d'enduction à barre (de Meyer) et par procédé flexographique, afin de préparer les futurs essais de couchage des capsules contenant l'adhésif. Ces capsules de synthèse permettent aussi d'étudier la résistance à la compression d'une couche de microcapsules.

Ensuite, les capsules d'adhésif produites par la technique d'encapsulation la plus intéressante (i.e., les capsules les plus adhésives) sont enduites sur papier, afin de concevoir l'étiquette autoadhésive 'écologique' à l'échelle du laboratoire. Une technique de couchage traditionnelle est étudiée (couchage à barre de Meyer) ainsi qu'une technique d'impression (sérigraphie), plus innovante, dans le contexte de l'étude.

Enfin, une étude de faisabilité de fabrication de ce nouveau produit sur une rotative d'impression flexographique, classiquement utilisée pour imprimer et découper des étiquettes autoadhésives, est présentée. Les performances finales du nouveau produit autoadhésif sont comparées à celles de différents produits autoadhésifs industriels (enveloppes, timbres ...) dont les étiquettes autoadhésives.

Résultats et Discussions - Chapitre 1

Sélection d'un adhésif sensible à la pression

1. Sélection d'un adhésif sensible à la pression	94
1.1. Caractérisation des adhésifs	94
1.1.1. Généralités.....	94
1.1.2. Caractéristiques de base	94
1.1.3. Rhéologie	95
1.1.4. Spectroscopie Infrarouge.....	97
1.1.5. Pelage	98
1.2. Stabilité des adhésifs	98
1.2.1. Stabilité vis à vis des conditions expérimentales de microencapsulation	98
1.2.2. Stabilité avec l'ajout de solvant.....	101
1.3. Sélection de l'adhésif	104

Index des figures

Figure 48 : Comparaison de la répartition en taille de particule des 3 PSA.....	95
Figure 49 : Comportement rhéologique des 3 PSA.....	95
Figure 50 : Comparaison des spectres IRTF-ATR des 3 PSA	97
Figure 51 : Evolution de la répartition en taille de particule du PSA 1 avec la variation des conditions expérimentales de microencapsulation	99
Figure 52 : Evolution de la répartition en taille de particule du PSA 2 avec la variation des conditions expérimentales de microencapsulation	99
Figure 53 : Evolution de la répartition en taille de particule pour le PSA 3 avec la variation des conditions expérimentales de microencapsulation.....	100
Figure 54 : Variation du potentiel zêta des 3 PSA avec le pH	101
Figure 55 : Evolution de la répartition en taille de particule du PSA 1 avec l'ajout d'acétate d'éthyle.....	102
Figure 56 : Evolution de la répartition en taille de particule du PSA 2 avec l'ajout d'acétate d'éthyle.....	103
Figure 57 : Evolution de la répartition en taille de particule du PSA 3 avec l'ajout de solvants	103

Index des tableaux

Tableau 14 : Caractéristiques de base des 3 PSA.....	94
Tableau 15 : Comportement rhéologique des 3 PSA	96
Tableau 16 : Nombre d'onde caractéristique des PSA.....	97
Tableau 17 : Force de pelage des 3 PSA	98
Tableau 18 : Effet des variations des conditions expérimentales de microencapsulation sur la taille des micelles des 3 PSA.....	100
Tableau 19 : Compatibilité des 3 PSA avec 3 solvants.....	102

Index des équations

Équation 2: Modèle d'Ostwald	96
------------------------------------	----

1. Sélection d'un adhésif sensible à la pression

1.1. Caractérisation des adhésifs

1.1.1. Généralités

Nous disposons de 3 adhésifs de la société SEALOCK. Ce sont des adhésifs acryliques, en émulsion aqueuse. Ces produits sont destinés à l'industrie papetière, pour la fabrication de sacs en papier, d'étiquette ou encore pour des reliures. Ils seront respectivement référencés PSA 1, PSA 2 et PSA 3.

Les PSA 1 et 3 sont composés principalement de copolymères acryliques et de colophane, alors que le composant principal du PSA 2 est une résine acrylique. Le tensioactif utilisé pour stabiliser l'émulsion est anionique, de type SDS.

1.1.2. Caractéristiques de base

Le taux de matière sèche (mesuré après séchage pendant 48 heures dans une étuve à 100 °C), le pH, la conductivité des 3 PSA ainsi que leur température de transition vitreuse (Tg) sont représentés dans le Tableau 14:

Référence	PSA 1	PSA 2	PSA 3
Taux de matière sèche (%)	40 %	45 %	60 %
pH	7,1	6,8	5,0
Conductivité (mS/cm)	4,86	6,20	4,13
Tg (°C)	-64	-50	-35

Tableau 14 : Caractéristiques de base des 3 PSA

On remarque que le PSA 3 a le taux de matière sèche le plus élevé, autour de 60 %. Il a également le pH le plus acide. Les PSA 1 et 3, ayant la même composition de base, ont une conductivité proche. La température de transition vitreuse a été déterminée autour de -64, -50 et -35 °C respectivement pour les PSA 1, 2 et 3. Ces Tg correspondent aux valeurs des transitions vitreuses classiques des matières premières d'un PSA, situés entre -25 et -70 °C. La différence de Tg peut s'expliquer par la présence ou non d'additifs, ainsi que leur teneur dans les formulations, en particulier concernant les plastifiants. Elle pourrait aussi s'expliquer par des longueurs de chaîne des unités structurales différentes.

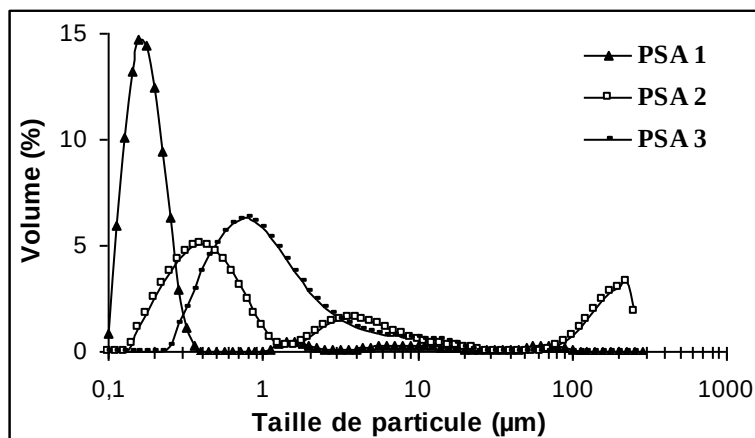


Figure 48 : Comparaison de la répartition en taille de particule des 3 PSA

La taille classique des particules composant ce type de PSA est comprise entre 0,1 et 3 μm . C'est ce qui est observé sur la Figure 48 pour les 3 PSA étudiés. Cependant, quelques différences existent. Le PSA 1 est composé principalement de micelles ayant un diamètre centré autour de 0,16 μm , avec une distribution très resserrée. Le PSA 3 possède une taille de particule bien plus élevée, avec une distribution bien plus large. En effet, sa taille de particule se situe principalement entre 0,3 et 3 μm . Enfin, on observe 3 populations différentes pour le PSA 2, respectivement autour de 0,4 μm (taille principale), 5 μm et enfin 200 μm . Cette dernière correspond probablement à des agglomérats. Cette hétérogénéité peut être expliquée par la tendance de ce type d'émulsion à flocculer, notamment pendant les étapes de transport ou de stockage. La présence de nombreux additifs ajoutés dans la formulation de ce type de PSA (épaississant, anti-mousse, agent tackifiant ...) peut aussi être à l'origine de ce phénomène.

1.1.3. Rhéologie

Le comportement rhéologique des 3 PSA, représenté sur la Figure 49, est mesuré sur une gamme de cisaillement allant de 10 à 2500 s^{-1} :

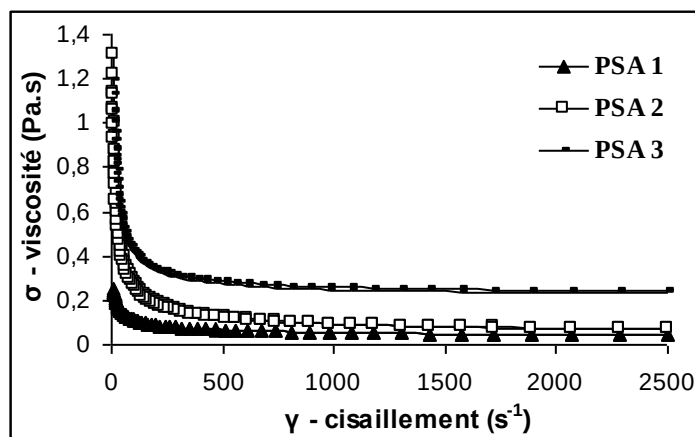


Figure 49 : Comportement rhéologique des 3 PSA

La Figure 49 met en évidence que les 3 PSA ont un comportement rhéofluidifiant car leur viscosité diminue avec l'augmentation du taux du cisaillement. Le PSA 3 est plus visqueux que les 2 autres, car il a le taux de matière sèche le plus élevé. Les 3 PSA sont relativement fluides. Leur comportement rhéofluidifiant, ainsi que leur viscosité relativement faible à différents taux de cisaillement (Tableau 15) leur permettra d'être encapsulé par de nombreux procédés d'encapsulation.

Référence	PSA 1	PSA 2	PSA 3
Viscosité (mPa.s) à 40 s ⁻¹ et à 2500 s ⁻¹	146	490	564
	42	71	240
Contrainte (Pa) à 40 s ⁻¹ et à 2500 s ⁻¹	6,2	20,4	23,9
	108	171	601
Facteur de consistance (k)	0,5	3,8	1,8
Indice d'écoulement (n)	0,68	0,46	0,72
Coefficient de détermination (R ²)	0,99	0,99	0,99

Tableau 15 : Comportement rhéologique des 3 PSA

Leur comportement rhéologique correspond au modèle d'Ostwald :

$$\sigma = k \gamma^n$$

Équation 2: Modèle d'Ostwald

Avec σ la contrainte de cisaillement (Pa) et γ le cisaillement (s⁻¹). k et n sont 2 coefficients reflétant, respectivement, la consistance et l'indice d'écoulement.

En effet, en traçant l'évolution du logarithme de la contrainte en fonction du logarithme du cisaillement, les coefficients k et n peuvent être déterminés (Tableau 15). Les coefficients de détermination ainsi obtenus sont très proches de 1, comme l'indique le Tableau 15. Ce modèle est donc pertinent pour caractériser le comportement rhéologique de nos 3 PSA. Leur indice d'écoulement, reporté dans le Tableau 15, est inférieur à 1, ce qui confirme le comportement rhéofluidifiant, illustré sur la Figure 49. Le PSA 2 à l'indice d'écoulement le plus bas, il est donc plus sensible au cisaillement que les 2 autres.

1.1.4. Spectroscopie Infrarouge

Les 3 spectres IRTF, mesurés par ATR sont superposés sur la Figure 50 :

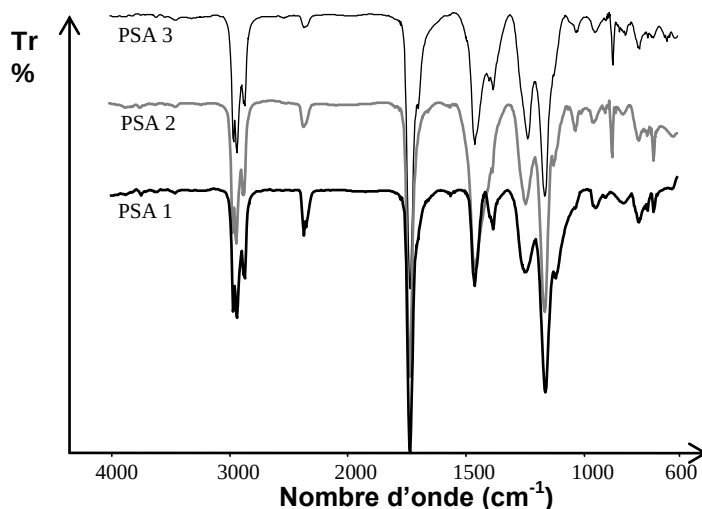


Figure 50 : Comparaison des spectres IRTF-ATR des 3 PSA

La Figure 50 montre que ces 3 PSA ont des spectres très proches, avec les mêmes pics principaux, représentés dans le tableau suivant :

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaison
2956 - 1457 - 1380	-CH ₃
2930	-CH ₂
2860	-CH
1730	C=O
1240	O-C=O
1160	C-O-C

Tableau 16 : Nombre d'onde caractéristique des PSA

La présence d'une bande principale à 1730 cm⁻¹ est significative de la nature acrylique des 3 PSA. Les signaux à 1240 et 1160 cm⁻¹ sont représentatifs des liaisons carbone – oxygène et confirme la nature acrylique de ces PSA. Les pics à 2956, 2930, 2860, 1457 et 1380 cm⁻¹ correspondent aux carbones aliphatiques formant le squelette principal de la structure de ces 3 PSA, comme indiqué dans le Tableau 16.

La légère différence de spectre entre les 3 PSA provient de la présence d'un petit pic à 875 cm⁻¹ pour les PSA 2 et 3. Il correspond à la présence d'un noyau aromatique. Ce noyau peut provenir d'un amorceur aromatique, de type peroxyde de benzoyle, utilisé pour la polymérisation en émulsion. Cela pourrait aussi être dû à l'ajout d'un additif dans la formulation des PSA 2 et 3.

1.1.5. Pelage

Les tests de pelage ont été réalisés à partir d'un complexe « papier calque / adhésif / papier calque ». Pour ce faire, les adhésifs ont été déposés à la surface d'un premier papier calque puis recouvert par un second. L'adhésion a été réalisée grâce à l'application d'un rouleau de 3 kg (3 passages). La force de pelage a ensuite été mesurée à l'aide d'un peel tester. Les résultats sont reportés dans le Tableau 17 :

Adhésif	Force de pelage (N/2,5 cm)	Masse déposée (g/m ²)	Taux de matière sèche (%)	Energie d'adhésion (J/g d'adhésif sec)
PSA 1	1,7	20	40	8,5
PSA 2	3,5	16	45	19,4
PSA 3	12,7	18	60	47,0

Tableau 17 : Force de pelage des 3 PSA

La force de pelage indique que le PSA 3 est celui qui donne un assemblage ayant la force d'adhésion la plus importante (force de pelage de 12,7 N). D'autre part, les PSA 1 et 2 ont une adhésion relativement faible, car leur force de pelage est inférieure à 4 N. Cependant, les dépôts d'adhésifs étant légèrement différents, on caractérise l'adhésion par l'énergie d'adhésion nécessaire pour peler les PSA étudiés. Cette énergie est obtenue multipliant la force de pelage par la longueur sur laquelle s'effectue le test, et en divisant le tout par le dépôt sec d'adhésif sur la surface considérée. Cette grandeur est plus pertinente pour comparer les PSA. Elle confirme la même tendance, dans le Tableau 17, avec une énergie d'adhésion du PSA 3 2,5 fois supérieure à celle du PSA 2. Le pouvoir adhésif du PSA 2 est lui même 2 fois plus élevé que celui du PSA 1. Ce dernier sera donc plutôt réservé à des applications où le complexe autoadhésif doit être décollable très facilement.

1.2. Stabilité des adhésifs

1.2.1. Stabilité vis à vis des conditions expérimentales de microencapsulation

Nous allons ici observer l'évolution de la répartition en taille des particules des PSA avec les variations de pH, de température ou de conductivité pouvant survenir lors d'un procédé de microencapsulation, principalement de type chimique ou physico-chimique. Si l'adhésif n'est pas stable, il sera recommandé de ne pas l'encapsuler avec ce type de procédé.

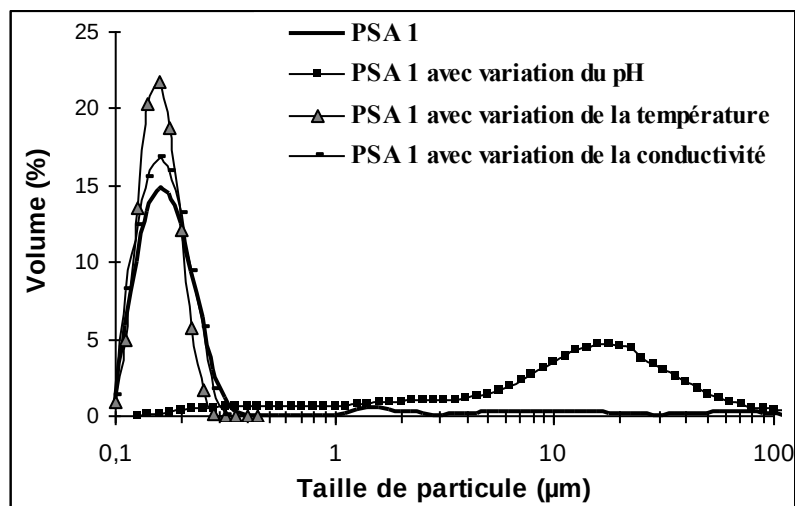


Figure 51 : Evolution de la répartition en taille de particule du PSA 1 avec la variation des conditions expérimentales de microencapsulation

La Figure 51 indique que les variations de température et de conductivité augmentent légèrement le pourcentage de petites particules (autour de 0,16 μm). En revanche, la variation du pH conduit à l'agglomération des micelles du PSA 1, formant ainsi des agglomérats de taille moyenne autour de 20 μm. Cet adhésif n'est donc pas stable dans des conditions où un changement de pH doit être opéré.

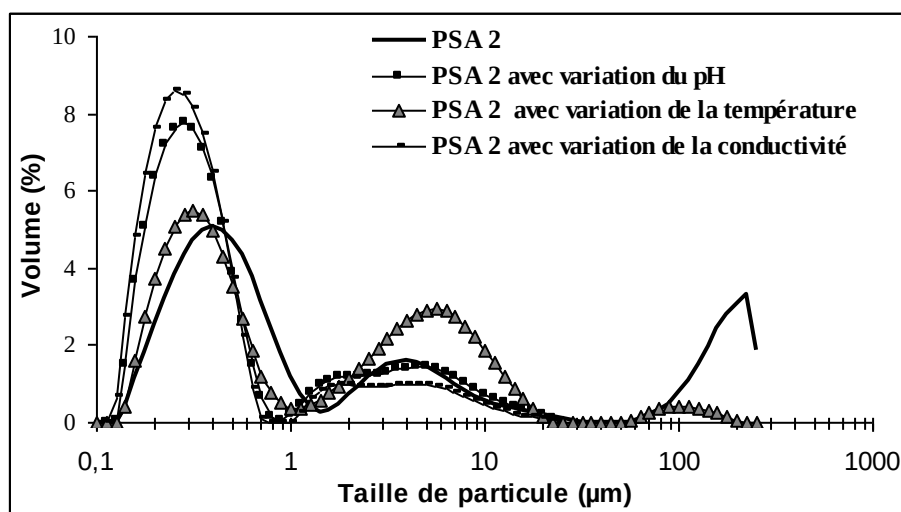


Figure 52 : Evolution de la répartition en taille de particule du PSA 2 avec la variation des conditions expérimentales de microencapsulation

D'après la Figure 52, la variation de température double quasiment le pourcentage des particules de taille moyenne, centrée autour de 6 μm et réduit fortement la présence des agglomérats, autour de 200 μm. L'augmentation de la conductivité et du pH ont le même effet, à savoir qu'il y a disparition des très grosses particules et augmentation significative du pourcentage de petites particules, centrées autour de 0,3 μm. La variation des conditions expérimentales semble permettre de désagréger les micelles agglomérées du PSA 2.

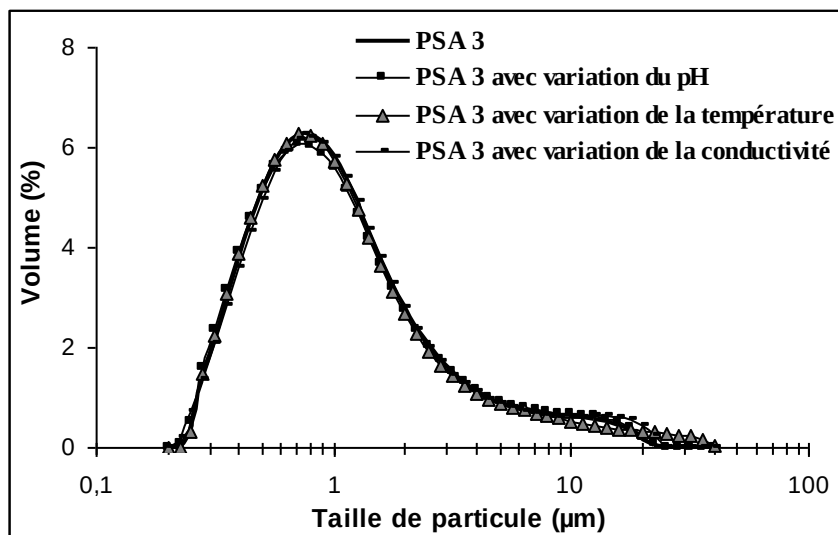


Figure 53 : Evolution de la répartition en taille de particule pour le PSA 3 avec la variation des conditions expérimentales de microencapsulation

La Figure 53 met en évidence que la variation des conditions expérimentales n'a aucun effet sur la taille des micelles du PSA 3. En effet, la répartition en taille, globalement centrée autour de 0,8 μm , reste parfaitement stable avec les différentes conditions expérimentales. Ainsi ce PSA est très intéressant dans le cas d'une encapsulation par variation de pH, de température et par ajout d'un sel.

Le comportement de ces 3 PSA vis-à-vis des variations de conditions expérimentales est récapitulé dans le Tableau 18 :

	PSA 1			PSA 2			PSA 3		
	T	pH	Conductivité	T	pH	Conductivité	T	pH	Conductivité
Petites micelles (entre 0,1 et 1 μm)	+	-	+	+	+	+	0	0	0
Moyennes micelles (entre 1 et 20 μm)	-	+	-	+	0	-	0	0	0
Agglomérats	0	+	0	-	-	-	0	0	0

Tableau 18 : Effet des variations des conditions expérimentales de microencapsulation sur la taille des micelles des 3 PSA

Légende : + : augmentation du nombre de particules
 - : diminution du nombre de particules
 0 : pas d'effet significatif

Afin d'analyser l'évolution de la répartition en taille de particule des PSA, des mesures de potentiel zêta ont été réalisées à 2 pH différents, à conductivité constante (à 0,23 mS/cm, ajustée avec du chlorure de potassium à 10^{-4} mol/l) :

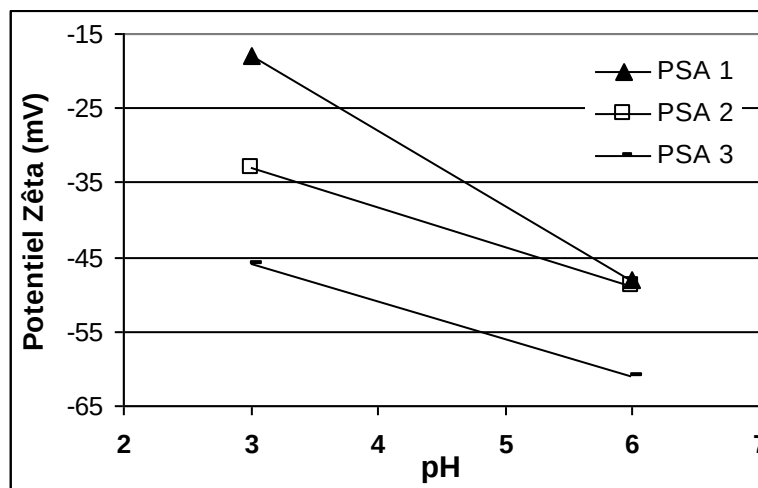


Figure 54 : Variation du potentiel zêta des 3 PSA avec le pH

A pH acide, le potentiel zêta du PSA 1 est nettement moins anionique que les 2 autres PSA, à -19 mV, contre -33 et -46 mV respectivement pour le PSA 2 et le PSA 3. De plus, son potentiel décroît fortement, en valeur absolue, quand le pH du milieu diminue de 6 à 3, avec une pente mesurée à -10 mV/unité de pH. Dans les mêmes conditions, le potentiel zêta des PSA 2 et 3 évolue moins, comme l'illustre la Figure 54, avec des pentes mesurées autour de -5 mV/unité de pH. Ce phénomène met en évidence la présence d'un tensioactif sensible au pH utilisé pour stabiliser l'émulsion du PSA 1, de type acide carboxylique gras. Ce type de tensioactif va perdre une partie de ses charges anioniques, par protonation, quand son pKa (autour d'une valeur de pH 4) est atteint. Ceci aura pour conséquence de décroître fortement la répulsion entre les micelles et favoriser le phénomène de floculation, créant ainsi l'augmentation de la taille de particule.

Concernant le PSA 2, l'augmentation de la conductivité favorise nettement l'apparition de petites particules (Tableau 18), traduisant probablement la présence de plus grandes forces de répulsion entre les particules. Cela provient du phénomène d'écrantage des micelles, provoqué par la présence des ions monovalents du sel ajouté pour augmenter la conductivité.

Enfin, pour le PSA 3, la parfaite stabilité en taille de l'adhésif s'explique par l'utilisation plus que probable d'un tensioactif à charge permanente, insensible au pH ou à la conductivité, comme par exemple dans le cas d'un groupement ammonium quaternaire.

1.2.2. Stabilité avec l'ajout de solvant

Même si la non utilisation de solvants organiques est préconisée dans notre étude, pour des raisons écologiques, la compatibilité entre certains solvants et les 3 PSA est quand même testée, afin d'étendre au maximum le choix du procédé d'encapsulation d'adhésif, même si il nécessite l'utilisation de tels produits. Nous observons ici l'évolution de la répartition en taille de particule des 3 PSA avec l'ajout de 3 solvants : acétone, éthanol et acétate d'éthyle. Si

l'adhésif n'est pas stable, il sera recommandé de ne pas l'encapsuler avec un procédé nécessitant l'emploi de ces solvants. Il peut être vérifié, dans un premier temps, si l'ajout de solvants avec les adhésifs considérés ne cause pas la précipitation de ces derniers. Ces observations sont reportées dans le Tableau 19 :

Solvant	PSA 1	PSA 2	PSA 3
Acétone	Précipite	Précipite	Précipite
Ethanol	Précipite	Précipite	Pas de précipitation
Acétate d'éthyle	Pas de précipitation	Pas de précipitation	Pas de précipitation

Tableau 19 : Compatibilité des 3 PSA avec 3 solvants

Le Tableau 19 indique que les PSA 1 et 2 précipitent avec l'ajout d'acétone et d'éthanol. Il ne sera alors pas possible d'encapsuler ces 2 PSA avec un procédé nécessitant l'utilisation de ces 2 solvants. En revanche, ils semblent compatibles avec l'acétate d'éthyle. Ainsi l'évolution de la répartition en taille de particule pour ces 2 PSA est étudiée uniquement après mélange avec l'acétate d'éthyle. Concernant le PSA 3, il précipite seulement avec l'ajout d'acétone. L'évolution de sa répartition en taille de particule est donc analysée après ajout d'éthanol et d'acétate d'éthyle.

Ce tableau nous permet également de valider l'acétone comme solvant pour nettoyer les matériaux souillés par ces 3 PSA (comme indiqué dans le Manuel FINAT 6^{ème} édition).

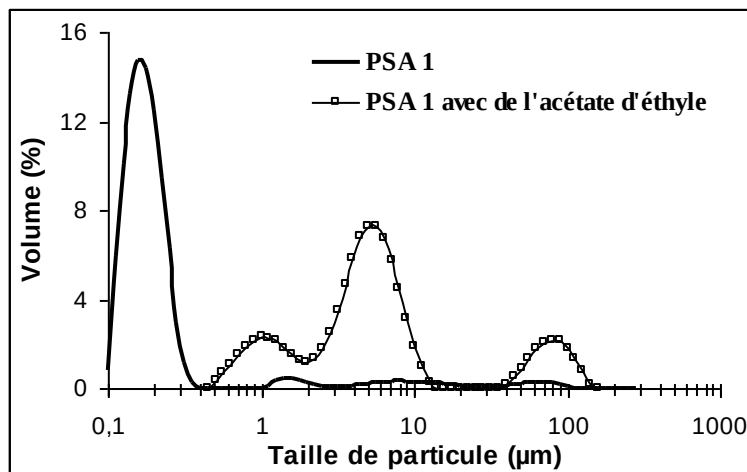


Figure 55 : Evolution de la répartition en taille de particule du PSA 1 avec l'ajout d'acétate d'éthyle

La Figure 55 montre que l'ajout d'acétate d'éthyle modifie considérablement la répartition en taille de particules du PSA 1. En effet, on observe la disparition des petites particules de 0,16 μm de diamètre, qui s'agglomèrent pour faire apparaître 3 populations, respectivement centrées autour de 1, 5 et 80 μm . Cet adhésif n'est donc pas stable dans des conditions où l'ajout d'acétate d'éthyle est indispensable.

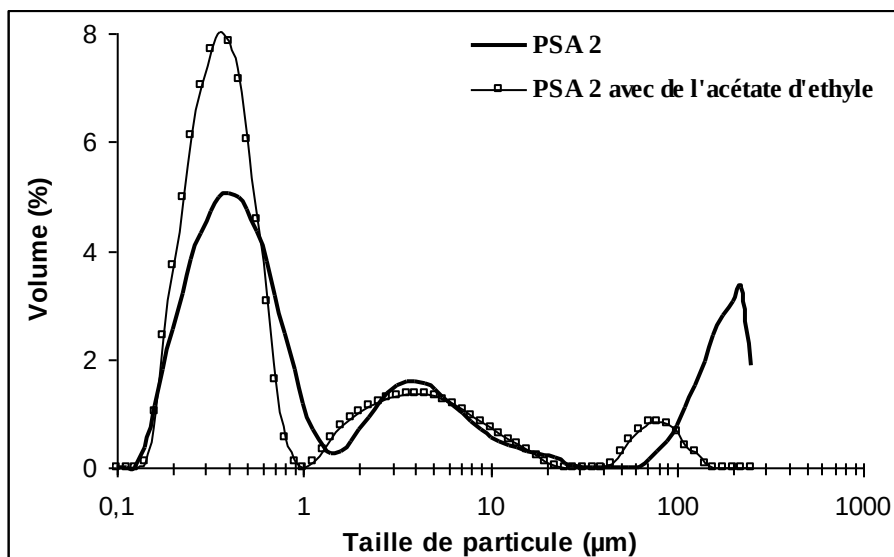


Figure 56 : Evolution de la répartition en taille de particule du PSA 2 avec l'ajout d'acétate d'éthyle

L'ajout d'acétate d'éthyle double quasiment le pourcentage de petites particules de 0,4 μm de diamètre, comme le montre la Figure 56. Le pourcentage des particules de taille moyenne évolue peu. En revanche, il diminue par un facteur de 3, le pourcentage de grosses particules, initialement centré autour de 200 μm et ramène leur taille vers une valeur centrée autour de 80 μm .

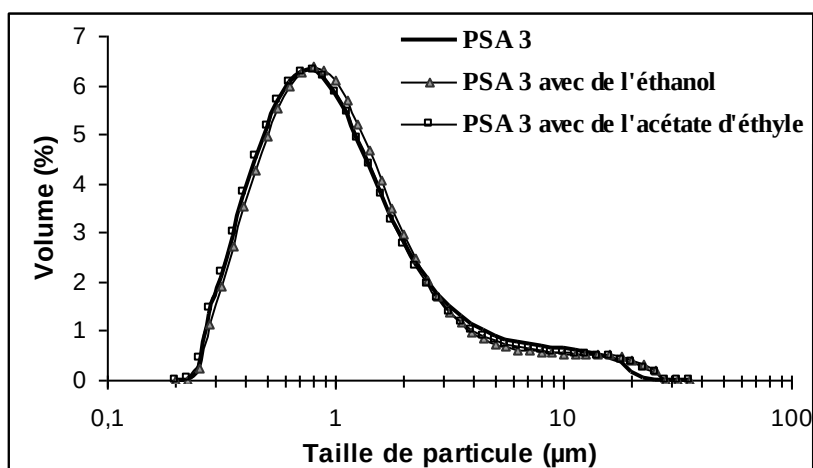


Figure 57 : Evolution de la répartition en taille de particule du PSA 3 avec l'ajout de solvants

La répartition en taille du PSA 3 est parfaitement stable avec l'ajout d'éthanol, mais également en mélange avec de l'acétate d'éthyle, comme illustré sur la Figure 57. La stabilité de cette émulsion offre ainsi une plus large gamme de procédé d'encapsulation par rapport aux 2 autres PSA.

1.3. Sélection de l'adhésif

Nous disposons de 3 PSA acryliques industriels, en émulsion aqueuse. Les différences de composition et de comportement ont été analysées, en vue de futurs essais d'encapsulation par procédé chimique ou physico-chimique. Le PSA 3 est le plus visqueux car il contient le plus haut taux de matière sèche, autour de 60 %, contre respectivement 40 et 45 % pour les PSA 1 et 2. Les tests de pelage montrent aussi qu'il possède le pouvoir adhésif le plus élevé. La répartition en taille de particule des 3 PSA est comprise entre 0,1 et 3 μm . Le PSA 3 est le seul adhésif acide, les 2 autres ayant un pH neutre.

L'évolution de la taille de particule des 3 PSA a été caractérisée, sous différentes conditions expérimentales (variation du pH, de la température et de la conductivité) et avec l'ajout de certains solvants organiques classiquement utilisés en microencapsulation, pour vérifier la compatibilité des PSA avec certains procédés d'encapsulation chimiques ou physico-chimiques. Le seul PSA parfaitement stable aux variations des conditions expérimentales est le PSA 3. Il est aussi le seul compatible avec 2 des 3 solvants testés, sa granulométrie restant parfaitement identique.

Ainsi, de par sa parfaite stabilité, dans toutes les conditions testées et son pouvoir adhésif élevé, permettant d'entrevoir une meilleure adhésion finale des futures capsules, le PSA 3 semble de loin le plus intéressant pour être microencapsulé. Il sera donc utilisé tout au long du projet pour les essais d'encapsulation, par des procédés tels que la coacervation, utilisant des biomatériaux (gélatine, carboxyméthylcellulose) comme carapace, ou encore par polymérisation *in situ* aminoplaste.

Résultats et Discussions - Chapitre 2

Coacervation complexe de la gélatine et de la carboxyméthylcellulose

2. Coacervation complexe de la gélatine et de la carboxyméthylcellulose.....	107
2.1. Choix des matériaux.....	107
2.2. Premiers résultats	108
2.2.1. Paramètres initiaux.....	108
2.2.2. Observation des microcapsules	110
2.3. Optimisation du procédé	112
2.3.1. Influence de la quantité de carapace.....	113
2.3.2. Influence de la masse moléculaire de la gélatine	114
2.4. Adhésion.....	115
2.5. Conclusion.....	118

Index des figures

Figure 58 : Evolution de la charge de la gélatine avec la variation du pH.....	107
Figure 59 : Influence de la quantité du glyoxal sur la taille des microcapsules obtenues par coacervation complexe gélatine/CMC	109
Figure 60 : Photographie des microcapsules par produites par coacervation prise au microscope optique (x1000).....	110
Figure 61 : Photographie au MEB des microcapsules produites par coacervation après séchage (a) pendant 48h et (b) après 20 min à l'air libre	110
Figure 62 : Photographie au MEB des microcapsules produites par coacervation (a) avant et (b) après nettoyage	111
Figure 63 : Influence de la quantité de carapace sur la taille des microcapsules obtenues par coacervation	113
Figure 64 : Photographie au MEB des microcapsules produites par coacervation après nettoyage avec (a) 27,8 % et (b) 9,4 % de carapace.....	114
Figure 65 : Influence de la masse moléculaire de la gélatine sur la taille des microcapsules obtenues par coacervation	115
Figure 66 : Evolution de l'énergie d'adhésion d'un mélange adhésif - CMC et des capsules élaborées par coacervation, en fonction du ratio carapace/adhésif	117

Index des tableaux

Tableau 20 : Principaux paramètres de l'encapsulation par coacervation complexe.....	108
Tableau 21 : Force et énergie de pelage de l'adhésif et des différentes microcapsules	116

2. Coacervation complexe de la gélatine et de la carboxyméthylcellulose

2.1. Choix des matériaux

Dans le cadre de la fabrication d'une étiquette 'écologique' par microencapsulation d'adhésif, des biomatériaux ont été présélectionnés pour être utilisés comme carapace pour encapsuler le PSA sélectionné. Il s'agit de la gélatine, de la carboxyméthylcellulose et du chitosane. Ces matériaux, issus de ressources renouvelables, sont souvent utilisés en coacervation. Le mélange de l'adhésif avec le chitosane n'est pas stable car ce polycation floccule avec le tensioactif anionique de l'adhésif. Il apparaît alors de gros agglomérats, empêchant l'encapsulation. Ainsi, ce polymère ne sera pas retenu dans la suite de l'étude. En revanche, avec la carboxyméthylcellulose et avec la gélatine (lorsque le pH est supérieur à son point isoélectrique), aucune interaction ionique avec l'adhésif n'est observée, le mélange est parfaitement stable. On peut alors utiliser ces 2 polymères pour encapsuler l'adhésif par coacervation complexe à base de gélatine et de CMC.

Le point isoélectrique de la gélatine a été déterminé, comme le montre la Figure 58. Elle indique que la charge de la gélatine varie avec la variation du pH. En effet, la gélatine est très nettement cationique à pH 4 avec une charge de 400 mV environ, alors qu'à pH 6,6 la charge est négative à -190 mV, la gélatine est alors anionique. La gélatine est globalement non ionique pour un pH de 5,2. C'est donc son point isoélectrique. Cette valeur se trouve dans la gamme fournie par le fabricant, entre 4,7 et 5,2. Le coacervat de la gélatine avec la carboxyméthylcellulose se formera donc progressivement à partir d'un pH d'environ 5,2.

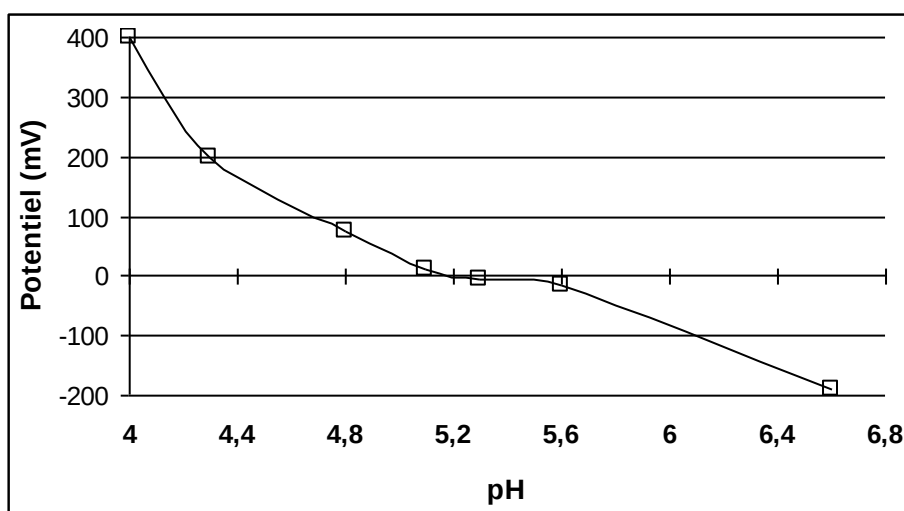


Figure 58 : Evolution de la charge de la gélatine avec la variation du pH

2.2. Premiers résultats

2.2.1. Paramètres initiaux

Les paramètres d'encapsulation par coacervation ont été fixés dans un premier temps comme indiqué dans le Tableau 20 :

Paramètres	Extrait sec (%)	Carapace / adhésif (% en masse)	CMC / gélatine (% en masse)	Vitesse d'agitation (tr/min)
Coacervation complexe	10 à 20	20	33	500 à 1500

Tableau 20 : Principaux paramètres de l'encapsulation par coacervation complexe

L'encapsulation s'effectue en milieu aqueux dilué (extrait sec entre 10 et 20 %, comme l'indique le Tableau 20), dans le but de diminuer la présence éventuelle d'agglomérats et de faciliter l'observation de la formation des microcapsules. Cependant, à l'échelle industrielle, l'extrait sec devra se situer au minimum à 30 % pour augmenter la quantité des microcapsules produites par essai. Le pourcentage de carapace (gélatine et CMC) par rapport à l'adhésif, indiqué dans le Tableau 20, correspond à une valeur basse classiquement utilisée à l'échelle industrielle. Les 2 biopolymères sont des produits commerciaux de masse moléculaire 'moyenne'. Concernant la réticulation de la membrane, nous utilisons du glyoxal ($C_2H_2O_2$), préféré au formaldéhyde (CH_2O) [1] dont le caractère cancérigène est plus prononcé. Le temps de réticulation est fixé à 5 heures. Plusieurs références font état de l'utilisation du glyoxal pour réticuler un film de gélatine [2 ; 3], mais il est très peu utilisé en coacervation complexe. Ainsi, le ratio glyoxal/carapace va varier entre 5 et 20 %, pour estimer l'impact du glyoxal sur la granulométrie et la résistance des capsules produites.

La Figure 59 représente la répartition en taille de particule des microcapsules obtenues pour 2 quantités de glyoxal différentes :

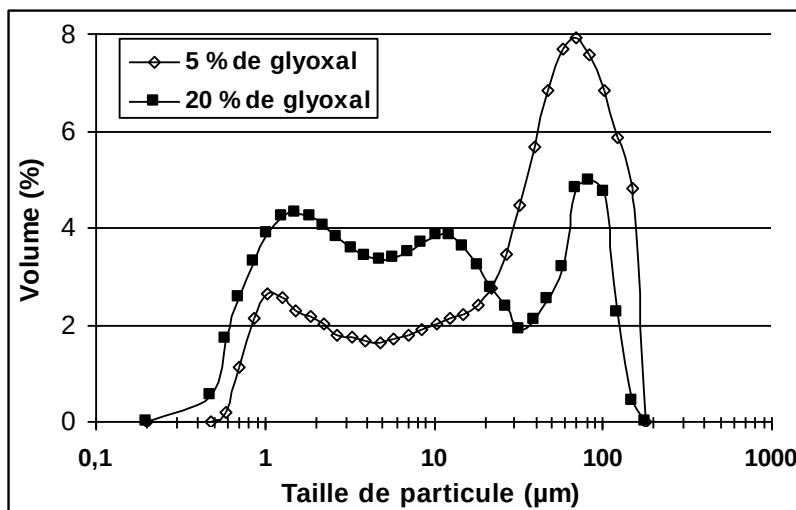


Figure 59 : Influence de la quantité du glyoxal sur la taille des microcapsules obtenues par coacervation complexe gélatine/CMC

Concernant l'essai avec 5 % de glyoxal, 2 populations de particules différentes sont observées sur la Figure 59, l'une centrée autour de 1,1 μm et l'autre autour de 70 μm . La première population correspond probablement à la taille des microcapsules individualisées, alors que la deuxième met en évidence la présence d'agglomérats de particules. Concernant l'essai avec 20 % de glyoxal, 3 populations de particules différentes sont observées, une première centrée autour de 1,5 μm , une seconde autour de 11 μm et enfin une dernière centrée au environ de 85 μm , correspondant aux agglomérats. La répartition en taille de particule correspondant à l'essai avec 20 % de glyoxal montre clairement une diminution des agglomérats et un pourcentage de petites particules, inférieures à 20 μm , qui a doublé par rapport à l'essai avec 5 %. Il semble donc que l'augmentation de la quantité du glyoxal limite la formation d'agglomérats, probablement en immobilisant/neutralisant les macromolécules par réticulation. Ceci peut aussi s'expliquer en partie par la différence d'extrait sec mesuré (après stockage pendant 24h sous hotte des échantillons) à 10 % et 16 %, respectivement, pour 20 % et 5 % de glyoxal. Cette différence provient principalement de l'évaporation de l'eau pendant le procédé d'encapsulation et le stockage.

Enfin, on observe pour les 2 courbes une première taille de particule centrée entre 1,1 et 1,5 μm et qui s'étend jusqu'à 5 μm environ. Il s'agit certainement des microcapsules d'adhésif produites par coacervation.

2.2.2. Observation des microcapsules

L'analyse granulométrique des microcapsules est ensuite confirmée par des observations optiques en phase liquide (Figure 60) :

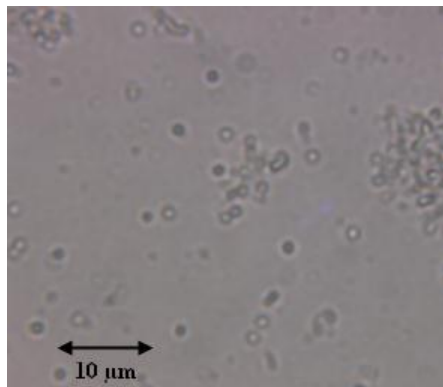


Figure 60 : Photographie des microcapsules par produites par coacervation prise au microscope optique (x1000)

L'observation au microscope des capsules, produites avec 20 % de glyoxal, est difficile car la taille principale des microcapsules, située entre 1 et 5 μm , correspond à la limite de résolution du microscope optique, comme constaté sur la Figure 60. Il peut cependant être observé que les microcapsules obtenues sont plutôt sphériques. On aperçoit des microcapsules individuelles, mais aussi des agglomérats de capsules.

Les capsules sont ensuite observées au MEB. Dans un premier temps, quelques gouttes de la suspension contenant les capsules sont visualisées après séchage pendant 48 heures à l'air libre (température ambiante et pression atmosphérique). Quelle que soit la quantité de glyoxal utilisée, l'observation est identique. Elle révèle majoritairement un film en surface qui ne permet pas d'apercevoir des microcapsules individuelles (Figure 61 (a)) :

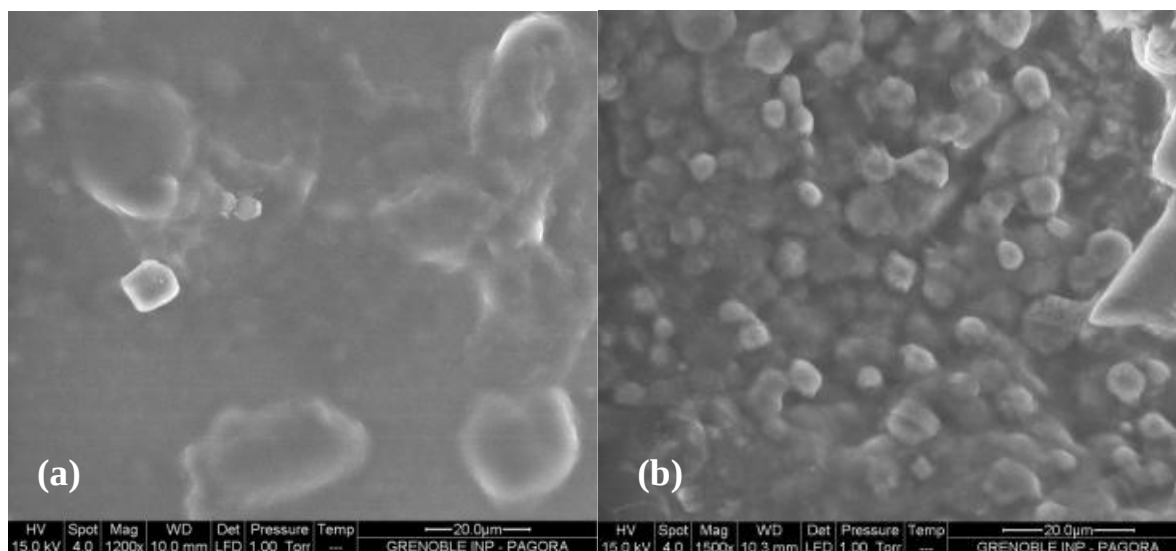


Figure 61 : Photographie au MEB des microcapsules produites par coacervation après séchage (a) pendant 48h et (b) après 20 min à l'air libre

Le film observé (Figure 61 (a)) est non collant au toucher, ce qui semble confirmer que l'encapsulation de l'adhésif a bien fonctionné. Le temps de séchage des microcapsules est ensuite réduit à 20 minutes. La photographie prise au MEB, Figure 61 (b), permet d'observer les microcapsules d'adhésif. Elles sont assez sphériques et majoritairement agglomérées. La photographie ne permet cependant pas d'observer les microcapsules de façon très nette, ces dernières semblant « engluées » les une aux autres.

Deux hypothèses sont émises pour essayer d'expliquer ces observations. La première est basée sur le fait que le coacervat formé n'est pas totalement adsorbé sur les micelles d'adhésifs. Il se retrouve alors dans le milieu réactionnel. Après séchage, il forme un film à la surface du dépôt des microcapsules. Le caractère filmogène des polymères utilisés rend cette hypothèse crédible. Ces polymères en excès rendent l'isolation et la visualisation des capsules difficiles.

Un « nettoyage » des microcapsules est alors effectué comme suit :

- Dilution (par 5) de la suspension de microcapsules sous agitation magnétique, pendant plusieurs minutes.
- Ensuite, filtration à l'aide d'une toile, d'ouverture 1 μm . L'objectif étant de laisser passer le coacervat en excès, de taille nanométrique (quelques dizaines ou centaines de nanomètre) et de retenir les capsules dont la taille est supérieure à 1 μm .
- Observation après séchage pendant 48 heures à l'air libre (Figure 62).

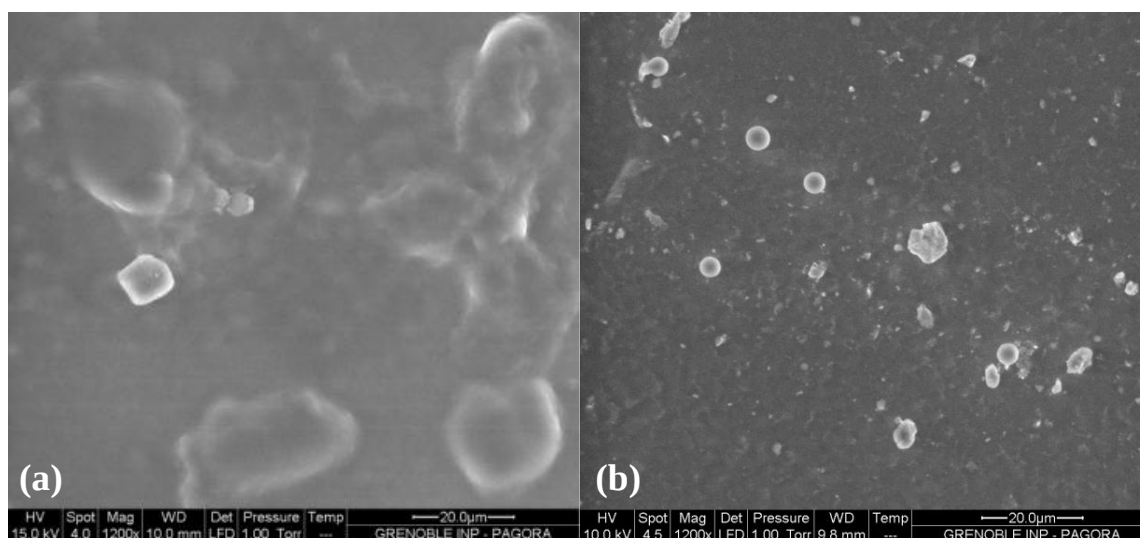


Figure 62 : Photographie au MEB des microcapsules produites par coacervation (a) avant et (b) après nettoyage

L'apparition de capsules est constatée entre la Figure 62 (a) et la Figure 62 (b). Le nettoyage permet bien d'observer quelques capsules individuelles. Les capsules sont globalement sphériques, avec des tailles variant de 2 à 5 μm . Quelques particules difformes peuvent également être observées. Cependant, le nombre de microcapsules observé est particulièrement faible. Cette hypothèse ne semble donc pas expliquer totalement la difficulté

d'observation des microcapsules obtenues. A noter que le nettoyage des capsules n'est jamais effectué à l'échelle industrielle.

La seconde hypothèse est basée sur le fait que la membrane est mal formée (faible rendement de coacervation) ou pas assez résistante. Les capsules obtenues ne résistent alors pas au séchage, hors du milieu aqueux. Cette faible résistance pourrait être due à différents paramètres :

- La quantité de carapace : si l'on considère que toutes les micelles d'adhésif ont une taille de 1 μm de diamètre et que les 20 % de carapace utilisés enrobent parfaitement et individuellement toutes ces micelles, l'épaisseur théorique de membrane calculée se situe autour de 219 nm. Cette dernière semble assez faible pour produire des microcapsules suffisamment résistantes.
- La réticulation de la carapace : le glyoxal n'est pas l'agent réticulant le plus conseillé en coacervation. Il n'est pas aussi réactif que le formaldéhyde. Il est nettement moins utilisé en coacervation complexe que le glutaraldéhyde [4-7]. L'efficacité du glyoxal peut donc être remise en cause.
- La nature de la carapace : la mauvaise formation de la carapace peut être liée à un ratio CMC/gélatine inadapté, ou encore à la masse moléculaire des matériaux utilisés.

Le protocole d'encapsulation est alors optimisé en tenant compte de ces hypothèses.

2.3. Optimisation du procédé

Le protocole est optimisé en partenariat avec la société CREATHES. Les principales modifications sont les suivantes :

- Le glutaraldéhyde ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) est utilisé comme agent de réticulation, le temps de réticulation est alors augmenté à 15 heures.
- Le ratio glutaraldéhyde/carapace est fixé à 12 %.
- Le ratio CMC/gélatine passe de 33 à 60 %.
- La gamme des vitesses d'agitation est limitée entre 1000 et 1500 tr/min.
- Un deuxième grade de gélatine (faible masse moléculaire), ainsi que différents ratios carapace/adhésif sont testés.

2.3.1. Influence de la quantité de carapace

La coacervation est effectuée pour 3 ratios carapace/adhésif différents : 9,4, 19,2 et 27,8 %. La répartition en taille de particule correspondant aux essais avec 9,4 et 27,8 % de carapace est reportée sur la Figure 63 :

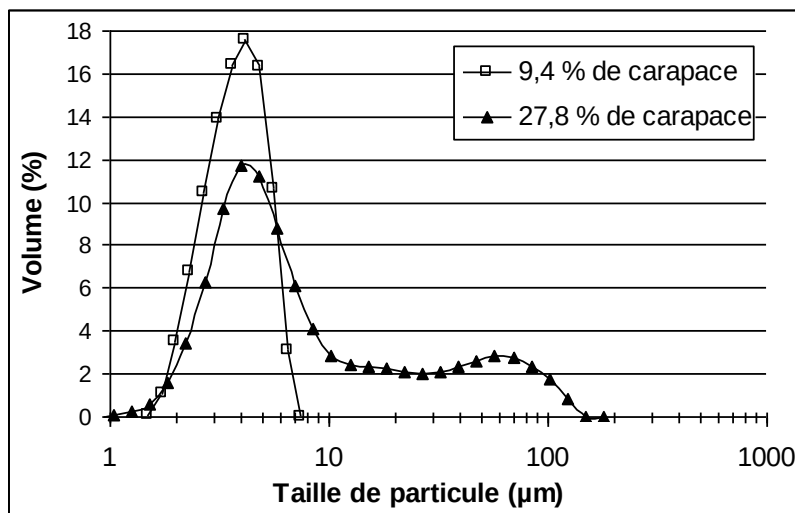


Figure 63 : Influence de la quantité de carapace sur la taille des microcapsules obtenues par coacervation

La Figure 63 indique une distribution en taille mono-disperse centrée autour de 4 µm, pour le ratio de 9,4 % de carapace. Concernant l'essai à 27,8 % de carapace, 2 populations sont observées : la première est centrée autour de 4 µm, comme pour l'essai à 9,4 % de carapace, mais avec une distribution plus large allant de 1 à 20 µm environ, suivie d'une deuxième population centrée autour de 60 µm. La première population correspond aux microcapsules d'adhésifs, alors que la seconde révèle la présence d'agglomérats. Ainsi, l'augmentation du pourcentage de carapace se traduit par l'apparition d'agglomérats, avec une augmentation de la dispersion de la taille des microcapsules formées.

On remarque enfin que la taille moyenne du pic principal correspondant aux microcapsules, varie entre la Figure 59 et la Figure 63, d'environ 1,3 à 4 µm. Cette variation de taille s'accompagne d'une diminution très nette des agglomérats. Ces 2 phénomènes peuvent être liés à la réticulation de la carapace (nature du réticulant et temps de réticulation différents), à la variation du ratio CMC/gélatine, ou encore à l'augmentation de la vitesse en ce qui concerne la diminution nette de la présence d'agglomérats. Cette nouvelle répartition en taille semble donc traduire une optimisation du procédé de coacervation, au moins en terme de désagglomération des particules.

Les capsules formées avec ces différentes quantités de carapace sont ensuite visualisées au MEB.

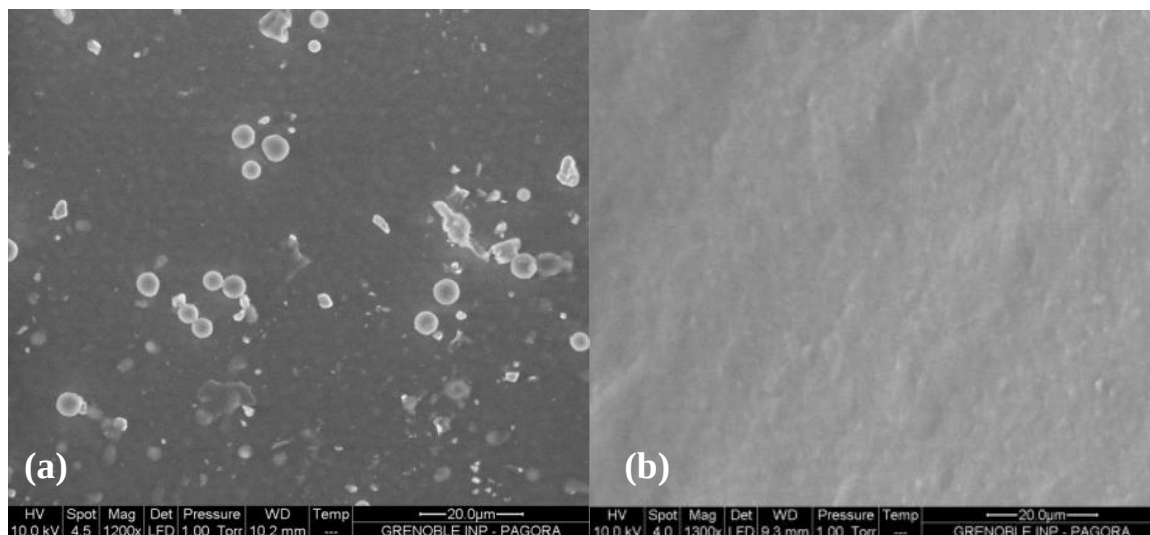


Figure 64 : Photographie au MEB des microcapsules produites par coacervation après nettoyage avec (a) 27,8 % et (b) 9,4 % de carapace

Concernant les essais à 19,2 et 27,8 % de carapace, les résultats sont très similaires aux essais précédents (Figure 62), à savoir l'observation d'un film en surface avant nettoyage, puis l'apparition de quelques capsules individuelles après nettoyage, comme l'illustre la Figure 64 (a). Des tailles de capsules comprises entre 2 et 8 μm sont observées sur cette figure, en accord avec la répartition en taille de particule présentée sur la Figure 63. On observe quelques capsules agglomérées 2 par 2, ainsi que la présence de particules difformes. Visuellement, la quantité de capsules observée est supérieure aux essais précédents, mais elle reste toujours assez faible. En revanche, pour l'essai à 9,4 % de carapace, illustré sur la Figure 64 (b), un film avant et après nettoyage est observé. Ce film est collant au toucher. Ce phénomène peut traduire soit une non encapsulation (totale ou partielle) de l'adhésif, soit une trop faible épaisseur de membrane rendant les capsules trop fragiles au séchage. Au regard de la granulométrie des capsules, centrée autour de 4 μm alors que celle de l'adhésif se situe exclusivement autour de 1 μm et au regard de l'essai avec 27,8 % de carapace qui montre l'apparition de microcapsules d'adhésif, la coacervation devrait avoir fonctionné, mais l'épaisseur de carapace est si faible que les micelles sont insuffisamment enrobées et ne résistent pas hors du milieu aqueux.

2.3.2. Influence de la masse moléculaire de la gélatine

Pour estimer l'influence de la masse moléculaire de la gélatine sur la coacervation, 2 essais ont été réalisés par la société CREATHES, en utilisant 2 grades de gélatine différents :

- Masse moléculaire faible, variant entre 20000 et 25000.
- Masse moléculaire moyenne, se situant dans l'intervalle 40000-50000.

Le pourcentage de carapace est ajusté à 18 % en masse par rapport à celle de l'adhésif, les autres paramètres restant inchangés.

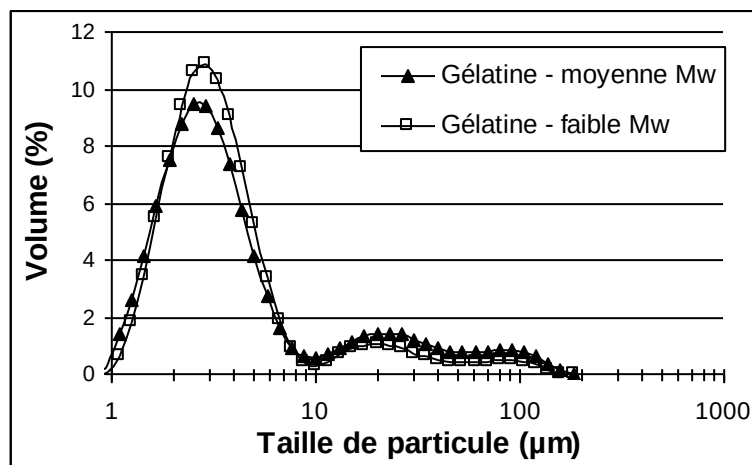


Figure 65 : Influence de la masse moléculaire de la gélatine sur la taille des microcapsules obtenues par coacervation

On peut observer sur la Figure 65 que les 2 répartitions en taille sont quasiment identiques pour les 2 grades de gélatines utilisés. 3 populations de particules sont présentes. La première, la plus importante avec un volume autour de 10 %, est centrée autour de 3 µm. Les 2 suivantes, centrées à 20 et 100 µm, semblent plutôt correspondre à des agglomérats. Le pic principal est ici centré autour de 3 µm, alors qu'il est centré à 4 µm sur la Figure 63. Cet écart peut s'expliquer par un dimensionnement légèrement différent entre les essais réalisés à CREATHES et au LGP2 (volume de production plus faible au LGP2), mais aussi par le fait que les tailles de particule ont été mesurées avec 2 granulomètres différents, le mastersizer X (au LGP2) et le mastersizer 2000 (à CREATHES) respectivement pour la Figure 63 et la Figure 65.

D'après les observations au microscope, par la société CREATHES, des particules produites, il s'agit bien de microcapsules d'adhésif. Enfin, les observations au MEB sont identiques pour les 2 grades de gélatine. Elles sont semblables aux essais précédents, à savoir la visualisation d'un film en surface du dépôt de microcapsule sans nettoyage. Ainsi, la masse moléculaire de la gélatine utilisée ne semble par avoir d'impact visible sur l'encapsulation de l'adhésif par coacervation complexe.

2.4. Adhésion

Une fois la fabrication des capsules effectuée, leur adhésion est mesurée par pelage à 180°, sur un complexe « papier calque / capsules / papier calque ». Pour ce faire, les différentes capsules ont été déposées à la surface d'un premier papier calque, à l'aide du filmographe, puis recouvert par un second. La pression d'adhésion choisie correspond à un passage dans une calandre à 4 MPa. Elle est suffisamment élevée pour assurer la rupture totale des microcapsules. On reporte dans le Tableau 21 les valeurs d'adhésion des capsules produites par coacervation, avec différents ratios carapace/adhésif, ainsi que pour l'adhésif avant encapsulation.

Référence	Carapace/ adhésif (%)	Force de pelage (N/2,5 cm)	Masse dépôt sec (g/m ²)	Energie d'adhésion (J/g sec)
PSA 3	0	20,8	24,8	33,6
CC 1	9,4	8,1	19,9	16,3
CC 2	19,2	1,7	24,9	2,7
CC 3	27,8	0,6	23,6	1,0

Tableau 21 : Force et énergie de pelage de l'adhésif et des différentes microcapsules

La force de pelage du PSA 3 après calandrage est très élevée, autour de 20,8 N. Cette force de pelage décroît très rapidement avec le pourcentage de carapace, comme indiqué dans le Tableau 21. En effet, avec 9,4 % de carapace, la force de pelage diminue à 8,1 N. L'énergie d'adhésion est alors divisée par 2. Ensuite, la force de pelage correspondant à 19,2 % de carapace est de 1,7 N. L'énergie d'adhésion est divisée par 12,4 par rapport à l'adhésif seul et par 6 entre l'essai CC 1 et CC 2. Enfin, avec 27,8 % de carapace, l'adhésion mesurée est extrêmement faible, de 0,6 N soit 1 J/g sec respectivement pour la force et l'énergie au test de pelage. Seul l'essai avec 9,4 % de carapace possède une force de pelage qui semble intéressante. Cependant, c'est le seul essai où il est certain que l'adhésif n'a pas été encapsulé correctement, car le dépôt est collant au toucher sans exercer de pression. La faible adhésion des essais CC 2 et CC 3 (Tableau 21) s'explique probablement par la présence, après séchage, d'un film (de gélatine et de CMC) à la surface des différents dépôts (observé au MEB sur la Figure 62 (a)), créé par la présence de carapace en excès non adsorbée à la surface des micelles d'adhésif. Ce film forme un 'écran' entre l'adhésif encapsulé et le second papier calque, limitant fortement l'adhésion.

Afin de déterminer le pourcentage de carapace minimum permettant d'obtenir des microcapsules suffisamment adhésives, des tests d'adhésion vont être effectués sans réaliser les essais d'encapsulations (particulièrement longs), en mélangeant simplement les matériaux carapaces avec l'adhésif, à différents pourcentages. Cette estimation est basée sur l'hypothèse qu'après application de la pression d'adhésion (1 passage en calandrage à 4 MPa), les capsules sont totalement détruites et se retrouvent dans le même « état » qu'un simple mélange de la carapace avec l'adhésif. C'est en tout cas ce qui peut être observé au MEB, après passage dans la calandre pour les capsules écrasées et le mélange adhésif/carapace. Pour faciliter l'expérience et éviter l'étape de montée en température de la gélatine, seule la CMC est utilisée comme matériau carapace :

- Solubilisation de la CMC, comme indiqué dans le protocole expérimental de coacervation.
- Mélange sous agitation magnétique avec l'adhésif, à différents ratios carapace/adhésif (entre 0 et 40 %).
- Détermination de l'adhésion des mélanges de façon identique à celle des capsules.

Les résultats sont ensuite comparés avec les mesures d'adhésion des capsules réalisées précédemment. L'énergie d'adhésion obtenue est présentée dans la Figure 66 :

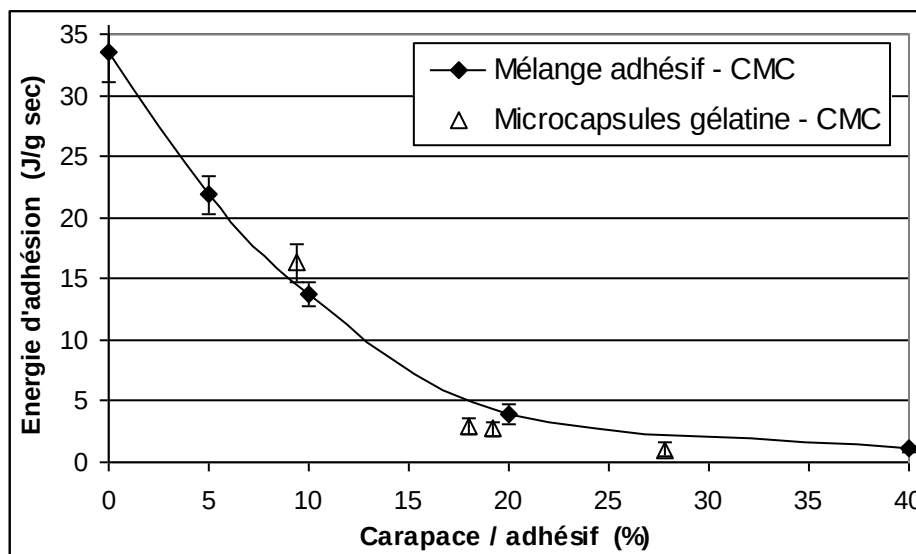


Figure 66 : Evolution de l'énergie d'adhésion d'un mélange adhésif - CMC et des capsules élaborées par coacervation, en fonction du ratio carapace/adhésif

La Figure 66 permet d'observer une diminution rapide de l'énergie d'adhésion du mélange, pour un ratio carapace/adhésif compris entre 0 et 20 %, puis une stabilisation de cette dernière à une valeur très faible (1 à 4 J/g) pour des ratios compris entre 20 et 40 %. L'énergie est initialement de 33,6 J/g sec pour l'adhésif seul, puis elle est divisée par environ 1,5 avec l'ajout de 5 % seulement de carapace, à 21,9 J/g sec. Elle est ensuite divisée par 2,4 pour 10 % de carapace, à 13,8 J/g sec. Pour 20 % de carapace, l'adhésion est divisée par 8,6 environ par rapport à l'adhésif seul. Enfin, l'adhésion avec 40 % de carapace est extrêmement faible, à 1,1 J/g sec. Les valeurs d'adhésion des essais d'encapsulation sont assez proches de celles des mélanges. En effet, pour la coacervation avec 9,4 % de carapace, l'énergie d'adhésion est de 16,3 J/g sec alors que la courbe de mélange indique à ce même pourcentage une énergie d'environ 14,6 J/g sec. Cette énergie est équivalente si l'on considère les écarts types présentés sur la figure. L'adhésion des 2 essais de coacervation réalisés par la société CREATHES, avec un ratio de 18 %, est identique quel que soit le grade de gélatine utilisé. La valeur d'adhésion obtenue est de 2,9 J/g sec. Cette valeur est assez proche de celle du mélange, autour de 4 J/g sec. Il en est de même pour la valeur obtenue par coacervation à 19,2 % de carapace, avec 2,7 J/g sec. L'énergie d'adhésion mesurée avec 27,8 % de carapace, à 1 J/g sec, semble légèrement inférieure à celle du mélange (autour de 2 J/g sec), mais reste très proche compte tenu des différents écarts types représentés sur la Figure 66. Cependant, aucun mélange n'a été réalisé pour un ratio avoisinant 27,8 % pour confirmer cette affirmation. L'estimation de l'énergie d'adhésion des capsules par coacervation, à partir de l'adhésion d'un mélange carapace/adhésif, semble donc relativement fiable, pour une pression d'application de 4 MPa.

On estime alors l'énergie d'adhésion minimum acceptable pour fabriquer une étiquette autoadhésive à environ 11 J/g sec. Cette valeur correspond à l'adhésion d'un PSA de type « partiellement décollable » (force de pelage de 6 à 8 N/2,5 cm [8], pour un dépôt standard de 20 à 30 g/m² d'adhésif). Cette valeur correspond également à un tiers de la valeur d'adhésion du PSA encapsulé, dont l'adhésion est élevée pour un adhésif acrylique aqueux. Cette énergie d'adhésion correspond à un ratio théorique carapace/adhésif de 12 %. Ce pourcentage est très faible et ne peut à priori pas garantir l'encapsulation de toutes les micelles d'adhésif, comme l'indique l'essai réalisé avec 9,4 % de carapace. Ainsi, cette technique d'encapsulation semble être limitée en termes d'adhésion, pour l'application visée.

2.5. Conclusion

La difficulté de l'encapsulation par coacervation complexe de l'adhésif avec de la gélatine et de la carboxyméthylcellulose est multiple. La première difficulté est liée au tensioactif utilisé pour stabiliser les micelles d'adhésif. Cet adhésif industriel, dont la nature du tensioactif est confidentielle, est composé d'un pourcentage de tensioactif très élevé, généralement compris entre 2 et 8 % en masse, comme le démontre la propension de l'adhésif à mousser sous agitation. Le tensioactif anionique, en excès, va entrer en 'concurrence' avec la CMC et interagir avec la gélatine cationique, réduisant la quantité de coacervat formé (ce genre de tensioactif, de type SDS, possède la capacité de désorber les protéines [9]) et son efficacité d'adsorption sur les micelles d'adhésif.

La difficulté d'observation des microcapsules formées est un élément supplémentaire rendant l'analyse de l'encapsulation difficile. En effet, la taille des microcapsules, entre 1 à 5 µm, correspond à la limite de résolution en microscopie optique. De plus, le coacervat qui ne s'adsorbe pas sur les micelles forme un film en surface des capsules, rendant difficile la visualisation de ces dernières au MEB. Un nettoyage est alors indispensable pour observer les microcapsules.

Enfin, la résistance des microcapsules ne semble pas suffisante. Avec une faible quantité de carapace, les capsules sont mal formées ou pas assez résistantes, donc impossible à utiliser hors du milieu aqueux, malgré une bonne adhésion. En revanche, avec un pourcentage de carapace plus élevé, les capsules semblent plus solides mais l'adhésion n'est pas suffisante pour fabriquer un produit de type étiquette autoadhésive. De plus l'ajout d'un agent réticulant, cancérigène, est en contradiction avec la notion d'éco-conception portée par le projet. Malgré l'utilisation de biopolymères comme membrane, la technique d'encapsulation par coacervation semble donc être trop limitée pour poursuivre les essais dans cette voie pour la suite de l'étude.

2.6. Références

- 1 Empereur J., 2006, Conception de nouveaux papiers autoadhésifs, Thèse de l'INPG, p. 105-109
- 2 De Carvalho R.A., Grosso C.R.F., 2004, Characterization of gelatin based films modified with transglutaminase glyoxal and formaldehyde, *Food Hydrocolloids*, 18, p. 717-726
- 3 Spanneberg R., Schymanski D., Stechmann H., Figura L., Glomb M.A., 2012, Glyoxal modification of gelatin leads to change in properties of solutions and resulting films, *Soft Matter*, 8, p. 2222-2229
- 4 Leclercq S., Harlander K.R., Reineccius G.A., 2009, Formation and characterization of microcapsules by complex coacervation with liquid or solid aroma cores, *Flavour Fragr. J.*, 24, p. 17-24
- 5 Kong X.Z., Gu X., Zhu X., Zhang Z., 2009, Spreadable dispersion of insect sex pheromone capsules, preparation via complex coacervation and release control of the encapsulated pheromone component molecule, *Biomed Microdevices*, 11, p. 275-285
- 6 Song J.K., Choi H.J., Chin I., 2007, Preparation and properties of electrophoretic microcapsules for electronic paper, *Journal of Microencapsulation*, vol. 24 (1), p. 11-19
- 7 Dai R., Wu G., Li W., Zhou Q., Li X., Chen H., 2010, Gelatin/carboxymethylcellulose/dioctyl sulfosuccinate sodium microcapsule by complex coacervation and its application for electrophoretic display, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 362, p. 84-89
- 8 Czech Z., 2006, Solvent-based pressure-sensitive adhesives for removable products, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 26, p. 414-418
- 9 Li W., Wu G., Chen H., Wang M., 2009, Preparation and characterization of gelatin/SDS/NaCMC microcapsules with compact wall structure by complex coacervation, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 333, p. 133-137

Résultats et Discussions - Chapitre 3

Polymérisation *in situ* aminoplaste

3. Polymérisation <i>in situ</i> aminoplaste	122
3.1. Modification de l'adhésif	122
3.1.1. Principe et matériaux utilisés	122
3.1.2. Influence du polymère sur la charge des micelles.....	124
3.1.3. Vérification de l'intégrité de l'adhésif modifié	126
3.1.4. Influence de la masse moléculaire sur la taille des micelles	127
3.1.5. Formulation finale de l'adhésif modifié	128
3.2. Encapsulation de l'adhésif	129
3.2.1. Test de faisabilité	129
3.2.2. Essais d'encapsulation.....	132
3.3. Conclusion.....	135

Index des figures

Figure 67 : Principe de modification de l'adhésif en vue d'une polymérisation <i>in situ</i> aminoplaste.....	122
Figure 68 : Exemple de structure (a) d'un polyéthylèneimine ramifié et (b) de l'hydroxyéthylcellulose cationique	123
Figure 69 : Variation de la charge de surface de l'adhésif avec l'ajout des polymères cationiques.....	124
Figure 70 : Evolution de la répartition en taille de particule de l'adhésif avec l'ajout des polymères cationiques	125
Figure 71 : Evolution de la force de pelage de l'adhésif avec l'ajout des polymères cationiques	126
Figure 72 : Evolution de la répartition en taille de particule de l'adhésif avec la masse moléculaire du PEI ajouté	127
Figure 73 : Répartition en taille de particule de l'adhésif modifié avec du PEI	128
Figure 74 : Répartition en taille de particule de l'adhésif modifié et du test de faisabilité....	129
Figure 75 : Photographie au MEB des capsules obtenues lors du test de faisabilité	130
Figure 76 : Photographie au MEB des capsules obtenues par faisabilité aminoplaste (a) avant et (b) après calandrage à 4 MPa	131
Figure 77 : Répartition en taille de particule des 3 essais de polymérisation aminoplaste ainsi que de l'adhésif modifié.....	132
Figure 78 : Photographies prises au microscope optique (x400) des microcapsules produites par polymérisation avec (a) 15 % et (b) 5 % de carapace	133
Figure 79 : Photographie au MEB des capsules obtenues par polymérisation (a) avec 15 % et (b) 5 % de carapace	133

Index des tableaux

Tableau 22 : Force de pelage du PSA 3 et des microcapsules obtenues lors du test de faisabilité	130
Tableau 23 : Force de pelage des microcapsules par polymérisation aminoplaste et du PSA 3	134

3. Polymérisation *in situ* aminoplaste

3.1. Modification de l'adhésif

3.1.1. Principe et matériaux utilisés

Les premiers essais d'encapsulation de l'adhésif par polymérisation *in situ* aminoplaste n'ont pas fonctionné. En effet, après une étape initiale de mélange des produits (adhésif, résine aminoplaste ...) à pH 7 qui s'est bien déroulée, un phénomène d'agglomération non contrôlée entre l'adhésif et la résine aminoplaste est apparu au cours de la diminution du pH, empêchant ainsi le processus d'encapsulation. L'hypothèse avancée pour expliquer ce phénomène est la non adsorption du tensioactif utilisé dès la première étape du procédé d'encapsulation (à base d'acrylamidosulfonate), à la surface des micelles d'adhésif (déjà saturées par un tensioactif anionique, Figure 67). L'adsorption de ce tensioactif est indispensable au procédé d'encapsulation car la formation de la membrane par polymérisation de la résine aminoplaste est effectuée à sa surface. Une solution, illustrée sur la Figure 67 a donc été proposée :

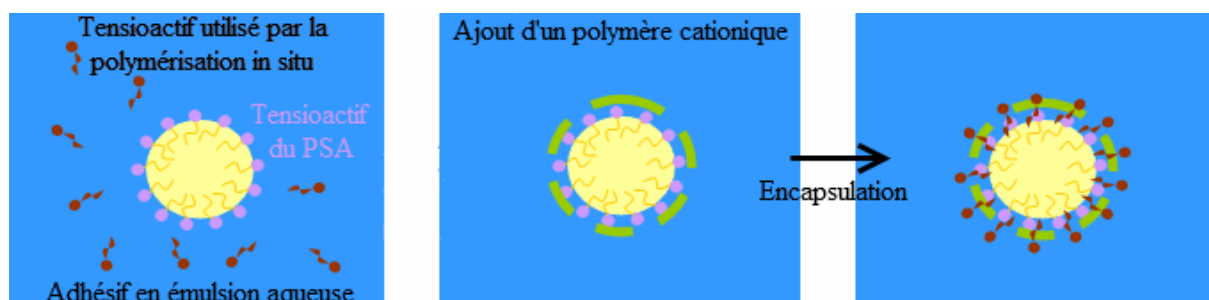


Figure 67 : Principe de modification de l'adhésif en vue d'une polymérisation *in situ* aminoplaste

L'adhésif est mélangé avec un polymère cationique qui va s'adsorber à la surface des micelles, anioniques et modifier leur charge de surface. Ainsi, le tensioactif utilisé lors de la polymérisation aminoplaste peut s'adsorber à la surface des micelles modifiées et permettre l'encapsulation. Pour contrôler l'adsorption du polymère, des mesures de charge de surface sont effectuées pour observer la diminution de la ionicité des micelles. L'adhésif modifié devra conserver sa stabilité lors des variations de pH pour être encapsulé. La modification de l'adhésif ne devra pas diminuer l'adhésion de ce dernier, afin de garantir un maximum d'adhésion après encapsulation. A l'échelle du laboratoire, l'adhésif est modifié puis caractérisé au LGP2 et enfin, encapsulé chez ROBERT BLONDEL ou CREATHES. En modifiant la charge de surface de l'adhésif, sa granulométrie pourra être légèrement augmentée, en jouant sur la masse moléculaire du polymère cationique introduit, afin de favoriser la production de capsules de taille plus importante (plus fragiles).

Le choix des polymères cationiques a été fait avec les partenaires industriels, en vue de l'industrialisation du procédé. Le but étant de faciliter la production des capsules à grande échelle. Des polymères industriels classiquement utilisés chez eux ont été sélectionnés :

- Le polyéthylèneimine (masses moléculaires de 800 à 2000000 – dont la structure est schématisée sur la Figure 68 (a)).
- Le polyammonium quaternaire (de faible viscosité).
- L'hydroxyéthylcellulose cationique (hydroxyethylcellulose cocodimonium - masse moléculaire environ 100000 - sa structure est donnée sur la Figure 68 (b)).

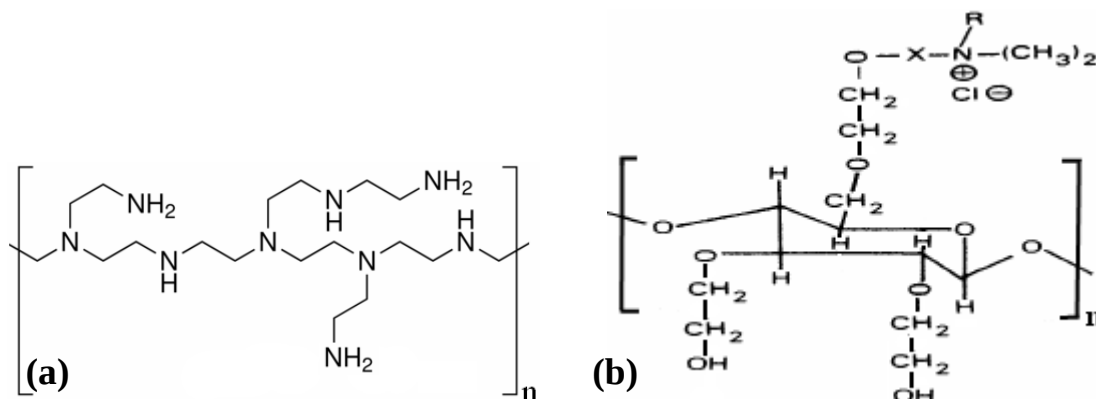


Figure 68 : Exemple de structure (a) d'un polyéthylèneimine ramifié et (b) de l'hydroxyéthylcellulose cationique

Ces polymères sont tout d'abord dilués dans l'eau, à pH 4. Ensuite, les solutions obtenues sont ajoutées, goutte à goutte dans l'adhésif, sous agitation mécanique à 1800 – 2000 tr/min, à pH 4. L'extrait sec final du mélange se situe autour de 50 %. On mesure la charge de surface au cours du mélange. Une réduction de la charge mettra en évidence le phénomène d'adsorption du polymère sur les micelles. En parallèle, la granulométrie est mesurée pour s'assurer que l'ajout du polymère n'entraîne pas l'apparition de gros agglomérats.

3.1.2. Influence du polymère sur la charge des micelles

La Figure 69 compare la variation du potentiel zêta de l'adhésif (à pH 6,5) avec l'ajout des 3 polymères cationiques, le polyammonium, l'hydroxyéthylcellulose et le polyéthylèneimine (de masse moléculaire 1300), respectivement notés PAQ, HECC et PEI. Elle indique également le potentiel zêta 'final' des différents mélanges après ajustement du pH à 4, noté PZ final :

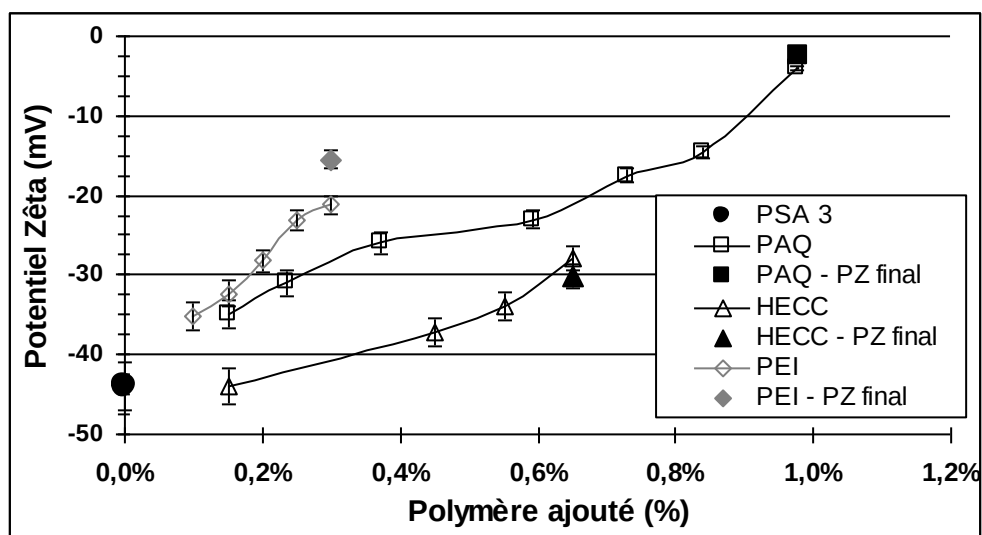


Figure 69 : Variation de la charge de surface de l'adhésif avec l'ajout des polymères cationiques

La Figure 69 indique que l'ajout des polymères avec l'adhésif modifie le potentiel zêta. Initialement, le potentiel de l'adhésif se situe autour de -44 mV. Avec l'ajout de 0,35 % de PEI dans l'adhésif, la valeur 'en ligne' du potentiel atteint -21,2 mV. Avec l'ajout de 0,65 % de HECC, le potentiel se situe seulement à -27,9 mV. Enfin, avec l'ajout de 0,98 % de PAQ, le potentiel atteint -4 mV. Après ajustement du pH à 4, le potentiel zêta final se situe à -15,5, -30,1 et -2,5 mV respectivement pour le PEI, le HECC et le PAQ. Pour le PAQ et le HECC, le potentiel demeure approximativement identique après ajustement du pH, car les groupements ammoniums quaternaires sont très peu sensibles au pH. En revanche, pour le PEI, la valeur 'ajustée' est nettement moins anionique car les groupements amines du PEI sont plus sensibles au pH, donc plus cationiques à pH 4 qu'à pH 6,5. L'ajout du PEI permet la modification la plus nette du potentiel de l'adhésif (à même quantité de polymère ajoutée), avec une diminution importante de l'électronégativité. Cependant, au delà de 0,3 % de PEI ajouté, l'apparition d'agglomérats est observé (comme indiqué sur la Figure 70). En revanche, Le HECC est celui qui réduit le moins la charge de surface de l'adhésif, car il est nettement moins cationique que les 2 autres. Enfin, en ajoutant environ 1 % de PAQ, la neutralisation du potentiel de l'adhésif est quasiment achevée. Le but étant d'ajouter le moins possible de polymère, pour des questions de coût de production. A ce titre, le PEI semble le polymère le plus intéressant, à condition que l'encapsulation ne nécessite pas une neutralisation totale de la charge, mais simplement une réduction de l'électronégativité.

Parallèlement aux mesures de charge de surface, des mesures granulométriques sur les mêmes échantillons ont été effectuées et sont reportées dans la Figure 70 :

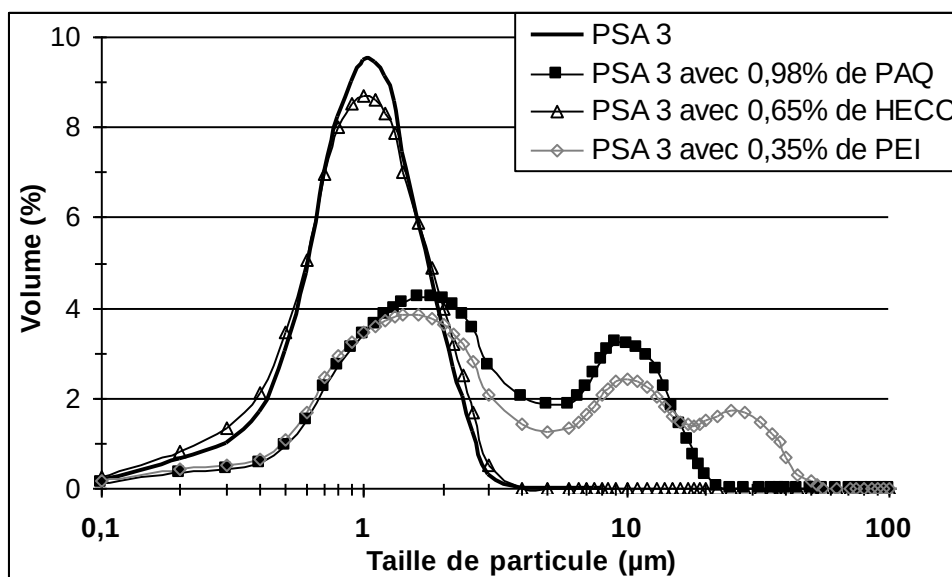


Figure 70 : Evolution de la répartition en taille de particule de l'adhésif avec l'ajout des polymères cationiques

Avec l'ajout de 0,65 % de HECC, la répartition en taille de l'adhésif n'évolue pas significativement par rapport à celle de l'adhésif seul. La taille reste en effet centrée autour de 1 μm. Avec l'ajout de 0,98 % de PAQ, 2 populations de particules sont observées. La première se situe autour de 1,8 μm et la seconde est centrée autour de 10 μm. La taille de ces 2 populations sont intéressantes afin de produire des microcapsules plus grandes donc potentiellement plus faciles à rompre. Enfin, avec l'ajout de 0,35 % de PEI, 3 populations de particules apparaissent. La taille de la première population est centrée autour de 1,6 μm. La seconde population se situe autour de 10 μm. La dernière, centrée autour de 26 μm, est élevée par rapport à la taille initiale de l'adhésif. Ces agglomérats risquent de provoquer la formation de capsules de tailles supérieures à 30 μm, très élevées en vue des essais d'enduction. Avec l'ajout de 0,35 % de PEI, la répartition en taille n'est donc pas adaptée en vue d'une encapsulation.

Il est important de noter que le potentiel zêta donne simplement une indication de l'adsorption du polymère et ne peut quantifier l'enrobage total des micelles. De plus, les conditions de modification de l'adhésif (pH, conductivité et concentration) confirmées par les mesures de potentiel zêta, sont différentes des conditions de l'encapsulation aminoplaste. Le seul moyen de valider la méthode de modification de l'adhésif est donc d'effectuer un essai d'encapsulation. Ainsi, à l'issue de ces mesures, un premier essai d'encapsulation a été réalisé à partir d'un adhésif modifié avec seulement 0,15 % de PEI (Mw 1300). Cet essai, présenté dans la suite de ce chapitre, s'est avéré concluant, confirmant qu'il n'est pas nécessaire de neutraliser la charge mais seulement de la réduire pour permettre l'encapsulation.

3.1.3. Vérification de l'intégrité de l'adhésif modifié

Avant d'encapsuler un adhésif modifié, il faut s'assurer que son adhésion et sa stabilité (au pH et au stockage) restent identiques. Ainsi, les différents adhésifs modifiés ont été enduits sur un papier calque. Un grammage de 27 g/m² a été déposé. La force de pelage a été mesurée après calandrage à 4 MPa :

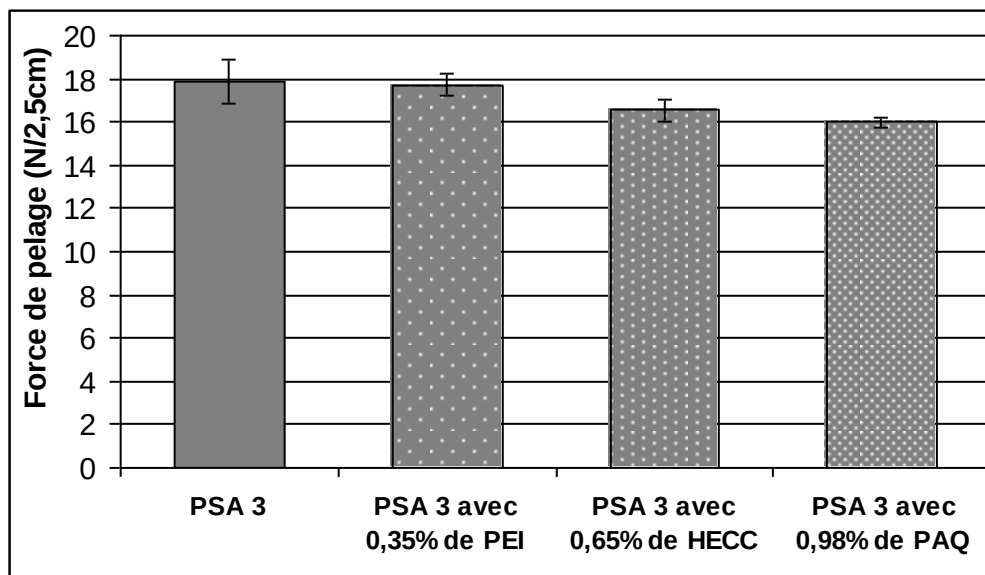


Figure 71 : Evolution de la force de pelage de l'adhésif avec l'ajout des polymères cationiques

La Figure 71 indique que l'adhésion du PSA 3 se situe autour de 18 N. Avec l'ajout de 0,35 % de PEI dans l'adhésif, la valeur de pelage est stable, autour de 17,7 N. Ainsi, aucune perte d'adhésion n'est constatée suite à l'ajout de cette quantité de PEI. Avec l'ajout de 0,65 % de HECC, la force de pelage diminue à 16,5 N. La perte d'adhésion est cependant faible (8,3 %). Enfin, avec l'ajout de 0,98 % de PAQ, la force de pelage baisse plus nettement (11,1 %), pour atteindre 16 N. Ainsi, il sera recommandé d'ajouter moins de 0,5 % de polymère afin d'éviter de réduire l'adhésion avant encapsulation.

Après avoir mesuré la granulométrie à pH 4, on ajoute de la soude à 10 % dans le mélange, pour atteindre un pH entre 6 et 7 (pH initial de mélange de la polymérisation aminoplaste). La granulométrie mesurée est relativement stable pour les 3 polymères utilisés, équivalente à celle illustrée sur la Figure 70. Enfin, des mesures d'adhésion et de taille de particules ont été réalisées sur les adhésifs modifiés, après un mois de stockage, afin de vérifier l'intégrité de ces derniers au moment de leur encapsulation, chez les partenaires. Là aussi, l'adhésion et la granulométrie n'évoluent pas significativement. L'adhésif modifié est donc stable, dans les conditions de stockage considérées, pour une durée d'environ 1 mois.

3.1.4. Influence de la masse moléculaire sur la taille des micelles

Afin de produire des microcapsules plus grosses, l'augmentation de la taille des micelles par agglomération, à l'aide de l'ajout de polymères cationiques, a été étudiée. L'adhésif est mélangé avec du PEI de masse moléculaire variant de 800 à 2000000. La répartition en taille de particule est ensuite mesurée.

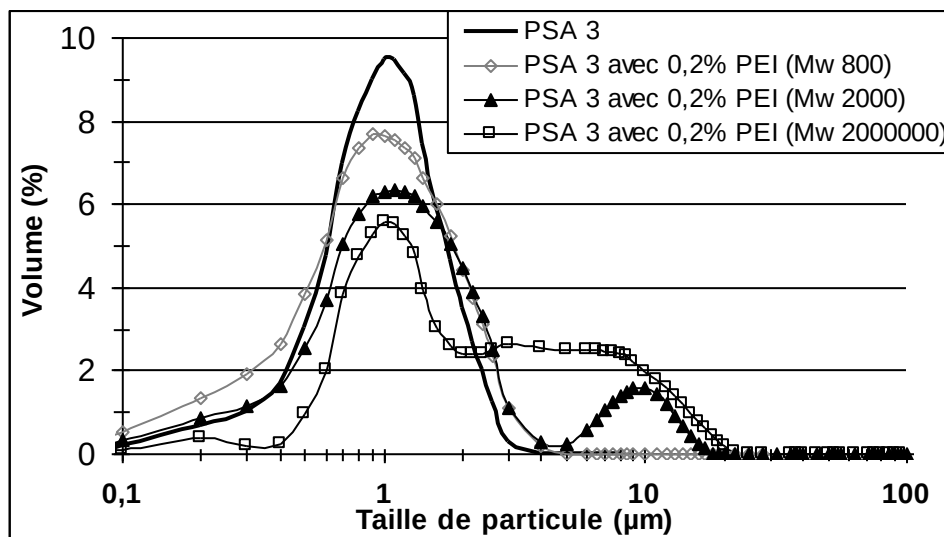


Figure 72 : Evolution de la répartition en taille de particule de l'adhésif avec la masse moléculaire du PEI ajouté

La répartition en taille de particule de l'adhésif, avec 0,2 % de PEI de masse moléculaire 800, évolue très peu par rapport à celle de l'adhésif seul. En effet, la Figure 72 montre que les 2 répartitions sont mono-disperses, respectivement centrées autour de 1 et 1,1 μm. Ainsi, la masse moléculaire du produit ajouté est suffisamment faible pour « enrober » individuellement les micelles sans agglomérats. Concernant l'ajout du PEI de masse moléculaire 2000, 2 populations de particules apparaissent. La première population est centrée autour de 1,2 μm alors que la seconde se situe autour de 10 μm. Ainsi, les micelles d'adhésifs commencent à s'agglomérer avec des polymères de cette taille moléculaire. Enfin, avec la masse moléculaire de 2 000 000, la quantité de particule centrée autour de 1 μm est presque divisée par 2 par rapport à l'adhésif seul. Il apparaît ensuite un épaulement autour de 8 μm, qui s'étend jusqu'à 20 μm. Cette agglomération des micelles, provoquée par l'ajout de ce polymère de forte masse moléculaire, est très intéressante car la taille obtenue permet d'envisager la production de capsules de taille nettement plus élevée qu'avec l'adhésif initial, sans pour autant faire apparaître de gros agglomérats.

3.1.5. Formulation finale de l'adhésif modifié

Au regard des résultats précédents, il semble intéressant d'ajouter un faible pourcentage de PEI de haute masse moléculaire pour augmenter la répartition en taille de l'adhésif, puis une faible quantité de PEI de faible masse moléculaire, pour enrober les micelles individuellement et permettre l'encapsulation. Ainsi, la formulation finale de l'adhésif modifié est la suivante : 0,25 % de PEI de masse moléculaire 2 000 000 est ajouté pour augmenter la taille moyenne des micelles d'adhésif, en créant une nouvelle population centrée autour de 6 μm , comme illustré dans la Figure 73. Avec l'ajout de ce polymère, le potentiel zêta évolue peu, passant de -45 mV à -40 mV environ pour les mesures 'en ligne'. Ce polymère agglomère plus les micelles qu'il ne les enrobe, la charge de surface reste donc nettement anionique. Ensuite, 0,15 % de PEI de masse moléculaire 800 sont ajoutés pour réduire le potentiel zêta, en accord avec le premier essai d'encapsulation de l'adhésif avec 0,15 % de PEI de faible masse moléculaire. L'intérêt de cet ajout est qu'il ne provoque pas l'apparition d'agglomérats, comme illustré sur la Figure 73. Ainsi, le potentiel zêta diminue nettement de -40 à -20 mV. Après ajustement du pH, le potentiel final se situe autour de -5 mV. L'extrait sec final du mélange est de 50 %.

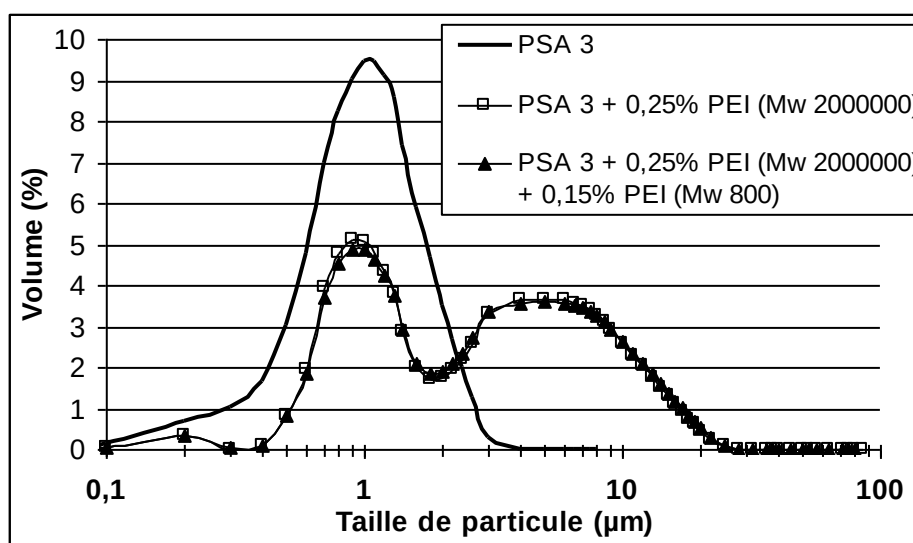


Figure 73 : Répartition en taille de particule de l'adhésif modifié avec du PEI

3.2. Encapsulation de l'adhésif

3.2.1. Test de faisabilité

Comme évoqué précédemment, avant optimisation de la modification de l'adhésif, un premier adhésif modifié avec seulement 0,15 % de PEI (masse moléculaire 1300) a subi un test de faisabilité d'encapsulation par polymérisation aminoplaste, chez la société CREATHES. Il s'agit d'un essai d'encapsulation standard arrêté prématurément, alors que le formaldéhyde n'a pas été totalement neutralisé par ajout de mélamine, en fin d'expérience. Ainsi, les capsules formées possèdent une membrane moins résistante qu'avec un essai standard. Les capsules ont été fabriquées avec 20 % de matériau carapace (résine aminoplaste : mélamine et formaldéhyde) comme consigne initiale. Ce pourcentage est calculé comme la masse de matériau carapace, divisée par la masse de la carapace et de l'adhésif. Cependant l'encapsulation ayant été arrêtée avant son terme, cela signifie qu'environ 30 % de la membrane n'a pas été formée. En pratique, il y aura environ 14 % de membrane enrobant l'adhésif. L'extrait sec final se situe autour de 40 %.

La répartition en taille de particule de l'adhésif modifié ainsi que celle correspondant au test de faisabilité par polymérisation sont représentées dans la Figure 74 :

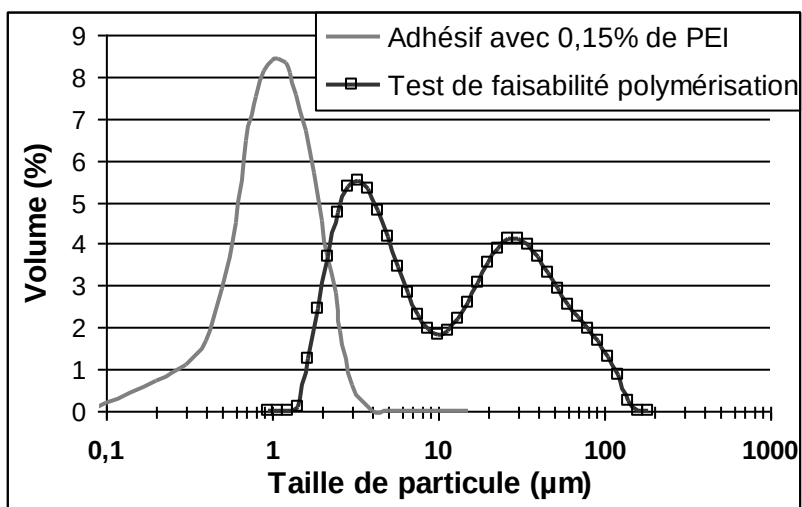


Figure 74 : Répartition en taille de particule de l'adhésif modifié et du test de faisabilité

La taille des micelles de l'adhésif, centrée autour de 1 μm, reste globalement inchangée avec l'ajout du PEI. Cela s'explique par la faible masse moléculaire du PEI, ainsi que la faible quantité ajoutée. Concernant le test de faisabilité, 2 populations de particules sont observées sur la Figure 74. Une première est centrée autour de 3 μm et correspond aux microcapsules. La deuxième est centrée autour de 30 μm et se réfère à la présence d'agglomérats. On constate qu'après l'essai de polymérisation aminoplaste, la taille principale

des particules a été multipliée par 3. Cette tendance s'explique en partie par le fait que l'encapsulation s'effectue à 1400 tr/min alors que l'adhésif est modifié à 1900 tr/min environ. Cette diminution de vitesse a tendance à favoriser l'agglomération des micelles d'adhésif pendant l'encapsulation.

Les particules obtenues sont aussi observées au MEB, après dilution et séchage à l'air libre 24 heures sous hotte, pour observer leur forme et confirmer les mesures granulométriques :

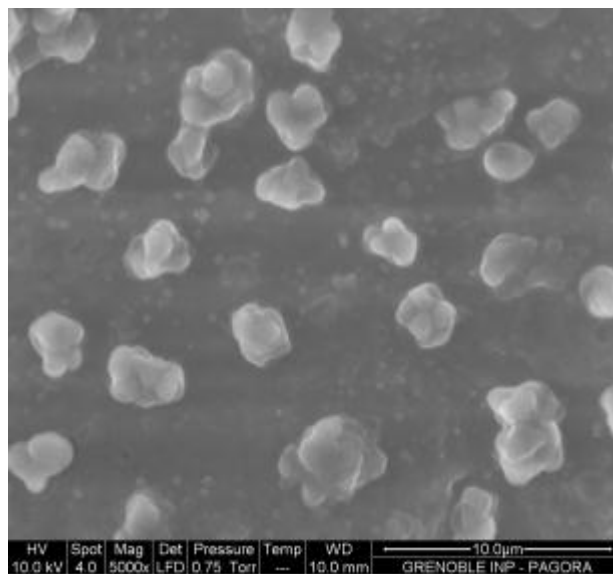


Figure 75 : Photographie au MEB des capsules obtenues lors du test de faisabilité

La Figure 75 indique que les particules obtenues sont non sphériques. Les tailles observables sur la figure sont comprises entre 2 et 5 µm, en accord avec les mesures granulométriques. Ces particules sont non collantes au toucher, ce qui confirme la réussite de l'essai d'encapsulation. Ce sont donc bien des microcapsules d'adhésif, de type polynucléaires.

L'adhésion des capsules est ensuite mesurée par pelage, avec les mêmes paramètres que ceux utilisés pour mesurer l'adhésion des capsules produites par coacervation. Le Tableau 22 répertorie les résultats obtenus pour les capsules, ainsi que pour le PSA 3.

Référence	Nombre de calandrage à 4 MPa	Force de pelage (N/2,5 cm)	Masse dépôt sec (g/m ²)	Energie d'adhésion (J/g sec)
PSA 3	1	20,8	24,8	33,6
Test de faisabilité	1	0	29,2	0
	2	1,3	32,6	1,6

Tableau 22 : Force de pelage du PSA 3 et des microcapsules obtenues lors du test de faisabilité

La valeur mesurée pour le PSA 3 est très élevée, autour de 20,8 N. En revanche, pour les microcapsules obtenues lors du test de faisabilité, la force de pelage est nulle après 1 passage à la calandre. Cette valeur s'explique à la fois par la petite taille des capsules, ainsi que par la forte résistance de la membrane, qui rendent très difficile la rupture de la carapace des microcapsules. 4 MPa étant la valeur maximale de pression de la calandre, une deuxième enduction est passée 2 fois consécutivement dans la calandre, dans le but de rompre un peu plus les microcapsules. La valeur de pelage est alors de 1,3 N. Avec un deuxième calandrage, les capsules se rompent d'avantage. Cependant, l'énergie d'adhésion est environ 21 fois plus faible que pour l'adhésif seul. Pour valider l'hypothèse de faible rupture des capsules après calandrage, une enduction de microcapsules sur papier calque est observée au MEB, avant et après 1 passage à la calandre :

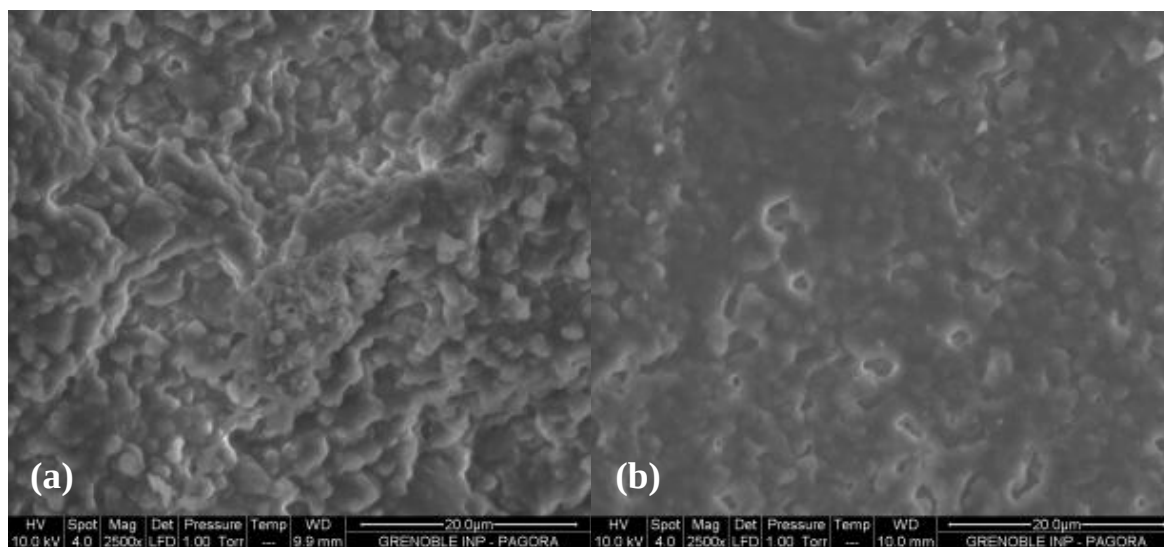


Figure 76 : Photographie au MEB des capsules obtenues par faisabilité aminoplaste (a) avant et (b) après calandrage à 4 MPa

La Figure 76 (a) indique que les microcapsules sont agglomérées les une aux autres, rendant difficile l'observation de capsules individuelles, car aucun nettoyage ni dilution n'ont été réalisés ici, contrairement à la Figure 75. Après calandrage, sur la Figure 76 (b), la surface observée est nettement plus lisse. Cependant, la rupture des microcapsules n'est pas vraiment identifiable (même avec un zoom supérieur à 2500). La libération de l'adhésif n'est pas non plus détectée. De plus l'enduction est non collante au toucher après 1 passage à la calandre, confirmant que les capsules résistent au calandrage.

Avec l'ajout d'une faible quantité de polymère cationique dans l'adhésif, l'encapsulation par polymérisation *in situ* aminoplaste est réalisée. Cependant, les microcapsules obtenues sont très peu adhésives car elles ne se rompent pas pour la pression de référence de 4 MPa. Il faudra donc réduire la quantité de carapace et augmenter la taille des capsules pour favoriser leur rupture.

3.2.2. Essais d'encapsulation

Après avoir optimisé la formulation de l'adhésif, comme indiqué au début de ce chapitre, des essais d'encapsulation aminoplaste ont été réalisés par le partenaire industriel ROBERT BLONDEL. Compte tenu des conclusions du test de faisabilité, 3 pourcentages de carapace (masse de carapace / masse d'adhésif et de carapace) ont été choisis : 15 %, 10 % et enfin 5 %. Ces pourcentages sont faibles pour garantir une grande fragilité des capsules. Les vitesses d'agitation ont été fixées autour de 1400 tr/min. L'extrait sec final se situe à 27,5 % ($\pm 1\%$).

Les répartitions en taille de particule des produits obtenus avec les 3 pourcentages de carapace sont représentées sur la Figure 77 et sont comparées avec celle de l'adhésif modifié :

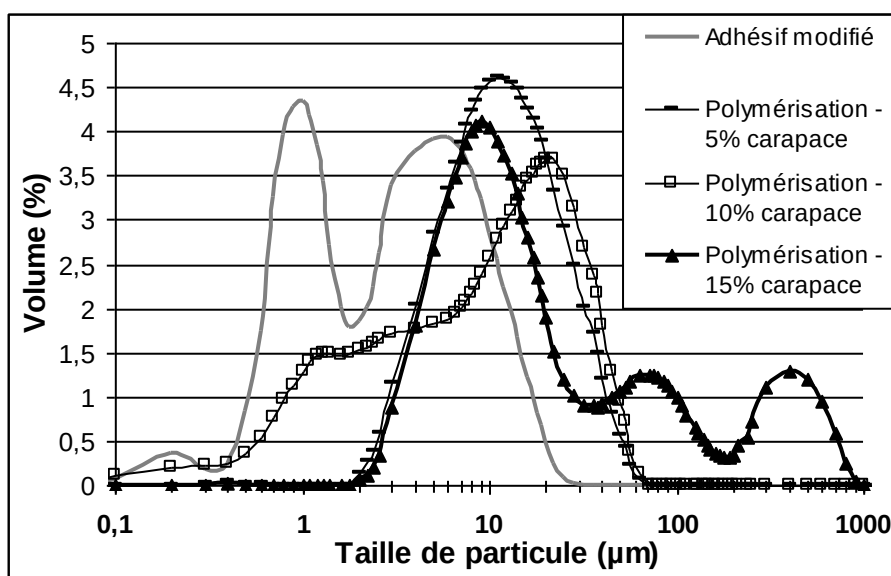


Figure 77 : Répartition en taille de particule des 3 essais de polymérisation aminoplaste ainsi que de l'adhésif modifié

La Figure 77 indique que l'adhésif est composé de 2 populations de particules, la première centrée autour de 1 μm et la deuxième autour de 6 μm . Concernant l'essai avec 5 % de carapace, la répartition est mono-disperse, centrée autour de 11 μm . L'essai avec 10 % de carapace met en évidence une population principale centrée autour de 20 μm et une seconde moins importante centrée autour de 1,5 μm . Enfin, avec 15 % de carapace, un pic principal est observé, centré autour de 9 μm . Ce pic correspond probablement aux capsules, alors que 2 autres pics, respectivement centrés autour de 73 et 400 μm , sont liés à la présence d'agglomérats. L'essai avec 15 % de carapace est le seul à présenter des agglomérats importants. Comme pour le test de faisabilité, la répartition en taille augmente nettement entre l'adhésif modifié et l'encapsulation aminoplaste. Ainsi le procédé d'encapsulation a tendance à favoriser l'agglomération des micelles d'adhésif pour former les microcapsules. D'après les 3 essais d'encapsulation, la taille moyenne des microcapsules produites semble se situer entre 9 et 20 μm .

Les particules produites ont ensuite été observées au microscope par la société ROBERT BLONDEL, à la fin de chaque essai, afin de distinguer leur forme en milieu aqueux, avant séchage :

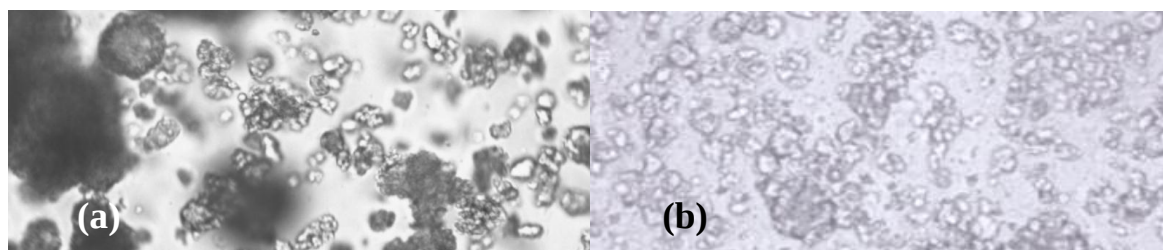


Figure 78 : Photographies prises au microscope optique (x400) des microcapsules produites par polymérisation avec (a) 15 % et (b) 5 % de carapace

La Figure 78 montre les particules obtenues après encapsulation. Ces microcapsules sont non sphériques et ont tendance à être agglomérées les une aux autres. On observe sur la Figure 78 (a) des particules plus sombres, nettement plus grosses. Elles correspondent aux agglomérats mesurés précédemment (Figure 77), présents avec 15 % de carapace mais absents avec l'essai à 5 % (Figure 78 (b)). L'observation microscopique correspondant à l'essai avec 10 % de carapace est similaire à celui avec 5 %.

Quelques gouttes des différentes microcapsules obtenues sont diluées et séchées 24 heures à l'air libre, sous hotte, puis observées au MEB.

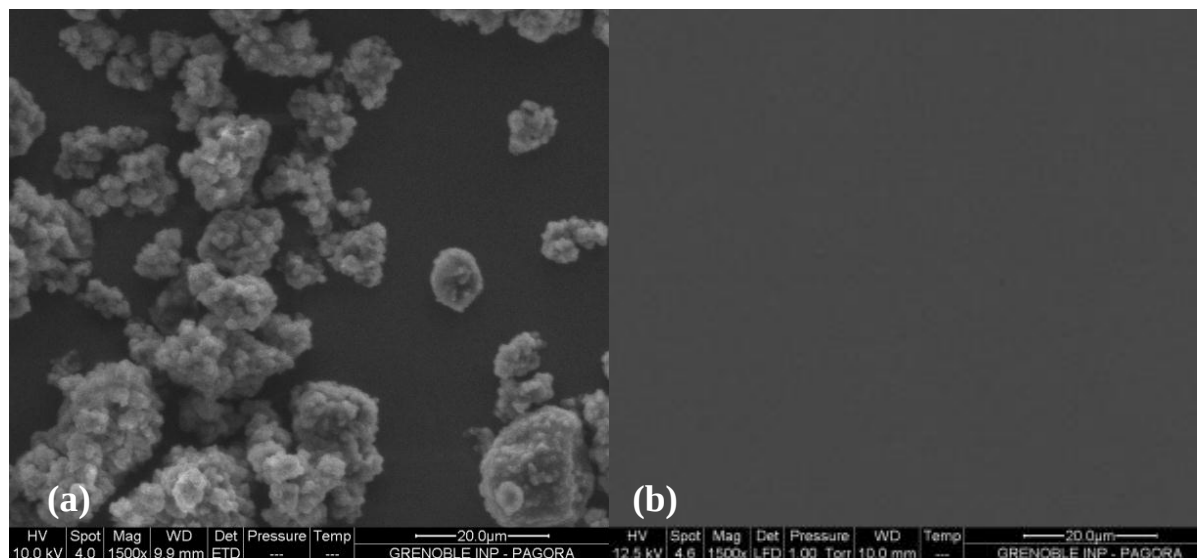


Figure 79 : Photographie au MEB des capsules obtenues par polymérisation (a) avec 15 % et (b) 5 % de carapace

Les particules produites avec 15 % de carapace sont représentées sur la Figure 79 (a). Elles sont non sphériques et agglomérées les une aux autres, comme celles observées au microscope. Leur surface semble très irrégulière. Les capsules individuelles les plus visibles sur la figure font entre 5 et 20 µm de diamètre, en accord avec les mesures granulométriques.

Concernant l'essai à 5 % de carapace, illustré par la Figure 79 (b), on observe un film, même après nettoyage et dilution. Ce film est collant au toucher. Cela signifie qu'avec seulement 5 % de carapace, il n'y a pas assez de membrane pour enrober toutes les micelles d'adhésif, ou alors la membrane n'est pas assez épaisse pour résister hors du milieu aqueux. Enfin, l'essai à 10 % de carapace forme également un film après séchage. Cependant, ce film est non collant au toucher. On peut donc penser qu'une partie des micelles a bien été encapsulée mais que le pourcentage de carapace, encore un peu faible, ne permet pas de garantir l'intégrité des particules après séchage.

Enfin, l'adhésion des capsules est mesurée et les valeurs sont reportées dans le Tableau 23 :

Référence	Carapace (%)	Force de pelage (N/2,5 cm)	Masse dépôt sec (g/m ²)	Energie d'adhésion (J/g sec)
PSA 3	0	20,8	24,8	33,6
Aminoplaste 1	5	12,0	37,6	12,8
Aminoplaste 2	10	5,9	44,1	5,4
Aminoplaste 3	15	0	37,4	0
Aminoplaste 3_2	15	0,8	112,9	0,3

Tableau 23 : Force de pelage des microcapsules par polymérisation aminoplaste et du PSA 3

Le Tableau 23 indique que plus la quantité de carapace augmente et plus la force de pelage diminue. En effet, cette dernière est de 20,8 N pour le PSA 3, de 12 puis 5,9 N respectivement pour les essais avec 5 % et 10 % de carapace, alors qu'elle est nulle avec 15 % de carapace, pour un dépôt standard d'environ 40 g/m². Les essais avec 5 et 10 % de carapace possèdent des énergies d'adhésion intéressantes, respectivement de 12,8 et 5,4 J/g sec. Cependant, l'encapsulation n'est pas validée pour ces essais. Enfin, concernant le deuxième essai d'adhésion avec 15 % de carapace, 113 g/m² de microcapsules ont été enduits pour déposer un maximum de grosses capsules, plus fragiles, afin d'obtenir une valeur d'adhésion mesurable. Ce fort dépôt se caractérise également par une épaisseur nettement plus importante par rapport au dépôt de 37,4 g/m², créant ainsi une surpression sur les capsules lors de l'opération du calandrage. La force de pelage est alors de 0,8 N environ, contre 0 N avec le dépôt de 37,4 g/m². L'énergie d'adhésion obtenue est alors extrêmement faible, autour de 0,3 J/g sec. Cet essai est cependant le seul permettant de valider l'encapsulation d'adhésif par polymérisation *in situ* aminoplaste.

3.3. Conclusion

L'adhésif est initialement non encapsulable par polymérisation *in situ* aminoplaste. Cependant, l'ajout de moins de 0,5 % de polyéthylèneimine dans l'adhésif, permet d'encapsuler ce dernier. En effet, le polymère cationique s'adsorbe à la surface des micelles d'adhésif, anioniques. Cela a pour effet de réduire la charge de surface de l'adhésif et d'augmenter légèrement sa taille.

Le test de faisabilité ainsi que l'essai d'encapsulation par polymérisation aminoplaste avec 15 % de matière carapace ont montré la formation de microcapsules d'adhésif. Cependant, les mesures d'adhésion obtenues sont trop faibles, car les microcapsules ne se rompent quasiment pas pour la pression de calandrage de 4 MPa. Ceci s'explique par la nature très résistante de la carapace (forte réticulation de la mélamine avec le formaldéhyde) ainsi que par la petite taille des capsules. Avec 15 % de carapace, les microcapsules sont trop résistantes, alors qu'avec 10 % de carapace, elles ne sont pas bien formées. Ainsi, pour obtenir des capsules, plus fragiles, il faudrait fixer le pourcentage de carapace autour de 12 – 13 %. Ce procédé d'encapsulation, en l'état actuel, ne semble pas correspondre à l'application visée. En effet, les étiquettes autoadhésives possèdent une adhésion très élevée, pour des pressions d'application très faibles, en opposition totale avec les résultats obtenus ici.

Résultats et Discussions - Chapitre 4

Comparaison des microcapsules élaborées par différents procédés

4. Comparaison des microcapsules élaborées par différents procédés	138
4.1. Généralités.....	138
4.1.1. Spray-drying.....	138
4.1.2. Spray-cooling	139
4.2. Taille et morphologie	140
4.3. Adhésion.....	144
4.3.1. Précision sur l'adhésion des particules produites par spray-cooling.....	144
4.3.2. Comparaison de l'adhésion des microcapsules	146
4.4. Sélection du procédé d'encapsulation	149
4.5. Références	150

Index des figures

Figure 80 : Spray-dryer (B-191, Büchi) du LAGEP	139
Figure 81 : Comparaison de la répartition en taille des capsules produites avec les 4 procédés d'encapsulation.....	141
Figure 82 : Répartition en taille de particule des particules produites par spray-drying sur un appareil de laboratoire et sur un système pilote	142
Figure 83 : Le pilote spray-dryer (Modèle SE 3,5, Techni Process) de CREATHES	142
Figure 84 : Photographies au MEB des particules produites (a) par spray-drying et (b) par spray-cooling, après enduction avec 10 % de latex.....	143
Figure 85 : Influence de la quantité d'adhésif encapsulée par spray-cooling sur l'adhésion.	144
Figure 86 : Influence de la masse déposée de particules produites par spray-cooling sur l'adhésion	145
Figure 87 : Force de pelage et énergie d'adhésion des capsules produites avec les 4 procédés d'encapsulation.....	146
Figure 88 : Photographies au MEB des particules produites (a) par spray-drying et (b) par spray-cooling, après calandrage à 4 MPa	147
Figure 89 : Photographies au MEB de particules produites par spray-cooling après entaille par une lame de rasoir, pour observer leur structure interne.	149

Index des tableaux

Tableau 24 : Nature de la carapace et quantité d'adhésif selon les 4 procédés d'encapsulation utilisés.....	140
Tableau 25 : Force de pelage et énergie d'adhésion des capsules produites avec les 4 procédés d'encapsulation.....	147
Tableau 26 : Avantages et inconvénients des 4 procédés d'encapsulation testés	149

4. Comparaison des microcapsules élaborées par différents procédés

4.1. Généralités

Dans cette partie, les différentes microcapsules d'adhésif produites à l'échelle du laboratoire sont comparées. L'adhésif a été encapsulé par 4 techniques d'encapsulation :

- Coacervation complexe
- Polymérisation *in situ* aminoplaste
- Spray-drying
- Spray-cooling

Les 2 techniques d'encapsulation par spray ont été réalisées au LAGEP [10]. Ces 2 procédés de fabrication sont dans un premier temps détaillés rapidement pour faciliter la comparaison des techniques d'encapsulation.

4.1.1. Spray-drying

Ces essais d'encapsulation d'adhésif ont été effectués sur un spray-dryer co-courant de laboratoire (modèle B-191, de chez Büchi, Figure 80). Le matériau carapace sélectionné pour ce procédé est l'éthylcellulose, disponible sous la forme d'une dispersion aqueuse de nanoparticules, à 30% de matière sèche (Aquacoat ECD 30, FMC Biopolymer). L'éthylcellulose a été choisie pour sa compatibilité avec l'adhésif, sa disponibilité en dispersion aqueuse, et sa viscosité suffisamment faible pour assurer l'atomisation. Les particules produites après pulvérisation sont parfaitement redispersables et insolubles dans l'eau, donc facilement intégrables dans la formulation d'un bain d'enduction [11]. La dispersion d'éthylcellulose est d'abord plastifiée par 10 % en masse d'un plastifiant hydrophile, la triacétine (triestre de glycerol et d'acide acétique). Son but est de favoriser la coalescence des nanoparticules durant le séchage, donc la filmification du matériau et améliorer la formation de la carapace [10]. Ensuite, l'adhésif est ajouté à la matière carapace et le mélange est assuré à température ambiante sous agitation magnétique pendant une demie heure. L'extrait sec de la formulation à pulvériser se situe autour de 30 %. Une pompe péristaltique fonctionnant à un débit volumique de 3,4 ml/min permet ensuite d'alimenter la buse de pulvérisation de diamètre de 0,7 mm avec le mélange préparé. Le débit d'air comprimé utilisé est de 600 l/h et le débit d'air de séchage est fixé à 100 % de la capacité d'aspiration de la turbine de l'appareil, qui correspond théoriquement à un débit de 35 m³/h. Un séchage efficace est assuré avec une température de séchage à l'entrée de la chambre de 140 °C et une température de sortie de l'ordre de 80 °C. Les particules produites sont récoltées dans le bac de récupération sous le cyclone de séparation (Figure 80).

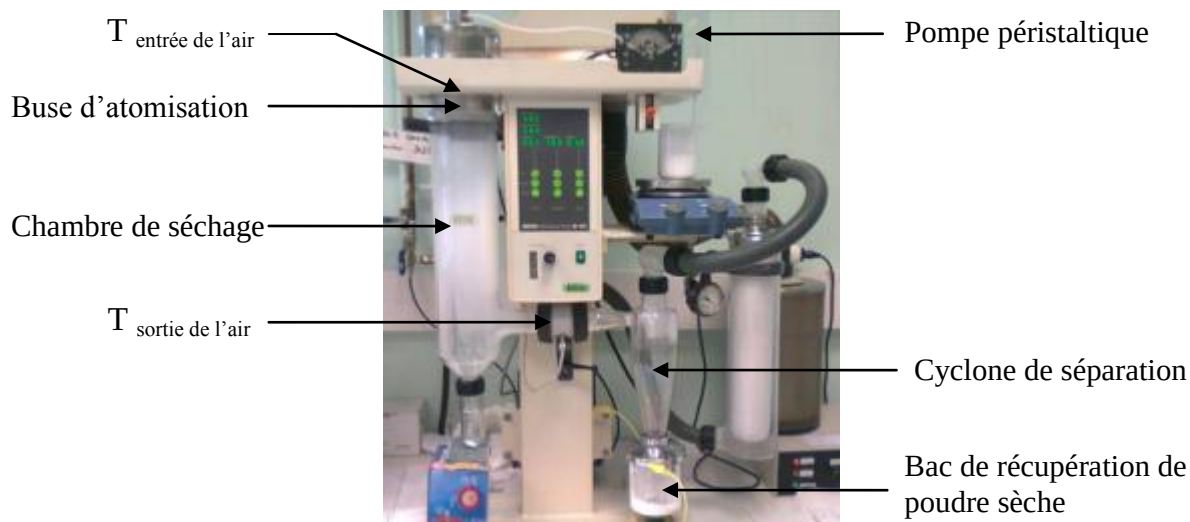


Figure 80 : Spray-dryer (B-191, Büchi) du LAGEP

Après optimisation du procédé, la formulation finale pulvérisée est la suivante :

- 25 % d'adhésif (masse sèche)
- 75 % de carapace (dont 90 % d'éthylcellulose et 10 % de plastifiant)

La quantité d'adhésif a été fixée de façon à obtenir un rendement en matière d'au moins 50 % [11]. Il est précisément ici de 57 %. Avec 40 % d'adhésif encapsulé, le rendement chute à 24 % environ. Les pertes de matière sont principalement liées à l'adhésion des particules sur les parois de la chambre [10].

4.1.2. Spray-cooling

Pour encapsuler l'adhésif par spray-cooling, le même spray-dryer de laboratoire a été utilisé. La principale différence avec le spray-drying réside dans le fait que le mélange avec l'adhésif est réalisé à chaud, puis il est pulvérisé dans un air froid. L'huile de palme hydrogénée (GV60) a été choisie comme matériau carapace. C'est un corps gras assez souple, peu cassant, dont l'atomisation est très aisée. Sa température de fusion, de 60 °C, n'est pas très élevée, ce qui permet de ne pas trop chauffer le mélange. Les particules produites demeurent résistantes à des températures inférieures à celle de fusion. La poudre obtenue est parfaitement insoluble dans l'eau. Pour favoriser l'émulsion entre l'huile et l'adhésif, 2 % en masse de tensioactif (par rapport à la quantité totale de carapace) sont ajoutés (du polyéthylène glycol - 30 dihydroxystearate, Simaline WO, de chez SEPPIC). Sous agitation mécanique, l'émulsion d'adhésif est ajoutée lentement dans la formulation carapace. Le mélange s'effectue à 80 °C pour faire fondre l'huile de palme. La température de l'air froid est de l'ordre de 10 °C. La pression d'air comprimé est de 5 bar et le débit d'air froid est de 32 m³/h [12]. Ce procédé, utilisant une matière grasse comme carapace, permet a priori également d'encapsuler l'eau contenue dans la formulation de l'adhésif (60 % d'adhésif sec et 40 % d'eau).

Après ‘optimisation’ du procédé, la formulation finale pulvérisée est la suivante [12] :

- 39 % d’adhésif (masse d’eau comprise)
- 61 % de carapace (dont 98 % d’huile de palme et 2 % de tensioactif)

La quantité d’adhésif a été fixée de façon à obtenir un rendement en matière suffisamment élevé. Le rendement massique de cette formulation est de 74 %. Les pertes proviennent majoritairement de l’évaporation d’une partie de l’eau contenue dans la formulation de l’adhésif, pendant les étapes d’émulsion à chaud, de pulvérisation et de stockage. Une petite partie de ces pertes s’explique aussi par l’adhésion des particules sur les parois de la chambre [12].

4.2. Taille et morphologie

Pour les 4 procédés d’encapsulation, la nature de la carapace et la quantité d’adhésif encapsulée (masse d’adhésif / masse d’adhésif et de carapace) de l’essai de référence sont reportées dans le Tableau 24:

Procédé	Nature de la carapace	Adhésif (%)
Polymérisation <i>in situ</i>	Résine aminoplaste	85
Coacervation	Gélatine - CMC	85
Spray-drying	Ethylcellulose	25
Spray-cooling	Huile de palme hydrogénée	39 (eau incluse) soit 23,4 % d’adhésif sec

Tableau 24 : Nature de la carapace et quantité d’adhésif selon les 4 procédés d’encapsulation utilisés

Le Tableau 24 indique que le pourcentage d’adhésif encapsulé est très élevé pour la coacervation et la polymérisation *in situ*. En revanche, il est nettement plus faible avec les 2 techniques spray, pour éviter que l’adhésif ne se retrouve à la surface des particules et ne colle sur les parois de l’appareil de pulvérisation. La principale différence entre le spray-drying et le spray-cooling réside dans le fait qu’avec cette dernière technique, l’eau contenue dans la formulation de l’adhésif est incorporée avec l’adhésif proprement dit dans les particules.

La répartition en taille des capsules produites par les 4 procédés est reportée dans la Figure 81 :

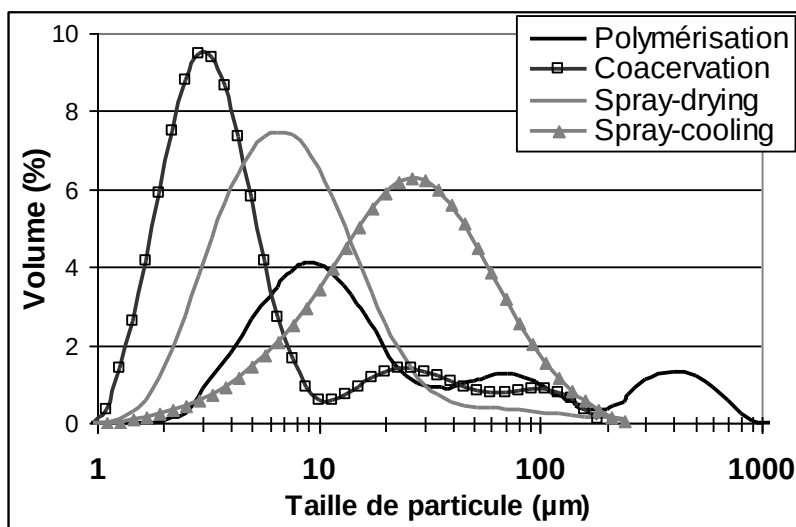


Figure 81 : Comparaison de la répartition en taille des capsules produites avec les 4 procédés d'encapsulation

La Figure 81 montre que la répartition en taille des capsules produites par coacervation est composée de 3 populations, une première autour de 3 μm , correspondante aux capsules individualisées et 2 populations liées à la présence d'agglomérats, autour de 25 et 100 μm . Il en est de même pour les capsules élaborées par polymérisation *in situ*, avec une première population qui se situe autour de 9 μm , puis des agglomérats autour de 73 et 400 μm . Concernant la répartition en taille des particules produites par spray-drying et spray-cooling, elles sont monodisperses et centrées respectivement autour de 7 et 27 μm . La répartition en taille concernant le spray-cooling (allant de 3 à 150 μm environ) est plus étendue que celle du spray-drying (globalement de 2 à 40 μm environ). Ceci peut s'expliquer par le fait que dans le cas du spray-drying, il y a évaporation de l'eau pour former la carapace, alors qu'avec le spray-cooling, il y a durcissement de la carapace par refroidissement (sans évaporation). A noter que la granulométrie a été mesurée en voie liquide (circuit rempli d'eau) pour la coacervation et pour la polymérisation, alors qu'elle a été mesurée en voie sèche (circuit d'air comprimé, mesures réalisées au LAGEP) pour les 2 techniques par spray car les particules sont obtenues sous forme de poudre sèche. La Figure 81 semble indiquer que toutes les capsules produites sont polynucléaires. En effet, la taille des micelles d'adhésif est initialement centrée autour de 1 μm , alors que les tailles obtenues après encapsulation sont nettement supérieures.

La répartition en taille de particule obtenue avec les techniques spray dépend en partie des paramètres de pulvérisation [13] et du type de dispositif d'atomisation de l'appareil (type de buse). Ainsi, leur granulométrie va évoluer entre un spray-dryer de laboratoire et un spray-dryer pilote, comme l'illustre la Figure 82 :

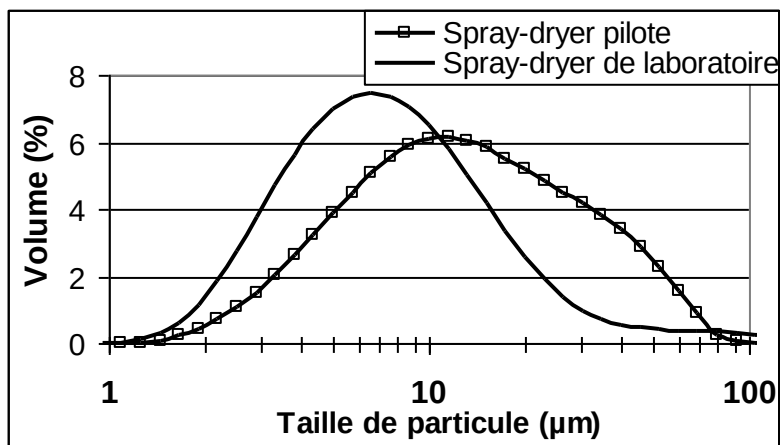


Figure 82 : Répartition en taille de particule des particules produites par spray-drying sur un appareil de laboratoire et sur un système pilote

Concernant la répartition en taille obtenue avec un spray-dryer de laboratoire, elle est centrée autour de 7 μm , comme illustré sur la Figure 82. Avec la même formulation, la répartition en taille obtenue avec un pilote spray-dryer (Modèle SE 3,5 de chez Techni Process, illustré sur la Figure 83) est centrée autour de 11 μm . De plus, cette répartition en taille est plus étendue. La même tendance est observée avec le spray-cooling. En revanche, avec l'encapsulation par polymérisation et coacervation, la répartition en taille reste globalement la même (à vitesse d'agitation équivalente) en laboratoire et à l'échelle industrielle, car la granulométrie dépend essentiellement de la formulation initiale [14].



Figure 83 : Le pilote spray-dryer (Modèle SE 3,5, Techni Process) de CREATHEs

Les différentes particules produites sont ensuite observées au MEB pour confirmer la granulométrie et observer leur morphologie. La Figure 84 montre la morphologie des particules produites avec les 2 techniques par spray.

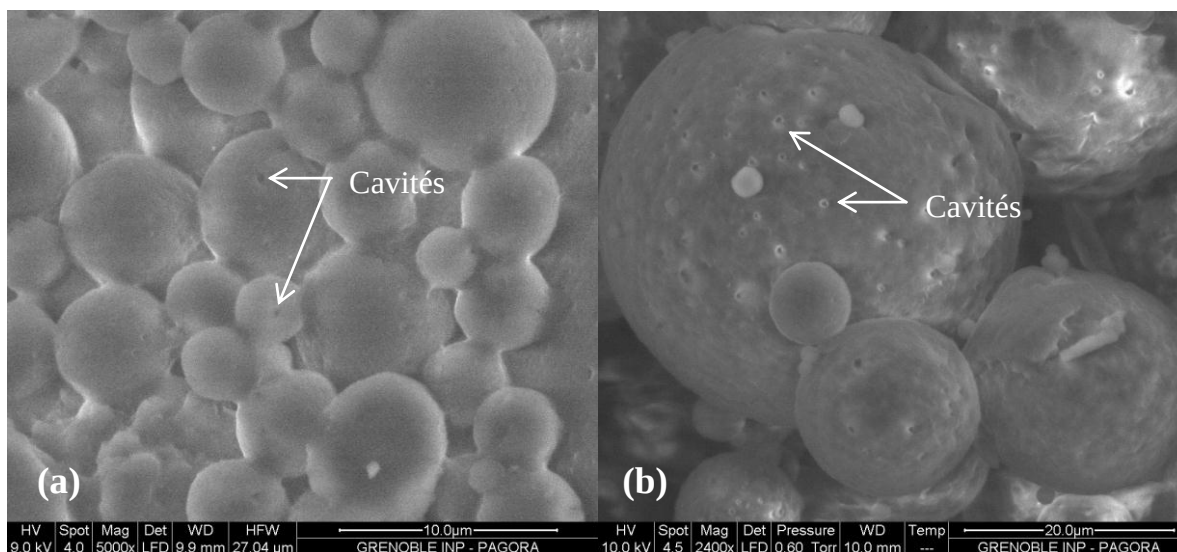


Figure 84 : Photographies au MEB des particules produites (a) par spray-drying et (b) par spray-cooling, après enduction avec 10 % de latex

Les particules obtenues sont clairement identifiables, comme l'illustre la Figure 84, contrairement aux capsules produites par coacervation. Elles sont sphériques, contrairement à celles obtenues par polymérisation aminoplaste. Leur surface est relativement lisse, avec la présence de quelques cavités. Ces cavités peuvent provenir soit de l'évaporation de l'eau piégée en surface des capsules, soit de l'eau initialement contenue dans les particules qui s'est échappée pendant les différentes étapes du procédé de fabrication [11]. Les particules observées sur la Figure 84 (b) illustrent la dispersion élevée de la taille des particules obtenues avec le spray-cooling, avec des diamètres mesurés sur la figure entre 7 et 40 μm environ.

4.3. Adhésion

4.3.1. Précision sur l'adhésion des particules produites par spray-cooling

Avant de mesurer l'adhésion des microparticules obtenues par les 2 techniques spray et de les comparer avec les 2 autres procédés d'encapsulation, il est nécessaire d'apporter quelques précisions sur le choix du pourcentage d'adhésif encapsulé, sur la 'préparation' de la poudre afin de mesurer leur adhésion, ainsi que sur la masse optimale de capsules à déposer pour garantir une bonne adhésion.

Les particules produites par les techniques « spray » sont sous forme de poudre sèche. Elles sont donc préalablement dispersées dans l'eau, sous agitation magnétique, à un extrait sec de 40 % environ. Ensuite, 13 % de latex SBR (15 parts) sont ajoutés pour assurer une bonne cohésion de la couche de microparticules. Les particules spray-cooling étant hydrophobes, 0,6 % en masse de tensioactif (SDS) sont ajoutés initialement dans l'eau.

Cette étude est réalisée sur des particules spray-cooling avant la fin de l'optimisation du procédé. Ainsi les paramètres de fabrication (température d'entrée de l'air, pression d'air comprimé et débit d'air) sont un peu différents de ceux détaillés au début de ce chapitre. Les paramètres de pelage sont identiques à ceux utilisés pour caractériser l'adhésion des capsules produites par coacervation (dépôt à l'aide du filmographe sur un papier calque. Séchage 1h30 à l'étuve et pression d'adhésion de 4 MPa). La Figure 85 présente l'évolution de l'énergie d'adhésion avec le pourcentage d'adhésif encapsulé, à masse déposée équivalente.

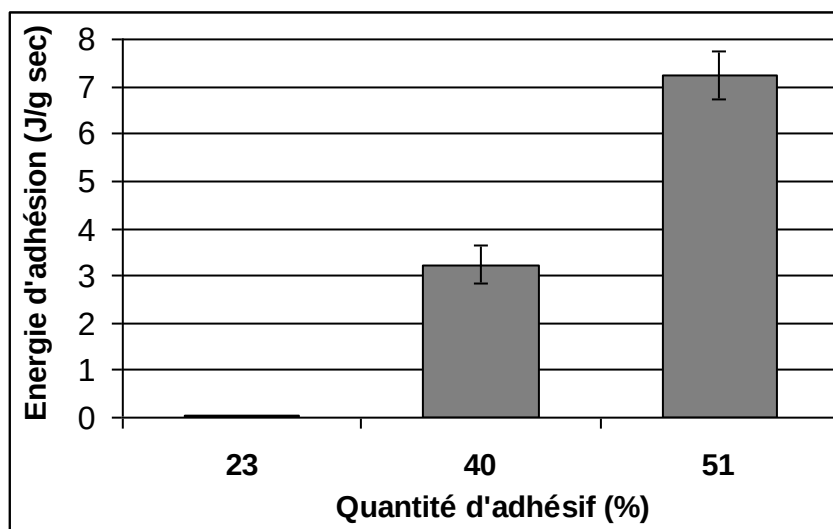


Figure 85 : Influence de la quantité d'adhésif encapsulée par spray-cooling sur l'adhésion

L'énergie d'adhésion des microparticules contenant 23 % d'adhésif (eau incluse) est nulle. La quantité d'adhésif encapsulée est trop faible pour obtenir une valeur d'adhésion. Concernant l'essai à 40 % d'adhésif, l'énergie d'adhésion est nettement plus élevée, à 3,2 J/g

sec. Enfin, avec 51 % d'adhésif, l'énergie mesurée est de 7,2 J/g sec, soit 2,25 fois plus élevée qu'avec 40 % d'adhésif. Les rendements massiques pour les essais à 23, 40 et 51 % d'adhésif sont respectivement de 78, 57 et 18 % [10]. Ainsi, au delà de 40 % d'adhésif encapsulé, le rendement chute et passe en dessous de 50 %. Il est donc préférable d'encapsuler 40 % d'adhésif afin de conserver un rendement de production suffisant, même si l'adhésion obtenue est moins intéressante. A noter que les rendements sont nettement supérieurs après optimisation du procédé, comme indiqué au début de ce chapitre.

Pour les particules contenant 40 % d'adhésif, 3 dépôts différents sont effectués afin de déterminer la quantité de particules à déposer pour garantir une adhésion optimale. La force de pelage, mesurée pour les 3 dépôts, est reportée sur la Figure 86 :

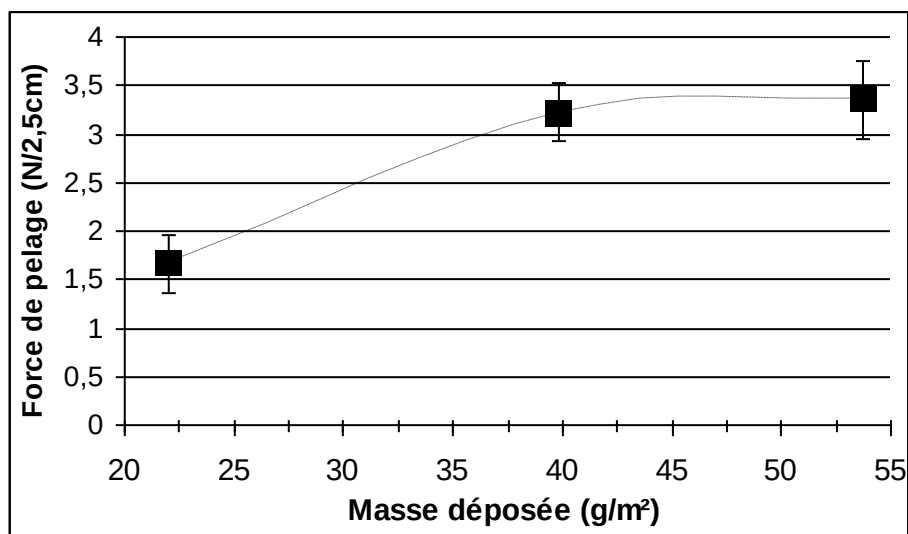


Figure 86 : Influence de la masse déposée de particules produites par spray-cooling sur l'adhésion

La force de pelage double dans un premier temps avec la masse déposée, puisqu'elle passe de 1,7 à 3,2 N entre 22 et 39,8 g/m². La force mesurée pour 22 g/m² est faible car elle correspond à un dépôt sec d'adhésif de seulement 5,3 g/m². La force stagne ensuite à 3,2 et 3,4 N pour des grammages respectifs de 39,8 et 53,7 g/m². L'énergie d'adhésion, calculée à partir des valeurs de la Figure 86, est de 3, 3,3 et 2,5 J/g sec respectivement pour 22, 39,8 et 53,7 g/m². L'énergie est maximale pour le dépôt de 39,8 g/m² et elle est même plus faible pour le dépôt de 53,7 g/m² qu'avec 22 g/m² déposé. Il ne semble donc pas nécessaire de déposer plus de 40 g/m² de capsules car au delà l'adhésion n'augmente plus significativement et l'énergie d'adhésion diminue. Ainsi la quantité optimale de particules à déposer semble se situer autour de 40 g/m².

4.3.2. Comparaison de l'adhésion des microcapsules

L'adhésion des capsules élaborées par les 4 techniques étudiées dans le projet est mesurée par pelage, toujours avec les mêmes paramètres :

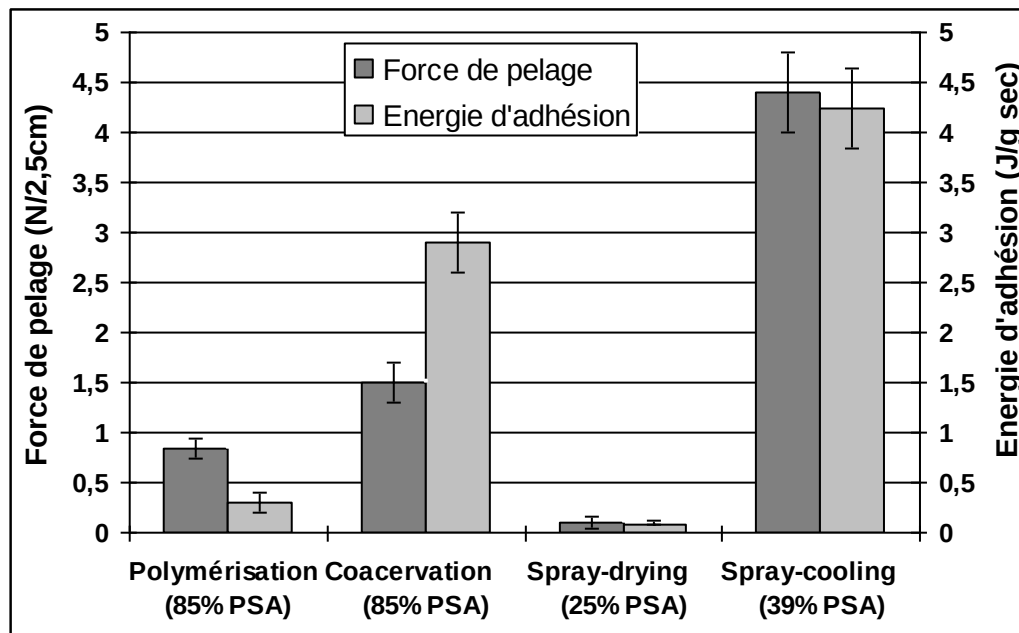


Figure 87 : Force de pelage et énergie d'adhésion des capsules produites avec les 4 procédés d'encapsulation

La première information illustrée sur la Figure 87 est que la force de pelage des microparticules obtenues par spray-drying est quasiment nulle, à 0,1 N, une mesure de pelage « à vide » donnant un résultat moyen autour de 0,04 N. Malgré la rupture des particules constatée au MEB après calandrage à 4 MPa, Figure 88 (a), le pourcentage d'adhésif encapsulé est trop faible pour obtenir une valeur d'adhésion suffisante. Cette faible adhésion est aussi liée à la technique d'encapsulation elle-même, pas forcément adaptée à l'encapsulation d'adhésif [10] : comme indiqué au début de ce chapitre, le rendement de ce procédé chute rapidement lorsque la quantité d'adhésif encapsulée augmente.

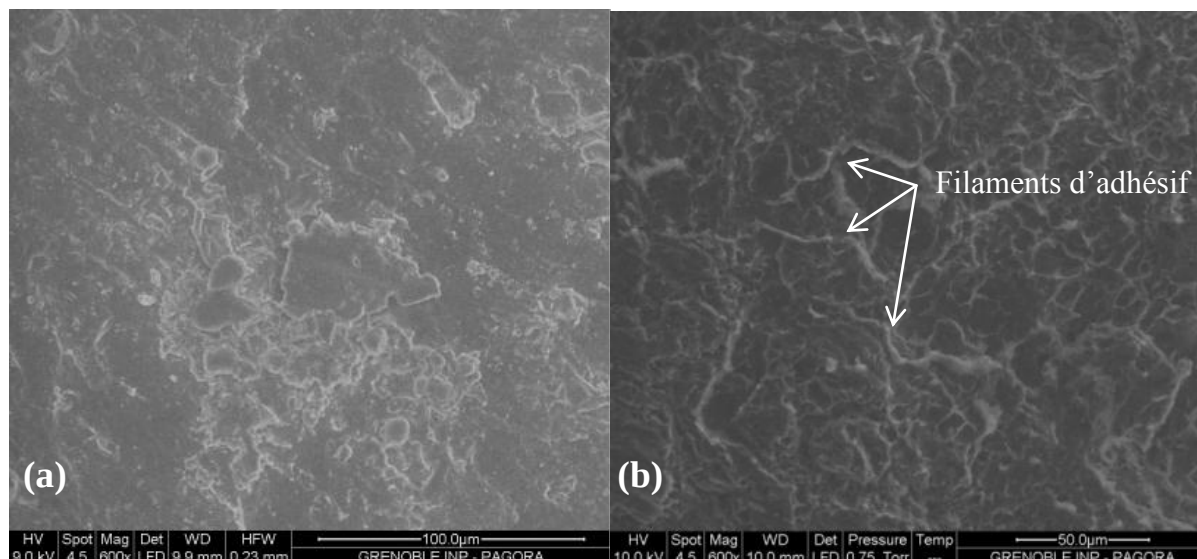


Figure 88 : Photographies au MEB des particules produites (a) par spray-drying et (b) par spray-cooling, après calandrage à 4 MPa

La Figure 88 illustre l'état des microparticules d'adhésif produites par spray-drying et spray-cooling après calandrage à 4 MPa. La rupture de toutes les particules peut être constatée, car aucune n'est observable sur les 2 images. Sur la Figure 88 (b), des filaments d'adhésif sont décelés. En revanche, sur la Figure 88 (a), ce phénomène n'est pas visible car la quantité de matériau cœur encapsulée par spray-drying est trop faible pour être observable au MEB après calandrage. Ainsi, l'adhésion est bien plus élevée avec les particules produites par spray-cooling car la libération du matériau cœur est observée après rupture.

En complément de la Figure 87, les valeurs d'adhésion des capsules sont reportées dans le Tableau 25 :

Référence	Force de pelage (N/2,5 cm)	Masse dépôt sec (g/m ²)	Energie d'adhésion (J/g sec)	Etat des capsules après calandrage (d'après MEB)
Polymérisation	0,8	112,9	0,3	Observation difficile Capsules peu détruites
Coacervation	1,5	20,7	2,9	Observation difficile Capsules détruites
Spray-drying	0,1	51,2	0,1	Particules détruites
Spray-cooling	4,4	41,6	4,2	Particules détruites

Tableau 25 : Force de pelage et énergie d'adhésion des capsules produites avec les 4 procédés d'encapsulation

Concernant l'encapsulation par polymérisation aminoplaste, la force de pelage ainsi que l'énergie d'adhésion sont très faibles, respectivement autour de 0,8 N et 0,3 J/g sec, malgré la quantité importante d'adhésif encapsulée. Ces microcapsules, de petite taille, sont très résistantes car la mélamine, fortement réticulée avec du formaldéhyde, forme une

membrane très solide. Ainsi, la pression exercée est insuffisante pour rompre la majorité des capsules. En ce qui concerne la technique de coacervation, la force de pelage des capsules produites est de 1,5 N environ. Ces capsules sont environ 2 fois plus adhésives que celles produites par polymérisation aminoplaste, avec un pourcentage d'adhésif encapsulé équivalent. Elles sont beaucoup plus fragiles, mais la force de pelage est encore faible. L'énergie d'adhésion, autour de 2,9 J/g sec, est intéressante car la quantité de capsules déposée est faible, autour de 20,7 g/m². Enfin, celles produites par spray-cooling, contenant initialement 39 % d'adhésif (eau incluse) ont une force de pelage nettement supérieure à celle des autres capsules, autour de 4,4 N. L'énergie d'adhésion est cependant relativement plus faible, autour de 4,2 J/g sec, car le dépôt de microcapsules est d'environ 41,6 g/m². Compte tenu du faible pourcentage d'adhésif encapsulé, le dépôt doit être plus important que pour la coacervation, afin d'assurer suffisamment d'adhésion. En effet, la quantité d'adhésif sec déposée est ici plus importante pour la coacervation que pour le spray-cooling : avec 20,7 g/m² de capsules produites par coacervation, contenant 85 % de PSA, la quantité d'adhésif sec correspondante est d'environ 17,6 g/m². En revanche, avec le spray-cooling, 41,6 g/m² ont été déposés, avec 39 % de matériau cœur, dont 60 % d'adhésif sec. On obtient alors un dépôt de 9,7 g/m² d'adhésif sec.

L'adhésion des particules produites par spray-cooling est la plus intéressante. La différence d'adhésion s'explique principalement par la nature du cœur et de la carapace. En effet, l'huile de palme forme une carapace qui semble nettement moins résistante que la résine aminoplaste. L'eau encapsulée avec l'adhésif contribue à une plus grande fluidité du matériau cœur, donc à une libération plus facile et à un meilleur mouillage du support à coller. A noter que la quantité d'eau théoriquement encapsulée est relativement faible, autour de 15,5 % en masse (39 % de matériau cœur encapsulé, dont 40 % d'eau), sans compter sa probable évaporation pendant les étapes d'émulsion à chaud, de pulvérisation et de stockage. Cependant, si l'évaporation de l'eau s'effectue pendant les étapes de pulvérisation et de stockage, l'eau évaporée laisse place à une cavité d'air, créant une porosité interne (illustré sur la Figure 89) ou externe (illustré sur la Figure 84 (b)). Il est possible que cette porosité fragilise la structure des particules et facilite leur rupture. Enfin, la taille des capsules produites, plus élevée qu'avec les autres techniques d'encapsulation, permet de faciliter leur rupture à la pression.

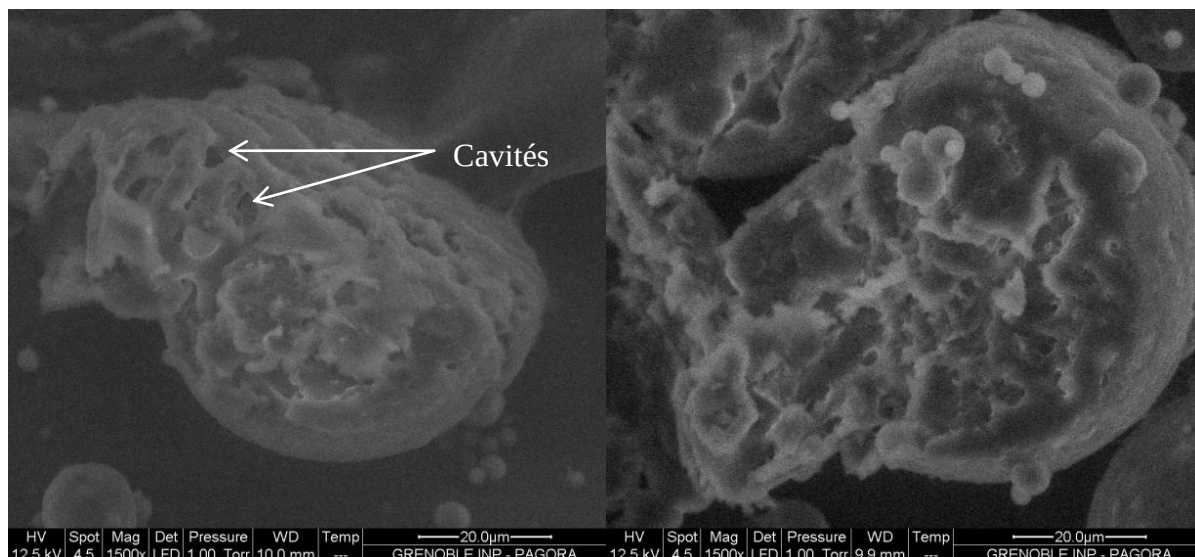


Figure 89 : Photographies au MEB de particules produites par spray-cooling après entaille par une lame de rasoir, pour observer leur structure interne.

La Figure 89 montre 2 particules produites par spray cooling, après dépôt manuel de plusieurs particules sur un scotch double faces et plusieurs passages d'une lame de rasoir sur ces dernières, en vue de les « ouvrir », pour observer leur structure interne. Cette structure semble poreuse, avec la présence de cavités. Cette observation met en évidence la possible encapsulation de bulles d'air présentes lors du mélange adhésif / huile de palme, ainsi que l'évaporation d'une partie de l'eau contenue dans ces particules lors des différentes étapes du procédé, laissant la place à des cavités d'air.

4.4. Sélection du procédé d'encapsulation

Le Tableau 26 répertorie les avantages et les inconvénients des 4 procédés d'encapsulation, afin de sélectionner la technique la plus adaptée aux contraintes du projet :

Procédé	Avantages	Inconvénients
Coacervation complexe (Gélatine/CMC)	Biopolymères comme carapace Bonne processabilité	Adhésion faible Observation des capsules difficile
Polymérisation <i>in situ</i> aminoplaste (Résine aminoplaste)	Procédé éprouvé (papier autocopiant et antidérapant)	Adhésion très faible Capsules trop résistantes
Spray-drying (Ethylcellulose)	Biopolymère comme carapace Particules facilement observables	Adhésion quasi nulle
Spray-cooling (Huile de palme)	Bonne adhésion Particules facilement observables	Taille élevée Caractère hydrophobe

Tableau 26 : Avantages et inconvénients des 4 procédés d'encapsulation testés

Malgré certains avantages comme l'utilisation de biopolymères, ou encore la bonne maîtrise du procédé de fabrication, les techniques d'encapsulation par coacervation, polymérisation et spray-drying ne peuvent être retenues car elles ne permettent pas de développer une adhésion suffisante après compression à 4 MPa. Ainsi, l'encapsulation par spray-cooling semble la seule technique intéressante pour produire des étiquettes 'écologiques' suffisamment adhésives. Cependant, il faudra tenir compte de certaines contraintes liées à leur utilisation. En effet, la taille de ces particules, plus élevée par rapport aux autres techniques d'encapsulation, est un inconvénient vis à vis des procédés d'impression comme la flexographie ou la sérigraphie que l'on souhaite utiliser comme technique d'enduction. De plus, le caractère hydrophobe de la carapace nécessite l'utilisation d'un tensioactif dans la formulation du bain d'enduction.

4.5. Références

- 10 Gavory C., 2012, Microencapsulation d'un adhésif sensible à la pression par des procédés d'atomisation, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon1
- 11 Gavory C., Abderrahmen R., Valour J.P., Chaussy D., Belgacem M.N., Fessi H., Briançon S., 2012, Encapsulation of a pressure-sensitive adhesive by spray-drying: microparticles preparation and evaluation of their crushing strength, *Journal of Microencapsulation*, 29 (2), p. 186-187
- 12 Gavory C., Briançon S., Valour J.P., Fessi H., Particules constituées d'une matrice hydrophobe emprisonnant des gouttelettes d'une dispersion aqueuse d'un composé adhésif, procédé d'obtention et utilisation, Demande de brevet 1H7084000180FR
- 13 Vehring R., 2007, Pharmaceutical particle engineering via spray drying, *Pharmaceutical research*, vol. 25 (5), p. 999-1006
- 14 Richard J., Benoit J.P., 2000, Microencapsulation, *Techniques de l'ingénieur*, J2210, p. 6-10

Résultats et Discussions - Chapitre 5

Enduction et compression de capsules de synthèse

5. Enduction et compression de capsules de synthèse	154
5.1. Caractérisation des capsules de synthèse	154
5.2. Enduction des capsules de synthèse	155
5.2.1. Formulation de bain et objectif de dépôt.....	155
5.2.2. Enduction à barre de Meyer	156
5.2.3. Enduction par procédé d'impression flexographique.....	160
5.2.4. Conclusion des essais d'enduction	168
5.3. Compression des capsules de synthèse	169
5.3.1. Compression d'une enduction de capsules.....	169
5.3.2. Influence de la vitesse de compression	171
5.3.3. Influence de la quantité du dépôt de microcapsules.....	172
5.3.4. Influence de la taille des microcapsules	173
5.3.5. Influence du type de capsule	176
5.3.6. Analyse des essais de compression	177
5.4. Conclusion.....	181
5.5. Références	182

Index des figures

Figure 90 : Photographie MEB des capsules (a) sol-gel et (b) aminoplaste 1	155
Figure 91 : Influence de la vitesse et du diamètre de fils sur le couchage des capsules aminoplaste 1.....	157
Figure 92 : Evolution de la viscosité avec la variation de l'extrait sec du bain d'enduction .	158
Figure 93 : Influence du taux de l'extrait sec du bain de capsules aminoplastes 1 sur le grammage déposé avec l'Endupap	159
Figure 94 : Photographie MEB de la surface d'une enduction de capsules aminoplaste 1 (bain d'enduction à 50 % d'extrait sec) avec l'Endupap.....	159
Figure 95 : Photographie MEB de la surface d'une enduction de capsules aminoplaste 2 (bain d'enduction à 50 % d'extrait sec) avec l'Endupap.....	160
Figure 96 : Schéma du transfert 'direct' et 'indirect' sur l'appareil Flexiproof.....	161
Figure 97 : Image (a) en 3D et (b) de profil de l'anilox avec l'InfiniteFocus.....	161
Figure 98 : Influence de la vitesse sur le grammage déposé de capsules aminoplaste 1 (enduction flexographique en transfert 'direct')	162
Figure 99 : Influence de la pression anilox/support d'enduction sur le grammage déposé de capsules aminoplaste 1 (enduction flexographique en transfert 'direct').....	163
Figure 100 : Photographie MEB de la surface d'une enduction de capsules aminoplaste 1 (enduction flexographique en transfert 'direct') pour une pression d'impression de 0,34 MPa	163
Figure 101 : Influence du taux d'extrait sec sur le grammage déposé de capsules aminoplaste 1 (enduction flexographique en transfert 'direct')	164
Figure 102 : Photographie MEB de la surface d'une enduction de capsules aminoplaste 1 (enduction flexographique en transfert 'direct') à (a) 40 % et (b) 55 % d'extrait sec	165
Figure 103 : Influence de la pression d'impression sur le grammage déposé de capsules aminoplaste 1 (enduction flexographique en transfert 'indirect')	166
Figure 104 : Photographie MEB de la surface d'une enduction de capsules aminoplaste 2 (enduction flexographique en transfert 'indirect')	167
Figure 105 : Courbes force/déformation d'une compression « à vide » et avec le support d'enduction (a) à 10 µm/min et (b) à 1 mm/min	169
Figure 106 : Courbes contrainte/déformation d'une compression du support et de l'enduction de capsules aminoplaste 1	170
Figure 107 : Influence de la vitesse sur les courbes en compression d'une enduction de microcapsules	171
Figure 108 : Influence de la quantité du dépôt sur les courbes en compression d'une enduction de microcapsules	172
Figure 109 : Influence de la taille des capsules sur les courbes en compression d'une enduction de microcapsules	173
Figure 110 : Photographie MEB des capsules aminoplaste 1 (a) avant et (b) après compression à 13 MPa.....	175
Figure 111 : Photographie MEB des capsules aminoplaste 2 (a) avant et (b) après compression à 13 MPa.....	175
Figure 112 : Influence du type de capsule sur les courbes en compression d'une enduction de microcapsules	176
Figure 113 : Photographie MEB des capsules sol-gel (a) avant et (b) après compression à 13 MPa	177
Figure 114 : Analyse de la courbe contrainte/déformation des 3 enductions des capsules de synthèse à partir des changements de pente	179

Index des tableaux

Tableau 27 : Principales caractéristiques des capsules de synthèse	154
Tableau 28 : Influence du contre poids sur l'enduction des capsules aminoplaste 1 avec l'Endupap	156
Tableau 29 : 2 enductions consécutives des capsules aminoplaste 1 avec le Flexiproof (transfert 'direct')	165
Tableau 30 : Pente en compression et déformation des enductions de capsules aminoplaste 1 et 2	174
Tableau 31 : Etat de surface des différentes enductions des capsules de synthèse observées au MEB avant compression et après compression à 3,6 et 13 MPa.....	178
Tableau 32 : Estimation des pressions de rupture des enductions de microcapsules de synthèse	180

Index des équations

Équation 3 : Formule de la déformation.....	173
---	-----

5. Enduction et compression de capsules de synthèse

5.1. Caractérisation des capsules de synthèse

Les premiers essais de couchage ainsi que l'étude de la compression des microcapsules n'ont pas pu être menés initialement avec des capsules d'adhésifs, compte tenu de la faible quantité et qualité des premières capsules produites. Des capsules de synthèse ont donc été utilisées pour commencer ces essais, en parallèle de la fabrication des microcapsules d'adhésif. Elles ont plusieurs intérêts :

- Ces capsules sont fabriquées à l'échelle industrielle, elles sont donc disponibles immédiatement et en grande quantité.
- Elles sont formulées en milieu aqueux, sans solvants organiques.

3 types de capsules de synthèse sont utilisés dans cette étude. Leurs principales caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau 27 :

Référence capsule	Carapace	Cœur	Pourcentage de carapace	Taille moyenne
Aminoplaste 1	Résine aminoplaste	Oléine de Karité	20 %	5 μm
Aminoplaste 2	Résine aminoplaste	Oléine de Karité	20 %	20 μm
Sol-gel	Silicone	Oléine de Karité	30 %	15 μm

Tableau 27 : Principales caractéristiques des capsules de synthèse

Ces capsules contiennent une huile, pour des applications dédiées à la cosmétique. Elles sont fournies par la société CREATHES. Les capsules aminoplaste 1 et 2 ont l'avantage d'être fabriquées par polymérisation *in situ* aminoplaste, procédé utilisé pour encapsuler l'adhésif. Les tailles, ainsi que le pourcentage de carapace, sont assez proches de ceux des capsules d'adhésif obtenues avec ce même procédé. Les capsules sol-gel sont formées par polycondensation de monomères à base de silicone à la surface du matériau cœur [15 ; 16]. Les capsules sol-gel et aminoplaste 1 sont observées au MEB pour vérifier leur taille et observer leur morphologie :

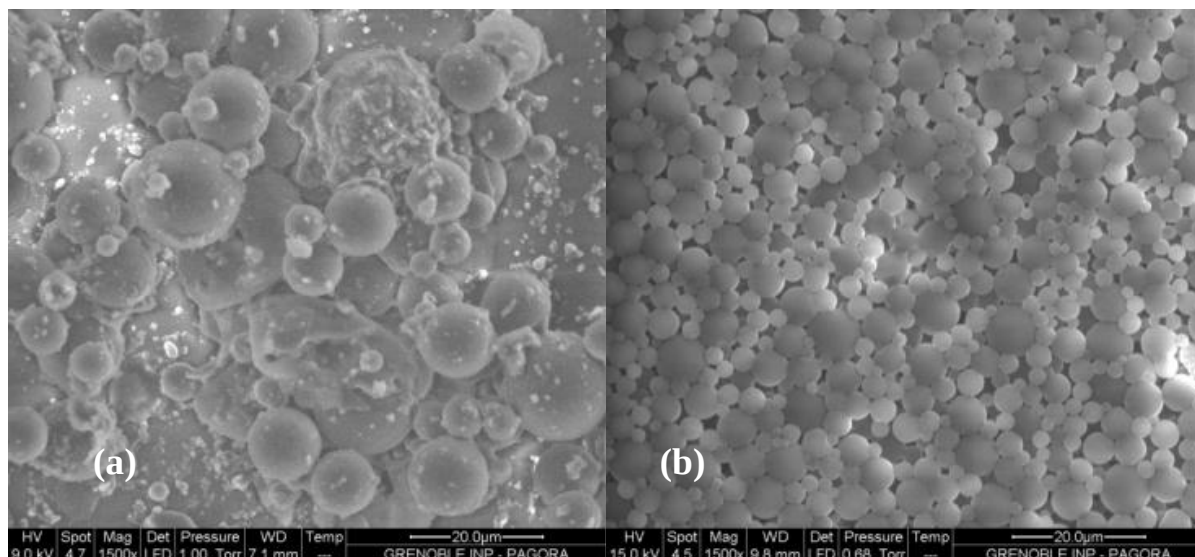


Figure 90 : Photographie MEB des capsules (a) sol-gel et (b) aminoplaste 1

Ces capsules sont facilement observables au MEB, comme l'illustre la Figure 90. Elles sont parfaitement sphériques. Cette facilité d'observation permettra de vérifier l'intégrité des capsules après enduction et compression.

5.2. Enduction des capsules de synthèse

5.2.1. Formulation de bain et objectif de dépôt

Pour enduire les microparticules sur support papier et pour garantir la cohésion de la couche de microparticules, la présence d'un liant est nécessaire. Dans ce but, un latex SBR est utilisé. Il est composé de particules de $0,1\ \mu\text{m}$ de diamètre, dispersées dans l'eau, à 50% de matière sèche. Le latex est ajouté aux microcapsules, sous agitation magnétique, à hauteur de 15 parts de latex pour 100 parts de capsules. Le support d'enduction est un papier destiné aux applications bureautiques classiques, de $80\ \text{g/m}^2$ pour $100\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. L'objectif est de déposer au moins $20\ \text{g/m}^2$. Cette valeur correspond au dépôt minimum standard réalisé industriellement par la société GEREX. Le séchage des enductions se fait à l'air libre (avec retrait), pendant 24 heures. Le dépôt sec de capsules, ou grammage (en g/m^2), est mesuré à l'issue de ce séchage. Les 2 systèmes d'enduction utilisés ici sont l'enduction à barre de Meyer et le procédé d'impression flexographique. Les capsules de référence pour cette étude sont les capsules aminoplaste 1, de $5\ \mu\text{m}$ de taille moyenne. Dans un premier temps, un bain standard à 50 % d'extrait sec est utilisé pour régler les paramètres d'enduction des 2 appareils. Une fois ces paramètres optimisés, 4 bains d'enductions, à différents extraits secs (40, 45, 50 et 55 %) sont caractérisés puis enduits afin de déterminer l'influence de l'extrait sec sur la qualité de l'enduction.

5.2.2. Enduction à barre de Meyer

Le dosage du bain d'enduction se fait à l'échelle laboratoire avec l'appareil Endupap, équipé d'une barre de Meyer (barre filetée).

Les essais réalisés avec le bain standard à 50 % d'extrait sec permettent de régler les paramètres principaux de l'Endupap :

- Contrepoids appliquée sur la barre
- Vitesse d'enduction
- Diamètre du fils de la barre

L'utilisation du contrepoids permet d'augmenter la pression de la barre sur le support d'enduction et ainsi de diminuer le dépôt. Il permet aussi une enduction bien plus régulière des capsules, car le plateau mobile en translation, sur lequel se fixe le support d'enduction, est muni d'un revêtement en mousse qui n'est pas parfaitement lisse. Le contrepoids comprime cette mousse et gomme ses irrégularités. Le Tableau 28 met en évidence ce phénomène :

Référence bain	Vitesse (m/min)	Diamètre fils (mm)	Contrepoids (g)	Dépôt (g/m ²)	Epaisseur (µm)
Aminoplaste 1 50 % d'extrait sec	10	0,7	0	26,2	32,1 (± 5)
			918	20,1	25,6 (± 2)

Tableau 28 : Influence du contrepoids sur l'enduction des capsules aminoplaste 1 avec l'Endupap

Le Tableau 28 montre que le dépôt est plus faible avec un contrepoids de 918 g. Ce dernier permet de mieux réguler l'épaisseur de dépôt. En effet, l'écart type de l'épaisseur du dépôt est nettement plus faible avec le contrepoids. Pour maîtriser au mieux la qualité de l'enduction avec cet appareil, le contrepoids de 918 g est utilisé dans la suite des essais.

Pour étudier l'influence de la vitesse d'enduction et du filetage de la barre, 2 vitesses ont été utilisées, 5 et 10 m/min, ainsi que 3 diamètres de fils différents (0,2, 0,7 et 0,9 mm). Pour chaque condition expérimentale, 3 enductions consécutives ont été réalisées :

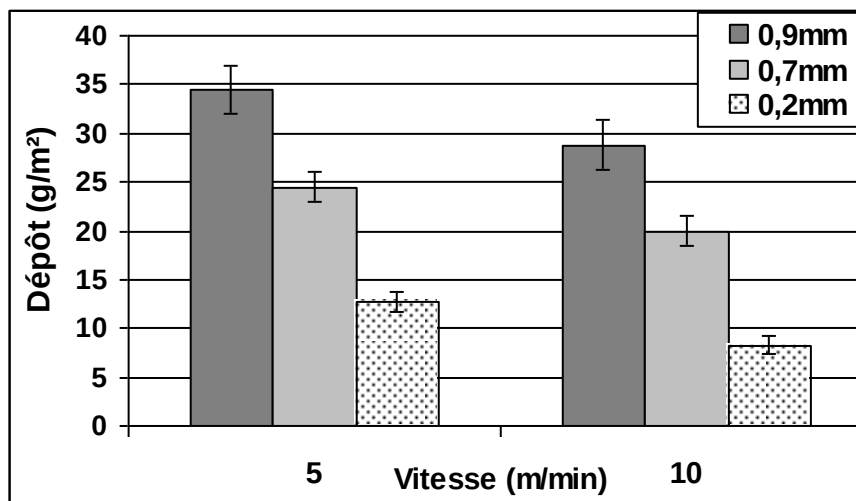


Figure 91 : Influence de la vitesse et du diamètre de fils sur le couchage des capsules aminoplaste 1

La Figure 91 montre l'évolution du grammage déposé de microcapsules aminoplaste 1, en fonction de la vitesse de dépôt et du filetage de la barre de Meyer. Il est observé que le dépôt augmente avec le diamètre de fils. Ceci engendre l'accroissement du volume libre entre les spires du filetage accessible au bain d'enduction, ce qui se traduit par un dépôt plus important. Cette tendance se vérifie pour les 2 vitesses d'enduction. Les dépôts obtenus avec un diamètre de 0,2 mm sont faibles, en dessous de 13 g/m² pour les 2 vitesses. En revanche, en utilisant un diamètre de fils de 0,9 mm, un grammage déposé supérieur à 25 g/m² peut facilement être atteint, avec respectivement 34,5 et 28,8 g/m² pour 5 et 10 m/min. En ce qui concerne l'effet de la vitesse, lorsque cette dernière est doublée, le dépôt est réduit de 17 à 34 % environ selon le filetage sélectionné. Plus la vitesse d'enduction est rapide, plus la viscosité est faible (car comportement rhéofluidifiant du bain, illustré Figure 92), et par conséquent, plus le dépôt est moindre.

Cette pré-étude permet de fixer les paramètres de l'Endupap à :

- Vitesse de dépôt de référence : 10 m/min. Cette vitesse, qui correspond quasiment à la vitesse maximale de l'appareil, est cependant très éloignée des vitesses industrielles (jusqu'à 600 m/min dans le cas de l'utilisation d'un procédé lame d'air et jusqu'à 1500 m/min avec une lame acier).
- Diamètre de fils de la barre de Meyer : 0,7 mm. Le dépôt obtenu avec ce filetage correspond aux objectifs d'enduction, d'au moins 20 g/m² sec déposés.
- Masse du contrepoids : 918 g

A partir de ces conditions, 4 bains d'enductions élaborés à différents taux de matière sèche vont être utilisés. Ils seront auparavant caractérisés afin de déterminer la viscosité optimale d'un bain d'enduction :

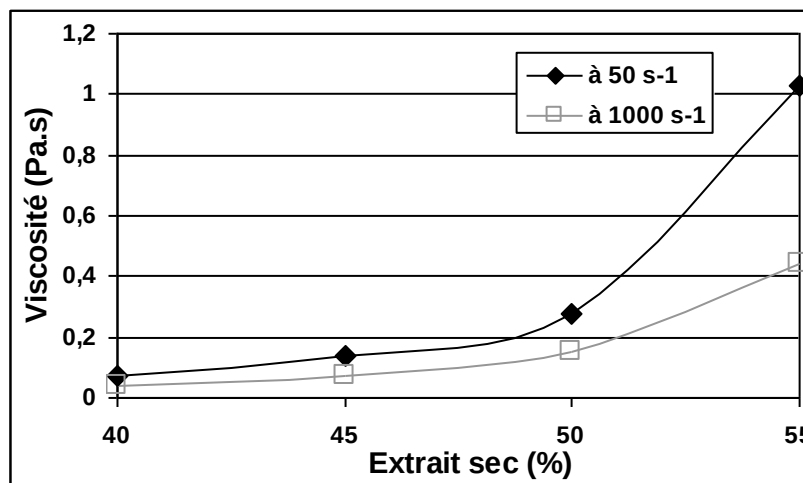


Figure 92 : Evolution de la viscosité avec la variation de l'extrait sec du bain d'enduction

La Figure 92 représente l'évolution de la viscosité de 4 bains d'enduction à 40, 45, 50 et 55 % d'extrait sec, pour 2 taux de cisaillements différents. Ces deux valeurs de taux de cisaillement, 50 et 1000 s^{-1} , correspondent à ce que peuvent subir les bains durant les étapes de mélange et de pompage [17]. Ce dernier taux correspond également à la limite inférieure de la gamme de cisaillement qu'un bain d'enduction peut subir lors de son application sur support papier [17], par l'intermédiaire d'un rouleau applicateur par exemple. Sur la base de cette expérience, ces 4 bains semblent avoir un comportement rhéofluidifiant puisque la viscosité baisse avec le taux de cisaillement. La différence de viscosité entre les 2 taux de cisaillement étudiés est d'autant plus importante que l'extrait sec du bain est élevé. A 40 % d'extrait sec, la viscosité est relativement faible, autour de 0,06 Pa.s pour les 2 taux de cisaillements. La viscosité augmente régulièrement de 40 à 50 % d'extrait sec puis devient nettement plus élevée à 55 %. En effet, celle-ci augmente de 0,275 à 1,03 Pa.s pour 50 s^{-1} et de 0,15 à 0,44 Pa.s pour 1000 s^{-1} . Industriellement, le bain est déposé à l'aide d'un rouleau applicateur, avant d'être raclé par une lame d'air. Sa viscosité doit absolument être inférieure à 0,2 Pa.s, notamment à un taux de cisaillement de l'ordre de 1000 s^{-1} , pour conserver une fluidité suffisante afin d'être déposée correctement par le rouleau applicateur puis raclée par la lame d'air (recommandation de la société GEREX) [17]. D'après la Figure 92, la sauce de couchage à 55 % d'extrait sec est trop visqueuse pour pouvoir être déposée industriellement par un tel procédé. A 50 % d'extrait sec, la viscosité est correcte pour 1000 s^{-1} , avec 0,15 Pa.s, même si elle est légèrement supérieure pour 50 s^{-1} , avec une valeur de 0,275 Pa.s. Ainsi, d'après les mesures de viscosité, l'extrait sec du bain devra se situer au maximum à 50 %.

Ces 4 bains sont maintenant déposés avec l'Endupap, en conservant les paramètres établis lors de la pré-étude :

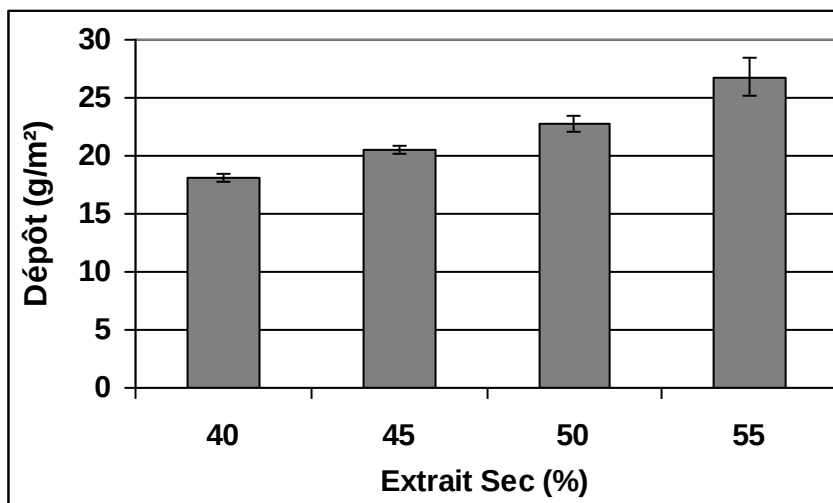


Figure 93 : Influence du taux de l'extrait sec du bain de capsules aminoplastes 1 sur le grammage déposé avec l'Endupap

Le Figure 93 montre que le dépôt augmente régulièrement avec l'extrait sec. En effet, un dépôt de 18 g/m² est obtenu avec 40 % d'extrait sec, alors que dans les mêmes conditions, il est d'environ 27 g/m² pour 55 % d'extrait sec. L'objectif de dépôt, d'au moins 20 g/m², est atteint pour les valeurs de 45, 50 et 55 % d'extrait sec. Or, à 55 % d'extrait sec, la viscosité est trop importante pour permettre de déposer industriellement le bain. Ainsi, l'extrait sec optimal semble se situer entre 45 et 50 % pour garantir une certaine fluidité du bain et un dépôt suffisant. Après enduction, l'état de surface de ces différents dépôts (Figure 93) est observé au MEB. Pour les 4 extraits secs, celui-ci est homogène, comme l'illustre la Figure 94 (enduction réalisée à partir du bain à 50 % d'extrait sec). Les capsules sont parfaitement intactes. Elles sont donc résistantes au cisaillement et à la pression imposée par la barre de Meyer avec le contrepoids.

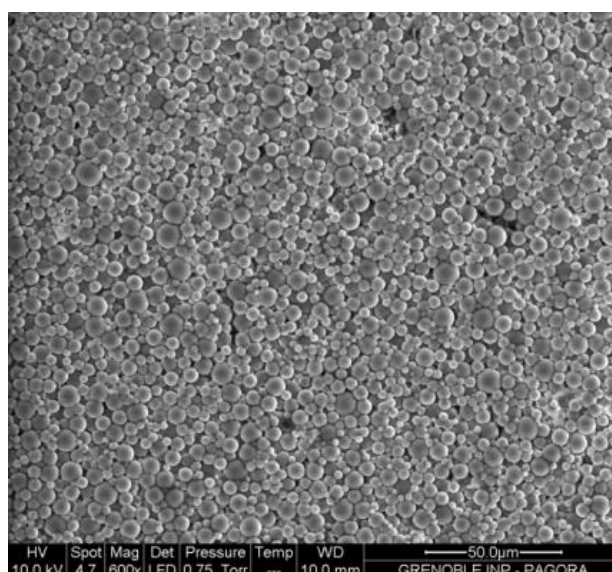


Figure 94 : Photographie MEB de la surface d'une enduction de capsules aminoplaste 1 (bain d'enduction à 50 % d'extrait sec) avec l'Endupap

Les capsules aminoplaste 2, de 20 μm de taille moyenne, sont utilisées pour formuler un bain d'enduction à 50 % d'extrait sec. Celui est déposé avec l'Endupap en conservant les mêmes paramètres. Cet essai permet de vérifier que la quantité déposée demeure équivalente, malgré l'augmentation de la taille des capsules et si ces dernières restent intactes après passage sous la barre.

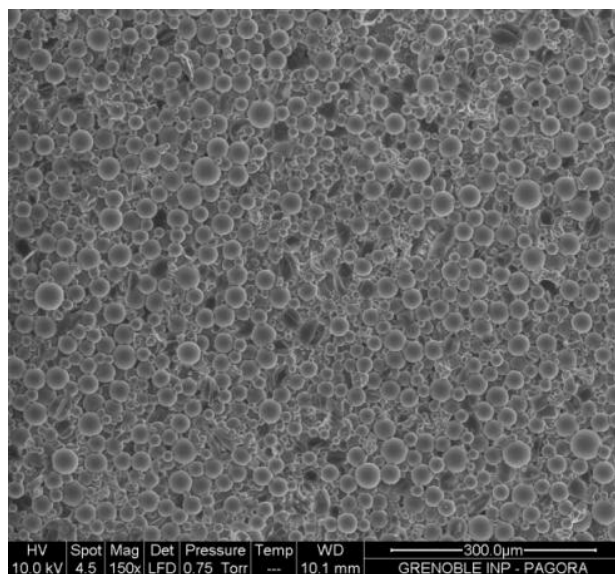


Figure 95 : Photographie MEB de la surface d'une enduction de capsules aminoplaste 2 (bain d'enduction à 50 % d'extrait sec) avec l'Endupap

D'après la Figure 95, l'enduction est homogène, les capsules recouvrant la totalité du support. Les capsules sont intactes et résistent parfaitement au raclage de la barre. Le dépôt obtenu est ici de 22 g/m^2 . Il est donc équivalent à celui obtenu avec les capsules aminoplaste 1 (22,7 g/m^2 pour 50 % d'extrait sec, Figure 93). Cette technique d'enduction permet de déposer de façon équivalente les capsules aminoplaste de 5 et 20 μm de taille moyenne, sans rupture de ces dernières.

5.2.3. Enduction par procédé d'impression flexographique

L'enduction par procédé d'impression flexographique est effectuée avec l'appareil de laboratoire Flexiproof. Sa gamme de vitesse d'impression, lui permettant d'atteindre 99 m/min, se rapproche des conditions industrielles.

Pour ces essais, un anilox d'un volume théorique de 100 cm^3/m^2 a spécialement été fabriqué. Celui-ci est nettement plus important que ceux classiquement utilisés (3 à 15 cm^3/m^2) pour une impression flexographique. En effet, dans ce dernier cas, le but est de déposer une fine couche d'encre de quelques microns.

Le cliché flexographique utilisé ne présente pas de reliefs, il correspond à ceux employés pour l'impression d'un aplat. Sa dureté est de 70 °Sh.

Le Flexiproof a la particularité de pouvoir fonctionner en transfert 'direct' ou 'indirect'. En effet, en position 'classique' (transfert 'indirect'), le bain d'enduction est transféré de l'anilox au cliché, puis du cliché au support, comme illustré sur la Figure 96. C'est le principe de la flexographie. Le bain d'enduction peut aussi être transféré directement de l'anilox au support, sans passer par le cliché (Figure 96). Cette méthode d'impression 'directe' s'apparente au procédé d'impression par héliogravure.

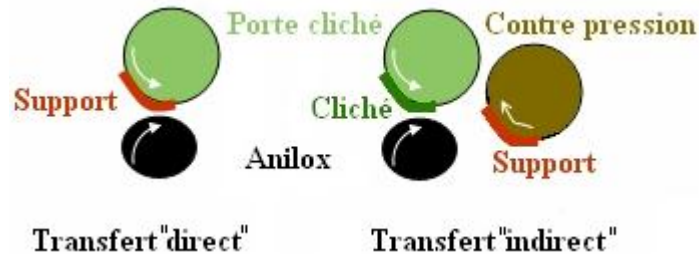


Figure 96 : Schéma du transfert 'direct' et 'indirect' sur l'appareil Flexiproof

• L'anilox

L'anilox de $100 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ a été fabriqué sur mesure pour permettre un dépôt important de capsules, en un seul passage. La surface de l'anilox est observée par topographie de surface (InfiniteFocus, Alicona). Les alvéoles, constituant théoriquement l'anilox, ont disparu et sont remplacées par des tranchées, comme l'illustre la Figure 97 :

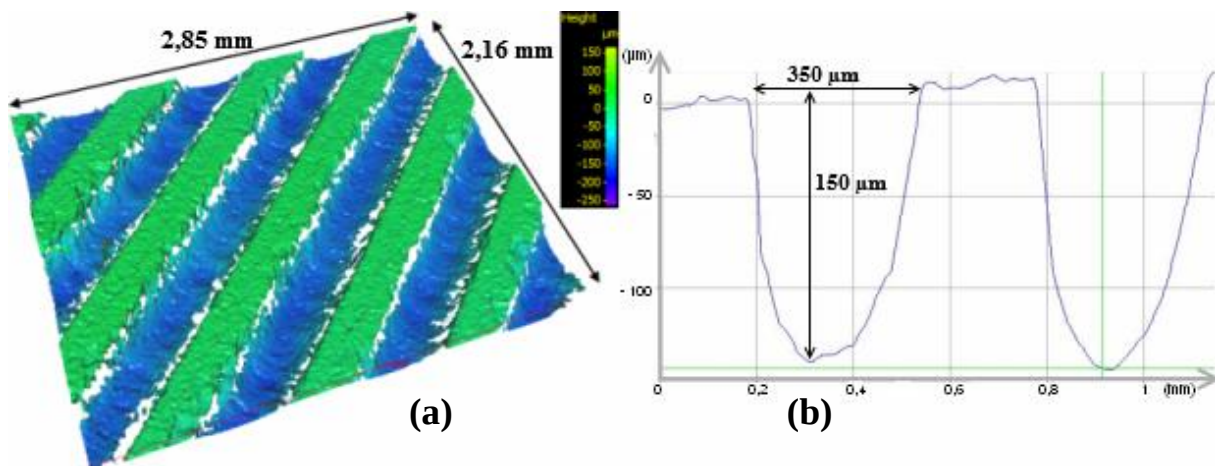


Figure 97 : Image (a) en 3D et (b) de profil de l'anilox avec l'InfiniteFocus

Ces tranchées, de profil ellipsoïdal, font environ 350 µm de largeur initiale et 150 µm de profondeur, comme l'illustre la Figure 97 (b). Cette géométrie limite la taille des particules à déposer avec ce procédé. En effet, pour assurer un bon remplissage, un bon raclage et un bon transfert du bain d'enduction contenu dans les tranchées, il est nécessaire que le diamètre des capsules et des agglomérats de capsules, soit petit devant la dimension de ces cavités. Les capsules produites par technique spray, dont la taille moyenne peut avoisiner 100 µm sur pilote industriel, ne pourront pas être enduites correctement avec ce type de cylindre gravé,

sans risque de rupture. Ainsi l'enduction flexographique est limitée en taille de particules par la géométrie de l'anilox. La taille moyenne de 5 μm des capsules aminoplaste 1 ne devrait cependant pas poser de problèmes par rapport à la géométrie de l'anilox.

- **Transfert 'direct'**

Les paramètres du Flexiproof sont tout d'abord réglés avec le bain d'enduction standard. Dans un premier temps, l'influence de la vitesse est étudiée. La position initiale relative entre l'anilox et le cylindre porte cliché (sur lequel est fixé le support) est réglée selon les recommandations du fabricant. La pression entre ces deux rouleaux (zone de transfert) est mesurée à l'aide d'un film sensible à la pression. Elle est estimée à environ 0,15 MPa.

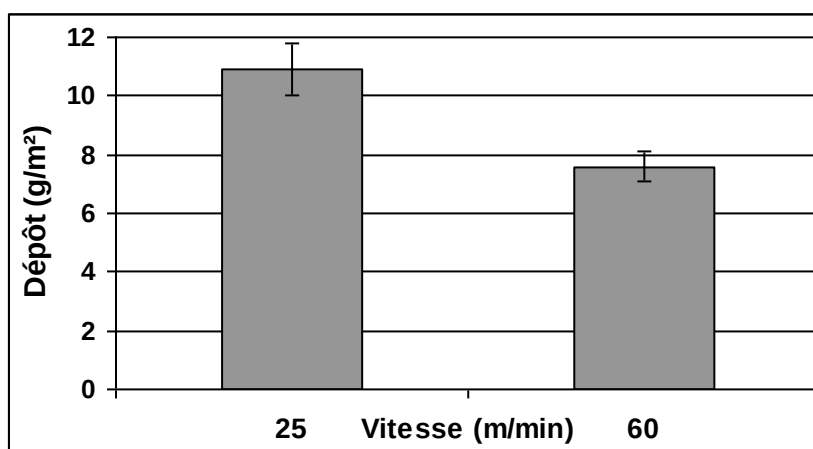


Figure 98 : Influence de la vitesse sur le grammage déposé de capsules aminoplaste 1 (enduction flexographique en transfert 'direct')

Lorsque la vitesse diminue de 60 à 25 m/min, le dépôt augmente de 43 % environ comme l'illustre la Figure 98, passant de 7,6 g/m² à 10,9 g/m². Avec une vitesse plus faible, le temps de contact entre le bain d'enduction et le support est plus important, favorisant ainsi le transfert de l'anilox au support. Ainsi, diminuer la vitesse de la rotative d'impression flexographique permet d'augmenter le dépôt dans les conditions étudiées. C'est un paramètre qui pourra éventuellement être ajusté pour atteindre le dépôt de capsules visé, tout en considérant cependant une chute de productivité de la machine.

La position relative entre l'anilox et le cylindre porte cliché est ensuite modifiée afin d'étudier son influence sur le grammage déposé. Pour chacune des positions, la pression entre l'anilox et le support d'enduction est mesurée avec un film sensible à la pression. La vitesse est fixée à 60 m/min, car cette vitesse est recommandée par la société AZUR ADHESIFS pour l'impression et la découpe d'étiquettes sur une rotative flexographique.

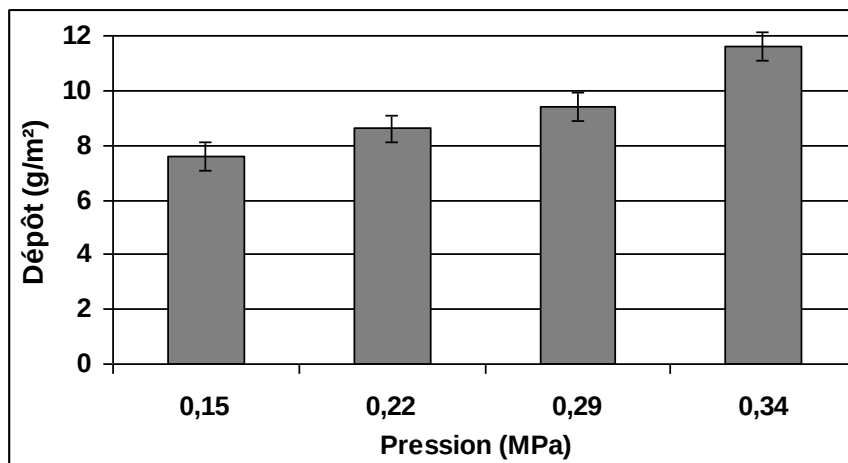


Figure 99 : Influence de la pression anilox/support d'enduction sur le grammage déposé de capsules aminoplaste 1 (enduction flexographique en transfert 'direct')

Pour la pression initiale (de référence), le grammage déposé est relativement faible, autour de 7,6 g/m². Celui-ci augmente ensuite avec la pression pour atteindre 11,6 g/m² à 0,34 MPa (Figure 99). En effet, plus la pression augmente et plus le contact entre les tranchées de l'anilox et le support est favorisé, améliorant le transfert. Cependant, les dépôts obtenus sont faibles (inférieurs à 12 g/m²) quelle que soit la pression. En revanche, si la pression augmente trop, cette dernière peut provoquer la rupture des capsules, comme l'illustre la Figure 100 :

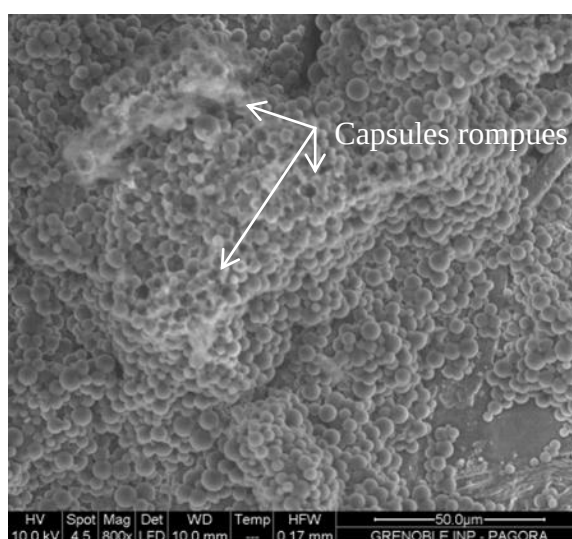


Figure 100 : Photographie MEB de la surface d'une enduction de capsules aminoplaste 1 (enduction flexographique en transfert 'direct') pour une pression d'impression de 0,34 MPa

La Figure 100 montre que certaines capsules aminoplaste 1 sont rompues après enduction flexographique en transfert 'direct', avec une pression de 0,34 MPa. Les capsules rompues se situent au centre de l'image, au sommet du dépôt. La rupture concerne seulement un tout petit nombre de capsules. Il est enfin observé sur la Figure 100 que l'enduction n'est pas très homogène. Ce manque d'homogénéité est lié à la faible quantité déposée, ainsi qu'à la géométrie de l'anilox.

En combinant la diminution de vitesse (de 60 à 25 m/min) avec l'augmentation de la pression (de 0,15 à 0,29 MPa), le dépôt avec la sauce standard atteint 16,9 g/m². L'intégrité des capsules est constatée après observation au MEB. Cependant, l'objectif minimum de dépôt n'est toujours pas atteint.

Enfin, l'influence du taux de l'extrait sec est étudiée en déposant les bains à 40, 45, 50 et 55 %, à 60 m/min et une pression de 0,29 MPa :

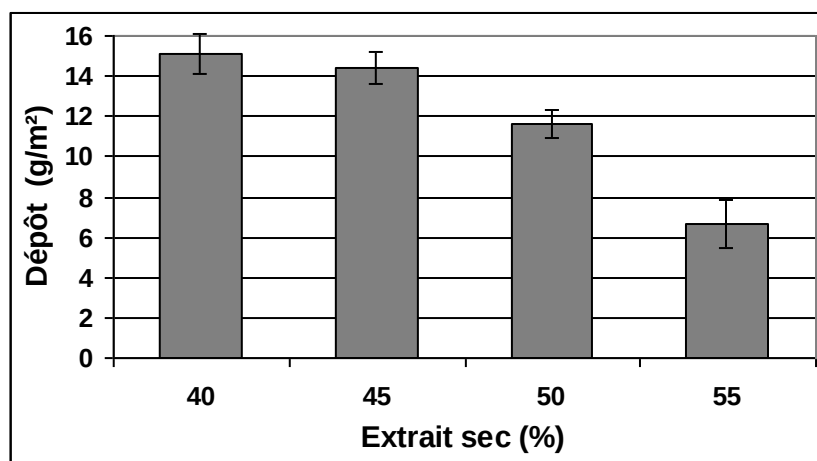


Figure 101 : Influence du taux d'extrait sec sur le grammage déposé de capsules aminoplaste 1 (enduction flexographique en transfert 'direct')

La Figure 101 indique que le dépôt est équivalent pour 40 et 45 % d'extrait sec, respectivement à 15,1 et 14,4 g/m², les écarts types se rejoignant. Ensuite, le dépôt diminue avec l'extrait sec. La quantité déposée diminue de moitié entre 45 et 55 % d'extrait sec pour atteindre 7 g/m² à 55 %. Le procédé flexographique est destiné à déposer des encres fluides. Il faut donc que le produit à transférer ne soit pas trop visqueux. Ainsi, le transfert de l'anilox au support est plus efficace si le bain d'enduction est suffisamment fluide. La surface de certaines de ces différentes enductions (40 et 55 % d'extrait sec) est ensuite observée au MEB :

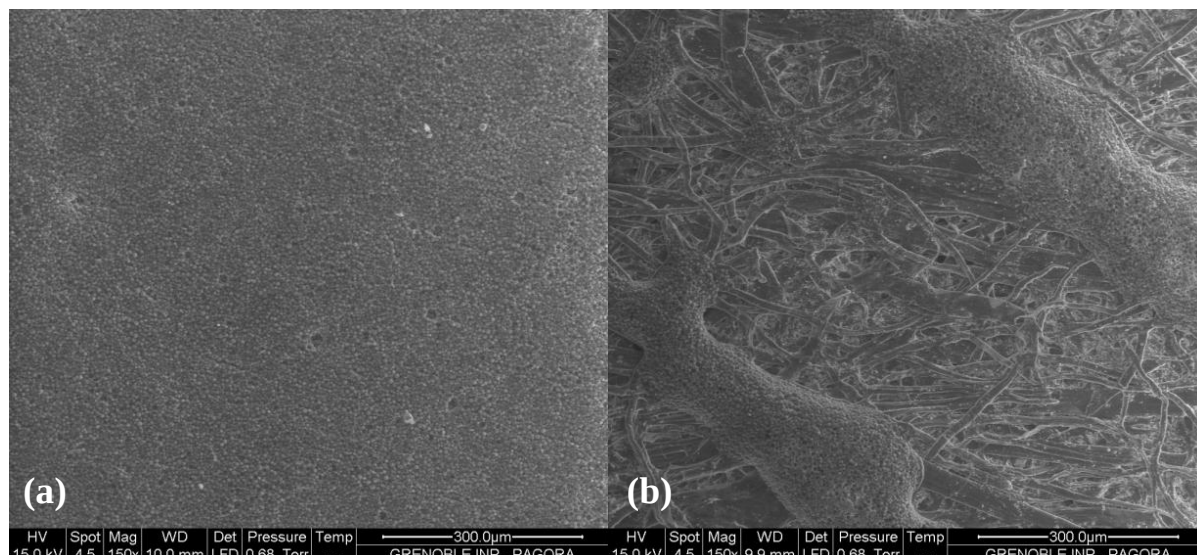


Figure 102 : Photographie MEB de la surface d'une enduction de capsules aminoplaste 1 (enduction flexographique en transfert 'direct') à (a) 40 % et (b) 55 % d'extrait sec

Avec le bain à 40 % d'extrait sec, la vue d'ensemble de l'enduction (Figure 102 (a)) permet d'affirmer qu'elle est homogène, les capsules recouvrant la totalité du support. Elles sont parfaitement intactes après enduction. En revanche, avec le bain à 55 % d'extrait sec, Figure 102 (b), le faible dépôt, de 7 g/m² environ, ne permet pas de recouvrir la totalité du support d'enduction. Les capsules sont déposées sous forme de lignes, au sommet desquelles certaines d'entre elles sont rompues. Ces lignes décrivent la géométrie des tranchées de l'anilox utilisé (Figure 97). Avec la viscosité élevée de cette formulation, les capsules sont peu transférées et ne s'étalent pas suffisamment sur le support.

Avec les mêmes paramètres d'enduction et avec un bain à 40 % d'extrait sec, le même état de surface, homogène, est observé pour les capsules aminoplaste 2 (de 20 µm de taille moyenne). Ces dernières résistent elles aussi à l'enduction flexographique (transfert 'direct').

Avec ce procédé 'direct', le grammage déposé en un seul passage (à 60 m/min) est d'environ 15 g/m². L'extrait sec doit se situer autour de 40 %, pour que le bain soit suffisamment fluide afin d'assurer un bon transfert. Pour atteindre l'objectif minimum de dépôt, il faudrait soit effectuer 2 enductions consécutives sur 2 groupes d'impression, soit réduire la vitesse d'enduction. Pour valider la première hypothèse, 2 enductions « consécutives » ont été réalisées avec un bain à 40 % d'extrait sec (et 15 parts de latex) contenant les capsules aminoplaste 1. La pression reste fixée à 0,29 MPa et la vitesse est de 60 m/min. La première enduction est séchée 24 heures à l'air libre (sans retrait) avant d'effectuer la 2^{ème} enduction. Les résultats sont reportés dans le Tableau 29 :

Référence bain	Passage	Dépôt (g/m ²)	Epaisseur (µm)
Aminoplaste 1 40 % d'extrait sec	Premier	16,9 (± 0,7)	20 (± 2)
	Second	16,8 (± 0,9)	17 (± 3)

Tableau 29 : 2 enductions consécutives des capsules aminoplaste 1 avec le Flexiproof (transfert 'direct')

D'après le Tableau 29, le premier passage permet de déposer environ 16,9 g/m² pour une épaisseur de couche de 20 µm. Le second passage contribue à un dépôt de 16,8 g/m², pour une épaisseur supplémentaire de 17 µm environ. Les 2 dépôts sont équivalents. Ils sont en revanche légèrement plus élevés que ceux obtenus précédemment, dans des conditions similaires, à 15 g/m² (Figure 101). Ainsi, avec 2 passages, le dépôt final est de 33,7 g/m² pour une épaisseur de couche d'environ 37 µm. L'objectif de dépôt est atteint.

- **Flexographie (transfert 'indirect')**

Suite aux essais réalisés par transfert 'direct', l'extrait sec du bain d'enduction standard est diminué de 50 à 45 %. La vitesse demeure à 60 m/min. La distance entre l'anilox et le cliché est fixée par rapports aux recommandations du fabricant de l'appareil (pression d'environ 0,15 MPa).

En ce qui concerne la position relative entre le cylindre porte cliché et le cylindre de contre pression, sur lequel est fixé le support, celle-ci est modifiée afin d'étudier son impact sur le grammage déposé. Parallèlement à cela, la pression cliché/support est mesurée avec un film sensible à la pression. La position relative entre le cylindre porte cliché et le cylindre de contre pression, recommandée par le fabricant, correspond à une pression d'environ 0,15 MPa. Cependant pour favoriser le transfert, en accord avec les essais en transfert 'direct', une surpression est initialement appliquée, la pression est alors de 0,19 MPa :

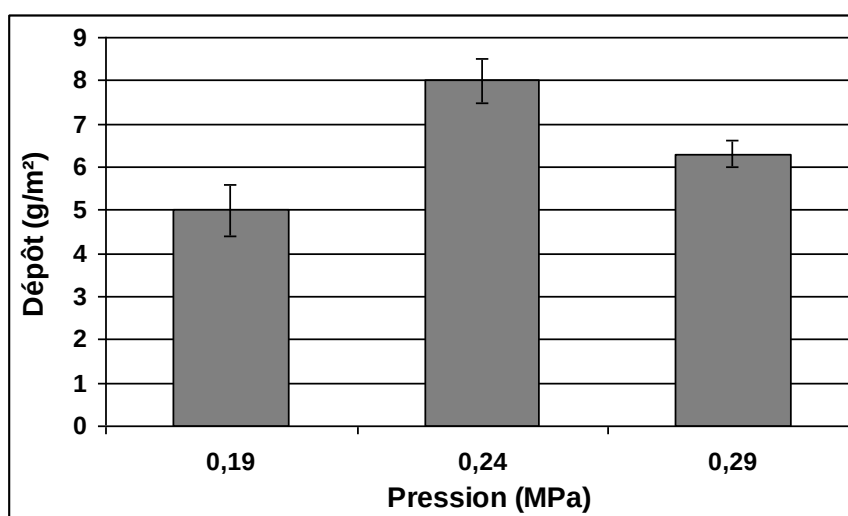


Figure 103 : Influence de la pression d'impression sur le grammage déposé de capsules aminoplaste 1 (enduction flexographique en transfert 'indirect')

La Figure 103 indique que la masse déposée avec la pression d'impression. Le dépôt est de 5, 8 et 6,3 g/m² respectivement pour une pression de 0,19, 0,24 et 0,29 MPa. Si la pression est trop faible, le contact entre le cliché et le support n'est pas adapté pour obtenir un transfert suffisant. C'est également le cas en transfert 'direct'. En revanche, avec une pression plus importante (ici de 0,29 MPa), le transfert semble à son tour dégradé car le dépôt diminue de 8 à 6,3 g/m². La pression optimale semble être d'environ 0,24 MPa, avec un dépôt de 8 g/m². Cependant, le dépôt obtenu, quelle que soit la pression, est très faible. Dans les mêmes

conditions de pression et de vitesse, le dépôt est 2 fois plus important en transfert 'direct'. Ce résultat est lié aux nombres de transfert, anilox/cliché, puis cliché/support. A chaque transfert, il y a de la perte de matière car tout n'est pas transféré.

Pour augmenter le dépôt, une 2^{ème} enduction est effectuée après séchage à l'air libre 24 heures de la précédente, dans les mêmes conditions (pression de 0,24 MPa et vitesse de 60 m/min). Le dépôt final passe alors de 8 à 14 g/m² environ. Cette valeur est toujours faible, la deuxième enduction ne permettant de déposer que 4 g/m² de capsules. Cette faible contribution du 2^{ème} passage peut s'expliquer par la qualité de la première enduction, qui a tendance à tuer pendant le séchage (à l'air libre, avec retrait). Sur une rotative d'impression flexographique, le phénomène de retrait après séchage n'a pas lieu, permettant d'entrevoir la possibilité de réaliser plus facilement 2 enductions consécutives.

Enfin, les capsules aminoplaste 2, de 20 µm de diamètre moyen, sont enduites dans les mêmes conditions. Cet essai permet de vérifier si la quantité déposée reste équivalente malgré l'augmentation de la taille des capsules et si ces dernières restent intactes après enduction flexographique (transfert 'indirect').

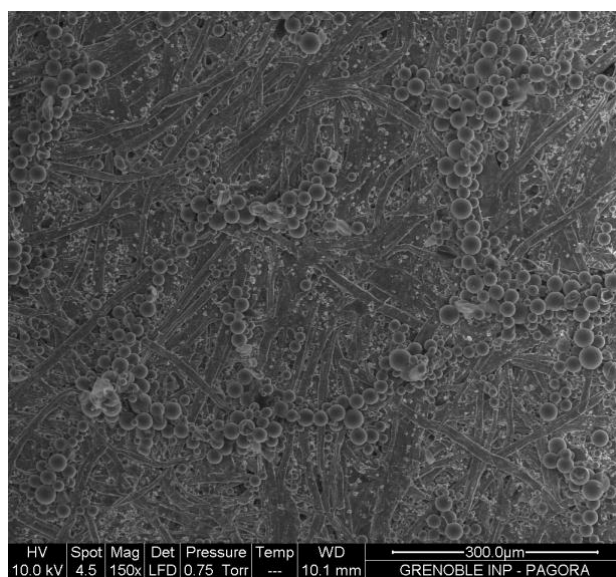


Figure 104 : Photographie MEB de la surface d'une enduction de capsules aminoplaste 2 (enduction flexographique en transfert 'indirect')

La Figure 104 illustre le manque d'homogénéité de l'enduction réalisée. En effet, le dépôt de capsules laisse clairement apparaître le support d'enduction. La faible quantité de capsules transférée ne permet pas de recouvrir toute la surface du support d'enduction. Les capsules sont en revanche intactes, résistant parfaitement aux contraintes subies lors de l'enduction par procédé flexographique conventionnel. Les dépôts obtenus avec les capsules aminoplaste 1 et 2 sont équivalents, respectivement autour de 8 et 7,7 g/m².

5.2.4. Conclusion des essais d'enduction

L'enduction des capsules de synthèse à l'aide d'une barre de Meyer a été validée à l'échelle du laboratoire. Cette technique ne provoque pas la rupture des capsules. Les objectifs de dépôt sont atteints avec les capsules utilisées. Cependant, la viscosité optimale du bain d'enduction doit être validée avec les capsules d'adhésif. Les paramètres d'enduction, notamment la position de la lame/barre par rapport au support, nécessiteront quelques ajustements par rapport à la taille des microcapsules d'adhésif. Enfin, le dépôt devra être augmenté de 20 à 40 g/m², en jouant sur le diamètre de fils et le contrepoids, pour déposer une épaisseur de couche suffisante afin de garantir l'adhésion optimale de l'étiquette 'écologique' à partir des microparticules produites par spray-cooling. A l'échelle industrielle, la technique de dosage à barre est remplacée par le couchage à lame. Ce procédé devrait être parfaitement adaptable aux microcapsules d'adhésifs car il est classiquement utilisé pour le couchage de microcapsules, dans la fabrication de papier autocopiant et anti-dérapant

En revanche, le procédé d'impression flexographique classique, est plus limité. Les dépôts obtenus sont assez faibles, inférieurs à 10 g/m². En fonctionnant en transfert 'direct', sans cliché, un grammage déposé de 15 g/m² peut être envisagé en un seul passage. Pour augmenter le dépôt, 2 enductions en série peuvent être préconisées, ainsi qu'une réduction de la vitesse. Enfin, la géométrie de l'anilox, d'une profondeur de 150 µm, limite la taille des microcapsules pouvant être utilisées. Ce procédé n'est donc pas vraiment adapté pour enduire des microcapsules de taille élevée et pour atteindre des dépôts importants en un seul passage.

5.3. Compression des capsules de synthèse

A notre connaissance, il n'existe aucune étude ayant permis de caractériser la résistance en compression d'une enduction de microcapsules. Quelques techniques sont développées pour caractériser la résistance mécanique individuelle de microcapsules [18-20], à l'aide de texturomètre [21] ou micro/nano indenteur [22 ; 23]. Cependant ces techniques ne sont pas adaptées à l'étude de la compression d'une couche de microcapsules.

5.3.1. Compression d'une enduction de capsules

Le but de cette partie est d'estimer la pression d'application nécessaire pour rompre une couche de microcapsules afin de libérer l'adhésif. Pour prédire au mieux la rupture des capsules, des paramètres importants comme la vitesse de compression, l'épaisseur de la couche de capsules, ou encore la taille des microcapsules sont étudiés. Les microcapsules de référence sont les capsules aminoplaste 1. Le bain d'enduction est formulé en mélangeant les capsules avec du latex. Ensuite, le bain est couché avec le filmographe sur un film plastique. Ce film de 100 μm d'épaisseur a été choisi pour son caractère incompressible. Il est donc considéré qu'au moment de la compression, seule la couche de microcapsules subit la pression et se déforme.

Afin de valider cette hypothèse, des essais de compression sont dans un premier temps réalisés « à vide » (compression uniquement de la pièce normalisée en acier, incompressible, utilisée pour calibrer l'écartement entre les mors de la presse) et avec le support d'enduction (placé sur la pièce normalisée). 2 vitesses de compression sont ici étudiées, 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ et 1 mm/min . Ainsi, pour chacune de ces vitesses, une courbe force/déformation, représentative des 3 essais réalisés par type d'échantillon est présentée ci-dessous :

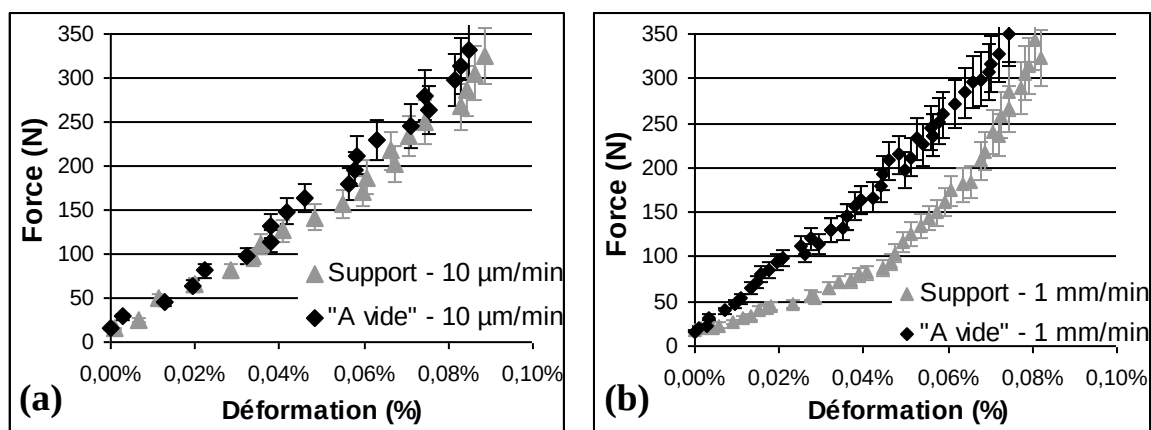


Figure 105 : Courbes force/déformation d'une compression « à vide » et avec le support d'enduction (a) à 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ et (b) à 1 mm/min

La Figure 105 indique que la déformation liée à la pièce « incompressible » (mesure « à vide ») est extrêmement faible (inférieure à 0,1 %), quelle que soit la vitesse, car après

l'application d'une force de 350 N sur la pièce en acier, une déformation de seulement 0,085 % et 0,075 % est mesurée respectivement à 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ (Figure 105 (a)) et 1 mm/min (Figure 105 (b)). Cette déformation est liée à la précision de la presse et à un possible léger défaut de parallélisme des mors, plutôt qu'à la déformation réelle de la pièce en acier.

Dans les mêmes conditions, la compression du support d'enduction donne une déformation équivalente à celle de la mesure « à vide », respectivement à 0,089 % et 0,081 % pour 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ (Figure 105 (a)) et 1 mm/min (Figure 105 (b)), les écarts types se rejoignant. Ces résultats confirment le caractère quasiment incompressible du support. Il est cependant observé sur la Figure 105 (b) une déformation plus importante du support, pour des forces faibles, par rapport à la mesure « à vide ». En effet, pour seulement 100 N appliqué (à 1 mm/min), la déformation du film est de 0,05 % alors qu'elle est seulement de 0,02 % pour l'essai « à vide ». Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que le support présente un léger défaut de planéité, liée à la découpe par poinçon et que cette planéité est corrigée en début d'essai de compression.

Au regard de la Figure 105, on peut conclure que l'essai « à vide » est équivalent à celui avec le support d'enduction. Ce support semble donc bien « incompressible ». Enfin, l'épaisseur du support a été mesurée avant compression, puis 1 heure après compression : elle est respectivement de 100 μm ($\pm 4 \mu\text{m}$) et de 96 μm ($\pm 3 \mu\text{m}$) avant et après compression. La valeur obtenue après compression est très légèrement plus faible, mais là encore les écarts types se rejoignent, confirmant quasiment l'absence de déformation (au moins irréversible) du support pendant l'essai de compression. Ainsi, l'hypothèse initiale est confirmée, à savoir que pendant un essai de compression, seule la couche de capsules devrait subir la pression et se déformer.

Ensuite, des échantillons du support d'enduction seul et de l'enduction de capsules aminoplaste 1 sont comprimés à 1 mm/min. La masse de bain d'enduction déposé sur le support est de 118,5 g/m², correspondant environ à une épaisseur de 150 μm . La force de compression initiale est de 15 N environ :

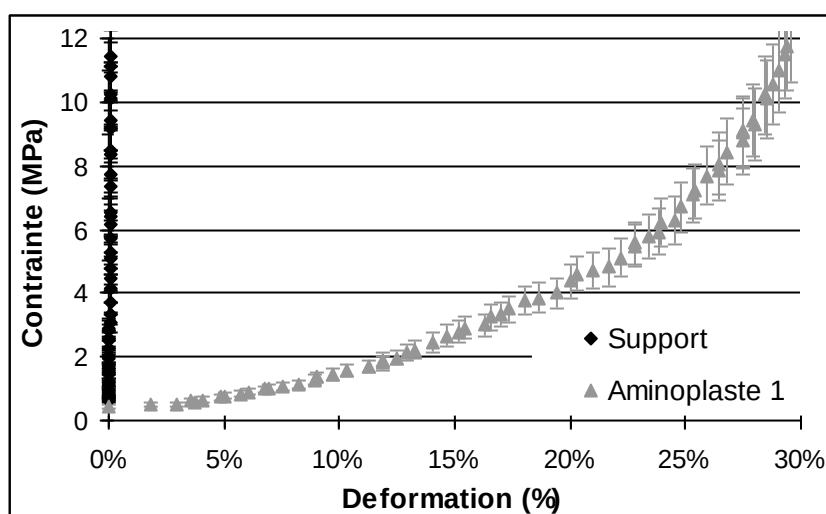


Figure 106 : Courbes contrainte/déformation d'une compression du support et de l'enduction de capsules aminoplaste 1

La Figure 106 représente les courbes contrainte/déformation en compression du support d'enduction ($\approx$ mesure « à vide »), ainsi que de l'enduction de capsules aminoplaste 1. Il est clairement observé que la déformation du support (placé sur la pièce incompressible) est extrêmement faible (autour de 0,08 %) comparée à la déformation des capsules aminoplaste 1 (mesurée avec l'hypothèse que seule la couche de capsule se déforme). L'écart type présent sur la courbe « Aminoplaste 1 » (regroupant les courbes des 3 essais réalisés sur cet échantillon) est de 12 %. Cet écart type correspond à la fois à la précision de la presse, à la qualité de découpe de l'échantillon, ainsi qu'à la qualité de l'enduction des capsules. La Figure 106 montre qu'après une contrainte appliquée de 12 MPa, la déformation est de 29 % pour la courbe « Aminoplaste 1 ». Après observation au MEB de la surface de l'enduction après compression, aucune rupture des capsules n'est constatée.

5.3.2. Influence de la vitesse de compression

L'enduction de capsules aminoplaste 1, de $118,5 \text{ g/m}^2$ (très épais pour faciliter les mesures de compression), est comprimée à $10 \text{ }\mu\text{m/min}$ et à 1 mm/min . La première vitesse, faible, permet d'obtenir une bonne précision de mesure, alors que la deuxième vitesse, 100 fois plus élevée, est fixée de façon à se rapprocher des vitesses d'application manuelle, tout en conservant une bonne qualité d'acquisition (à noter que pour une vitesse de compression de 60 mm/min , la courbe en compression récupérée n'est pas utilisable par manque de points obtenus, compte tenu de la faible épaisseur de la couche de capsules, de $150 \text{ }\mu\text{m}$ environ, pour une fréquence d'acquisition fixe) :

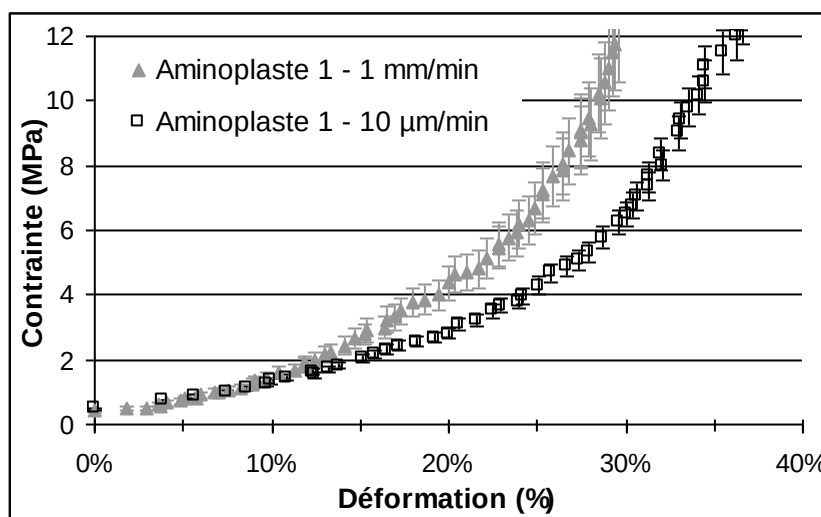


Figure 107 : Influence de la vitesse sur les courbes en compression d'une enduction de microcapsules

La Figure 107 représente les courbes contrainte/déformation de l'enduction des capsules aminoplaste 1 pour 2 vitesses de compression ($10 \text{ }\mu\text{m/min}$ et 1 mm/min). Une déformation initiale élevée, d'environ 7 % pour une faible contrainte appliquée (1 MPa environ), est observée sur les 2 courbes. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les échantillons présentent un léger défaut de planéité, lié notamment à la découpe par poinçon

(et éventuellement aux surépaisseurs liées à la qualité des dépôts) et que ce défaut est corrigé en début de compression, à partir d'environ 2 MPa. Après 12 MPa, la déformation est respectivement de 29 % et 36,2 % pour les vitesses de 1 mm/min et 10 $\mu\text{m}/\text{min}$. Ainsi, plus la vitesse augmente et moins l'échantillon se déforme. Ce phénomène est probablement lié au comportement viscoélastique ou viscoplastique du matériau. Des valeurs de pente en compression (assimilable au module d'élasticité) sont mesurées entre 10 et 20 % de déformation (partie linéaire des courbes, où aucune rupture du matériau n'est constatée) afin d'estimer la différence de compressibilité des échantillons. Les valeurs sont de 27,7 MPa pour 1 mm/min et de 15,8 MPa pour 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ (avec des coefficients R^2 de 0,99), cette augmentation traduisant la rigidification de l'échantillon avec la vitesse. Les observations au MEB de la surface des enductions après compression n'ont cependant pas permis de déterminer l'influence de la vitesse sur la rupture des capsules, ces dernières étant extrêmement résistantes, donc encore intactes, après compression aux 2 vitesses étudiées.

5.3.3. Influence de la quantité du dépôt de microcapsules

La compression du dépôt de référence de 118 g/m² est comparée avec celle d'un dépôt de 41,5 g/m², qui se rapproche du dépôt final de microcapsule visé (environ 40 g/m² dans le cas d'une enduction de capsules produites par spray-cooling). La vitesse de compression est de 1 mm/min.

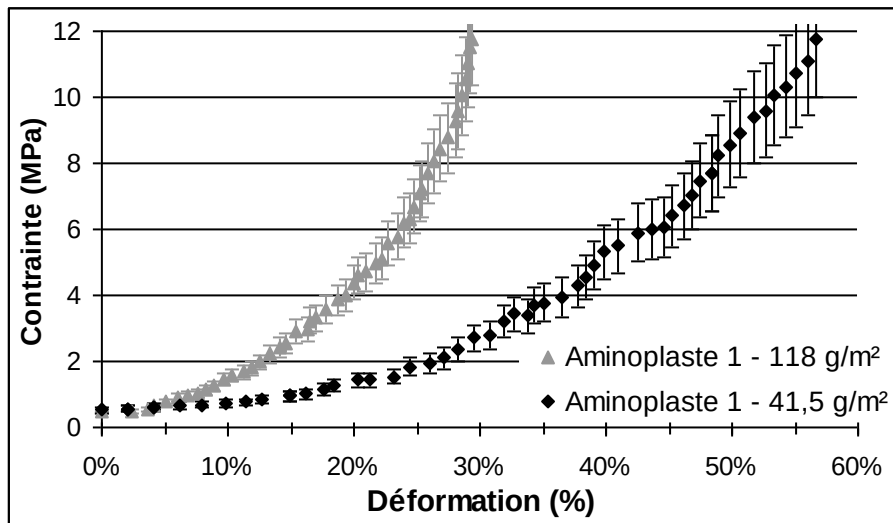


Figure 108 : Influence de la quantité du dépôt sur les courbes en compression d'une enduction de microcapsules

La Figure 108 montre que pour un dépôt de 118,5 g/m², la déformation après 12 MPa est de 29 %, alors qu'elle est de 57 % pour un dépôt de 41,5 g/m². L'épaisseur de l'échantillon de 118 g/m² est d'environ 150 μm , contre 50 μm pour le dépôt de 41,5 g/m². L'épaisseur étant 3 fois plus faible pour le dépôt de 41,5 g/m², la déformation de ce dernier doit donc être plus

élevée. En effet, la déformation ε est définie comme la variation d'épaisseur (Δl) sur l'épaisseur initiale de l'échantillon (l_0) :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Équation 3 : Formule de la déformation

Le déplacement est mesuré à 45 μm et 30 μm respectivement pour le dépôt le plus épais et le plus faible. L'écart type est plus important pour le dépôt le plus faible, car sa faible épaisseur le rend plus sensible aux défauts d'enduction (surépaisseurs). La valeur de déformation pour une faible épaisseur de couche, très élevée, est à prendre avec précaution.

Les observations au MEB de la surface des enductions après compression n'ont pas permis de déterminer l'influence de la quantité du dépôt sur la rupture des capsules aminoplaste 1, car ces dernières sont extrêmement résistantes. En effet, elles sont restées largement intactes après compression, pour les 2 dépôts étudiés.

5.3.4. Influence de la taille des microcapsules

Un dépôt de 41 g/m^2 de capsules aminoplaste 2 (taille moyenne de 20 μm) est comprimé à 1 mm/min. Le résultat est comparé avec l'enduction équivalente de capsules aminoplaste 1 (taille moyenne de 5 μm) présentée précédemment.

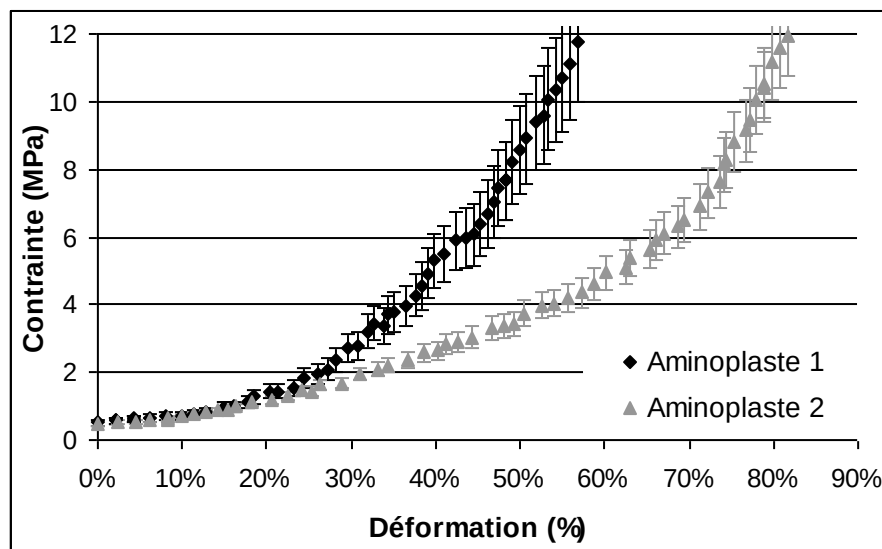


Figure 109 : Influence de la taille des capsules sur les courbes en compression d'une enduction de microcapsules

Une déformation initiale très élevée est observée sur la Figure 109, sur les 2 courbes. Elle est de 18 % environ pour seulement 1 MPa appliqué. Cette déformation est environ 2,6 fois plus élevée que celle déterminée précédemment (7 % pour 1 MPa, Figure 107). Cela est dû à la faible épaisseur de la couche de capsules, de seulement 50 μm (contre 150 μm sur la

Figure 107). Le même déplacement initial, lié à la qualité des échantillons, est donc réparti sur une épaisseur de couche 3 fois plus faible, donc la déformation initiale mesurée est environ 3 fois plus importante. Il semble donc être nécessaire de ne pas considérer les valeurs obtenues pour des contraintes inférieures à 1 MPa, pour s'affranchir des défauts de planéité liés à la qualité des échantillons. Une pente en compression est alors mesurée entre 25 et 45 % de déformation (partie linéaire des courbes, où aucune rupture du matériau n'est constatée, assimilée au module d'élasticité). Les résultats sont reportés dans le Tableau 30 :

Référence capsule	Pente en compression (MPa)	Coefficient de détermination - R^2	Déformation après 12 MPa (%)
Aminoplaste 1	26,9	0,97	57
Aminoplaste 2	8,4	0,99	82

Tableau 30 : Pente en compression et déformation des enductions de capsules aminoplaste 1 et 2

L'enduction des capsules dont la taille est la plus élevée (aminoplaste 2) est donc nettement plus déformable, avec une déformation de 82 % contre 57 % pour l'échantillon aminoplaste 1 lorsque la contrainte atteint 12 MPa. La déformation finale très élevée des capsules aminoplaste 2 (même si elle est en partie liée à une déformation initiale importante), traduit probablement une rupture des capsules. Le module (pente en compression) des capsules aminoplaste 1, 3 fois plus élevée que pour l'échantillon 2, est en accord avec celle mesurée pour les capsules aminoplastes 1 avec un dépôt de 118 g/m², à 27,7 MPa (Figure 107). La Figure 109 montre qu'après une contrainte de 7 MPa appliquée sur l'échantillon 2, la pente augmente significativement, à hauteur de 49 MPa (R^2 : 0,97), pour des contraintes comprises entre 8 et 12 MPa. Ce changement de comportement du matériau peut s'expliquer par un début de rupture des microcapsules aminoplaste 2. Ainsi, les plus grosses microcapsules, les plus fragiles, semblent avoir été rompues, laissant place uniquement à des microcapsules de petites tailles, plus difficiles à rompre. Ceci se traduit par une augmentation de la pente de la courbe de compression qui devient alors équivalente à celle obtenue avec les capsules aminoplastes 1 (mesurée à 46 MPa, dans la même gamme de contrainte, avec un R^2 de 0,93). Pour valider cette hypothèse, les enductions sont observées au MEB avant et après compression :

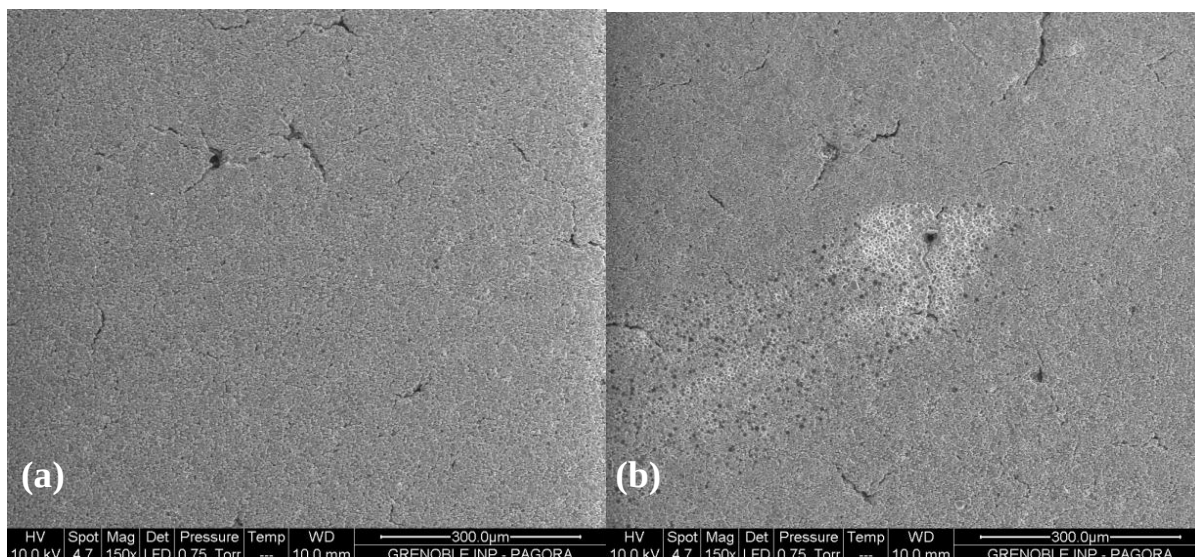


Figure 110 : Photographie MEB des capsules aminoplaste 1 (a) avant et (b) après compression à 13 MPa

La Figure 110 illustre l'état de surface des microcapsules aminoplaste 1 avant et après compression. Quelques craquelures sont observées sur la Figure 110 (a) et sont liées à la qualité de l'enduction et du séchage. Cette vue d'ensemble laisse entrevoir que les capsules sont intactes. Après compression à 13 MPa, Figure 110 (b), une zone de rupture est observable, au centre et à gauche de l'image. Cette rupture concerne un nombre faible de particules. Elle semble principalement due à une surépaisseur de microcapsules, créant localement une pression plus importante. La très grande majorité de la surface du reste de l'enduction est intacte après compression. De plus, sur le reste de l'échantillon de 6 mm de diamètre, très peu de zones de rupture comme celle là sont observables. Ainsi, cette couche de microcapsules est très résistante à la compression.

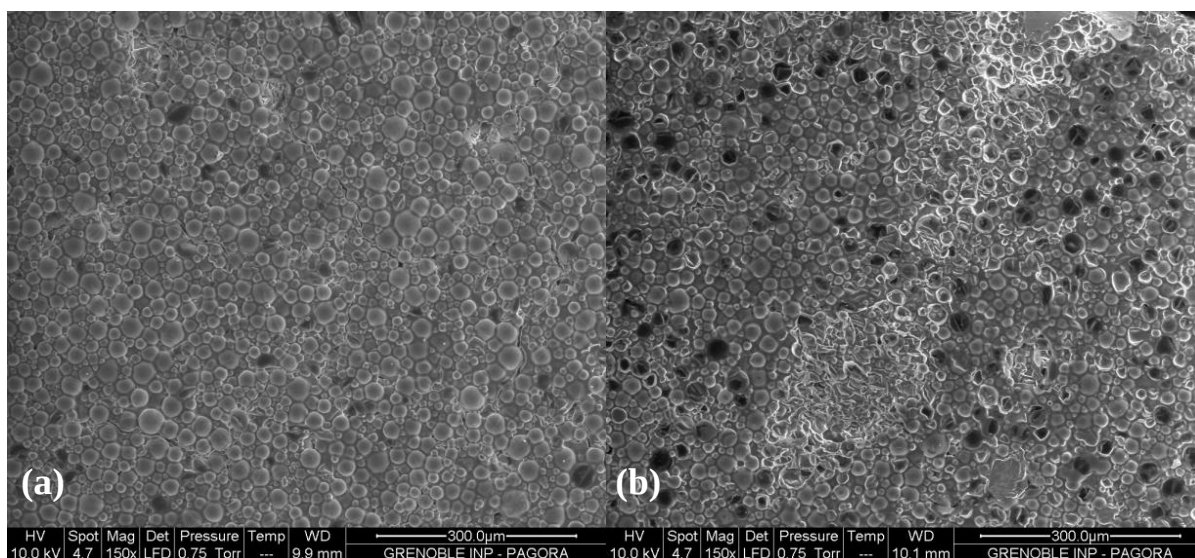


Figure 111 : Photographie MEB des capsules aminoplaste 2 (a) avant et (b) après compression à 13 MPa

La Figure 111 (a) indique que les capsules aminoplastes 2 sont intactes avant compression. En revanche, après compression à 13 MPa, Figure 111 (b), environ la moitié des capsules en surface sont détruites, principalement au milieu de la figure. Cependant, l'autre moitié des capsules, les plus petites notamment, sont encore intactes après compression. L'hypothèse énoncée précédemment semble valide.

L'analyse des courbes en compression, couplée à l'observation au MEB de l'état de surface des enductions, mettent en évidence le rôle majeur de la taille des capsules dans la résistance à la compression. En effet, avec des capsules de 20 μm de taille moyenne, l'enduction est nettement plus déformable et plus fragile qu'avec celles de 5 μm . Les capsules aminoplastes sont cependant très résistantes car après 13 MPa, toutes les capsules ne sont pas détruites.

5.3.5. Influence du type de capsule

Ces 2 enductions de capsules aminoplaste sont ensuite comparées avec une enduction de capsules sol-gel (taille moyenne de 15 μm , carapace à base de silicone), de 41 g/m^2 , contenant le même matériau cœur. L'influence du type de carapace sur la résistance à la compression est donc étudiée, pour une vitesse de compression de 1 mm/min.

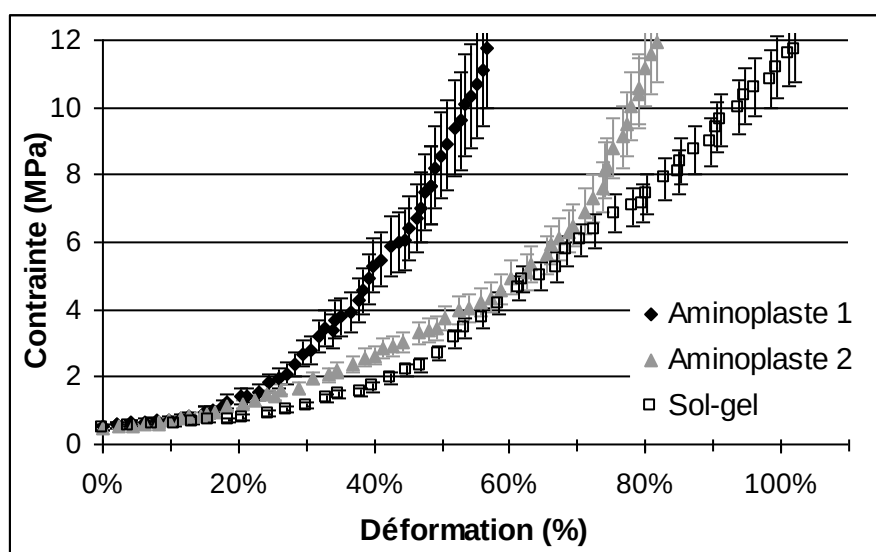


Figure 112 : Influence du type de capsule sur les courbes en compression d'une enduction de microcapsules

La courbe liée à l'enduction des capsules sol-gel est assez proche, initialement, de celle des capsules aminoplaste 2, comme l'illustre la Figure 112. En effet, la pente (entre 25 et 45 % de déformation) est de 6,8 MPa (avec un R^2 de 0,97), contre 8,4 MPa pour les capsules aminoplaste 2. En revanche, pour des contraintes appliquées élevées, entre 8 et 12 MPa, les courbes sont nettement différentes, avec une pente de 20,4 MPa (avec un R^2 de 0,99) pour les capsules sol-gel, contre environ 49,0 MPa pour l'aminoplaste 2. De plus, la déformation finale

de l'enduction sol-gel est de 102 %, contre 82 % pour les capsules aminoplaste 2. Cette importante déformation finale est due à la fois à la déformation initiale mise en évidence précédemment et à la grande fragilité des capsules, qui se rompent totalement pendant la compression. Ce phénomène est validé après observation au MEB des enductions :

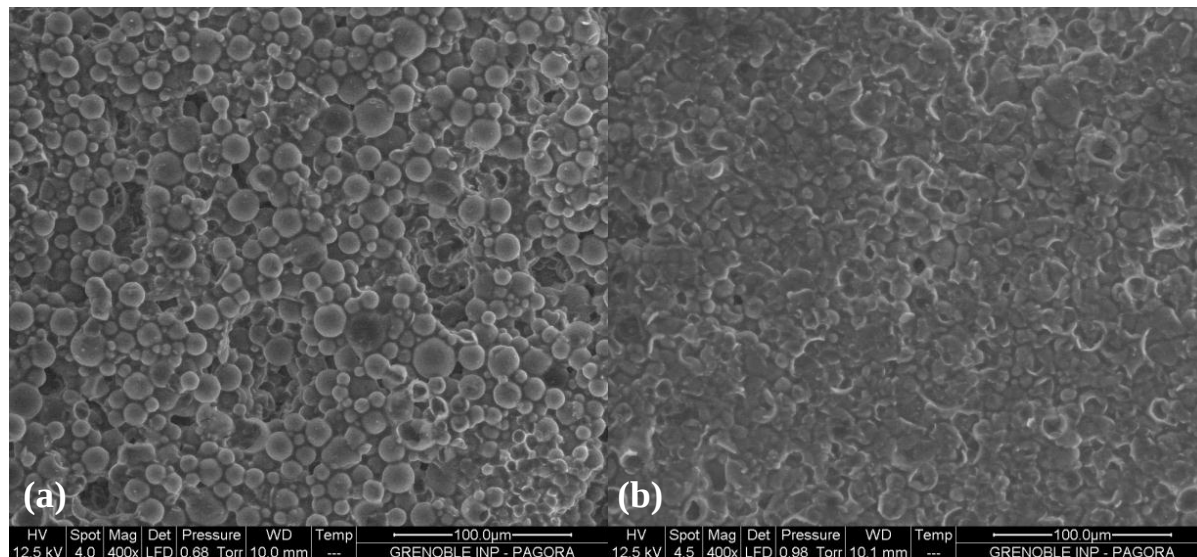


Figure 113 : Photographie MEB des capsules sol-gel (a) avant et (b) après compression à 13 MPa

Avant compression, la Figure 113 (a) montre que les capsules sont intactes après enduction. L'échantillon est comprimé à 13 MPa, Figure 113 (b) et l'intégralité des capsules en surface est détruite, comme le montre Figure 113 (b). En parallèle, une grande quantité d'huile est observée sur les mors de la presse, montrant la libération du matériau cœur par rupture des capsules.

5.3.6. Analyse des essais de compression

Pour comparer au mieux les 3 types de microcapsules et mettre en évidence le phénomène de rupture des capsules pendant la compression, le Tableau 31 est réalisé. Ce tableau comporte des images MEB montrant l'évolution de l'état de surface des différentes enductions des capsules de synthèse (dépôt autour de 41 g/m²) avant et après compression (à 3,6 et 13 MPa), pour une vitesse de compression de 1 mm/min :

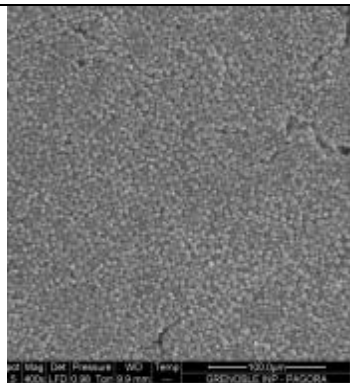
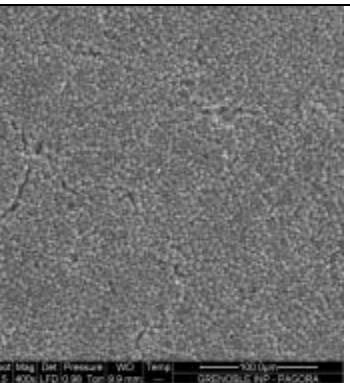
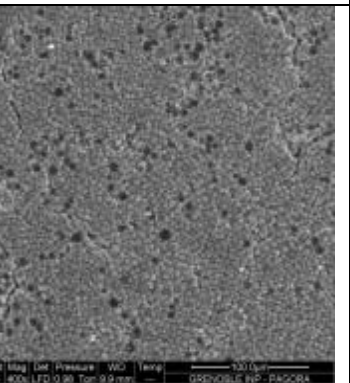
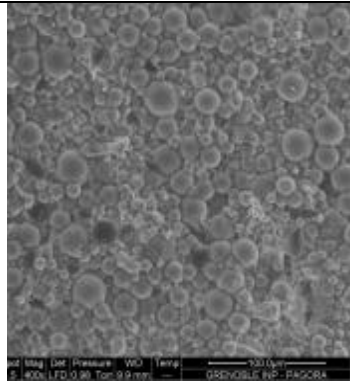
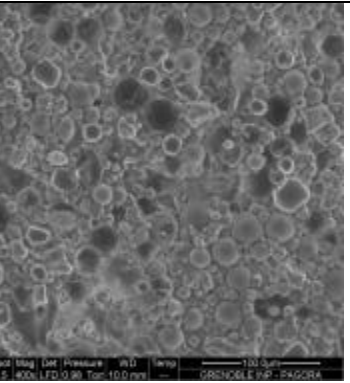
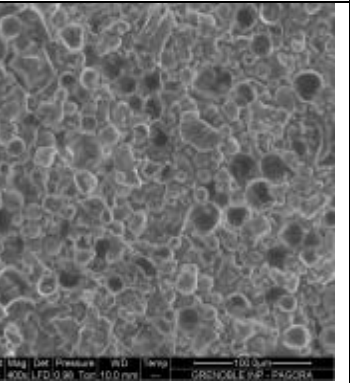
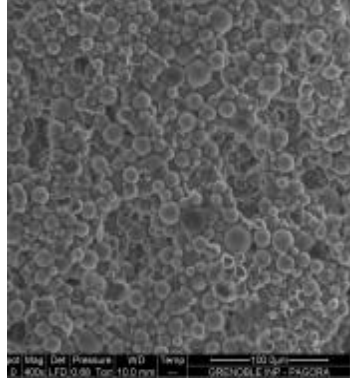
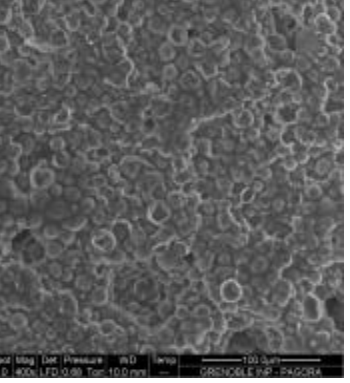
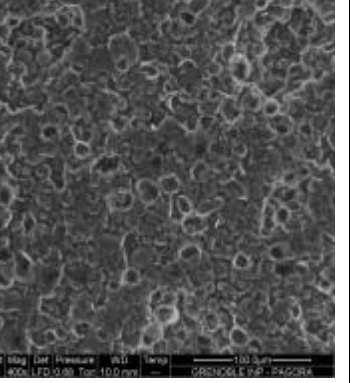
Photographies MEB (x 400) des enductions de capsules :			
Réf.	Avant compression	Après 3,6 MPa	Après 13 MPa
Aminoplaste 1			
Aminoplaste 2			
Sol-gel			

Tableau 31 : Etat de surface des différentes enductions des capsules de synthèse observées au MEB avant compression et après compression à 3,6 et 13 MPa

Le Tableau 31 illustre le fait que les capsules aminoplaste 1 sont intactes avant et après compression à 3,6 MPa. Après 13 MPa, certaines capsules sont rompues, mais cela ne représente qu'un nombre très faible de capsules : le matériau cœur (huile) n'apparaît pas sur les images MEB, ni sur les mors de la presse. Les capsules aminoplastes 2 sont intactes avant compression. En revanche, après compression à 3,6 MPa, certaines capsules en surface, principalement les grosses, sont rompues. Ce phénomène est accentué après 13 MPa : environ la moitié des capsules en surface semblent détruites et un peu d'huile est observée sur les mors de l'appareil de compression. Cependant, l'autre partie des capsules, les plus petites notamment, semble encore intacte après compression. Enfin, les capsules sol-gel sont intactes avant compression. Après 3,6 MPa, certaines capsules sont déjà rompues et une petite

quantité d'huile est observée sur les mors de la presse. Enfin, après 13 MPa, toutes les capsules en surface sont rompues et une grande quantité d'huile est libérée sur les mors.

En parallèle, une analyse détaillée des courbes de la Figure 112 est effectuée. Cette analyse se base sur les changements de pente (un changement dans la structure du matériau comprimé, comme la rupture de ce dernier, se traduisant sur la courbe en compression par un changement de pente), comme l'illustre la Figure 114 :

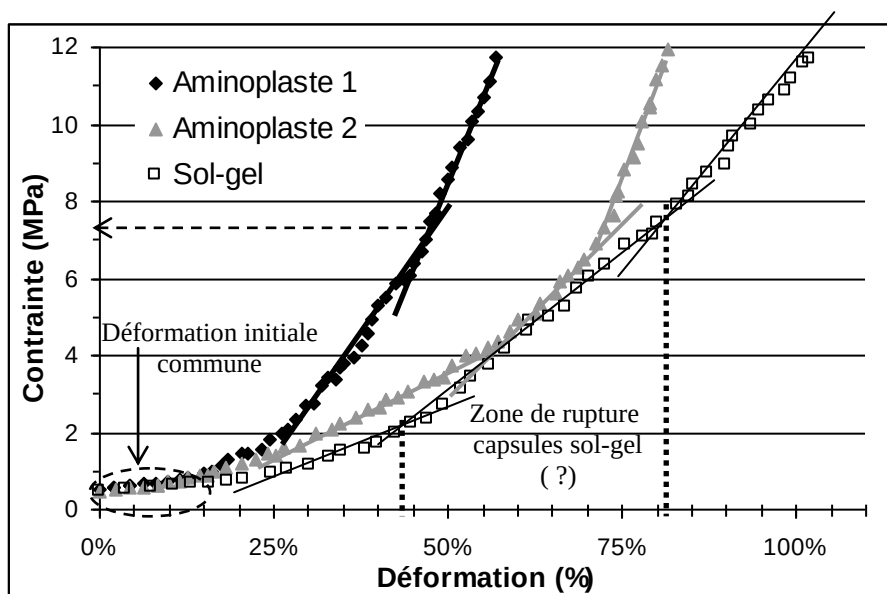


Figure 114 : Analyse de la courbe contrainte/déformation des 3 enductions des capsules de synthèse à partir des changements de pente

La Figure 114 présente les courbes contrainte/déformation des 3 enductions des capsules de synthèse, comprimées à 1 mm/min. On observe dans un premier temps une déformation initiale identique pour les 3 courbes, déjà mise en évidence sur la Figure 109. Concernant les capsules aminoplaste 1, un changement de pente intervient entre 7 et 8 MPa. Il est assimilé au début de rupture des capsules aminoplaste 1. En effet, entre 25 et 50% de déformation, zone dans laquelle aucune rupture des capsules n'est observée, la pente est d'environ 26,9 MPa. Entre 50 et 57 % de déformation (soit 8 à 12 MPa), la pente est alors de 46 MPa et la rupture des premières capsules est constatée au MEB après 13 MPa. Concernant les capsules sol-gel, 3 pentes semblent se dégager de la courbe en compression. La première pente est mesurée, entre 25 à 45 % de déformation, à 6,8 MPa. La seconde pente, entre 55 et 75 %, est mesurée à 15,4 MPa ($R^2 : 0,99$). Enfin, la dernière pente, entre 80 et 100 %, est de 20,4 MPa. Au niveau de la deuxième pente, des observations au MEB de l'état de surface (Tableau 31) montrent une rupture partielle des capsules en surface, après 3,6 MPa. On peut ainsi estimer que le début de la rupture de ces capsules intervient au moment du changement de la première à la deuxième pente, autour de 2 MPa. Enfin, après 13 MPa, la rupture de toutes les capsules est observée (Tableau 31). La courbe obtenue laisse supposer que cette rupture de surface intervient lors du dernier changement de pente, entre 7 et 8 MPa. Enfin, concernant les capsules aminoplaste 2, l'analyse est plus complexe car 3 pentes semblent

présentes. La rupture des premières capsules est constatée au niveau du premier changement de pente (~ 3 MPa, pour 50 % de déformation) et observée au MEB après 3,6 MPa (Tableau 31). Cependant, la rupture totale des capsules n'est pas observée au niveau du deuxième changement de pente (~ 7 MPa, pour 70 % de déformation), ni même après 13 MPa (Tableau 31).

Les images MEB effectuées de la surface des enductions de microcapsules ainsi que les différents tests de compression réalisés permettent de proposer un tableau récapitulant les pressions de rupture estimées des capsules de synthèse (Tableau 32).

Référence capsule	Pression de début de rupture (MPa)	Pression de rupture totale en surface (MPa)
Aminoplaste 1	$\sim 7,5$	$>> 13$
Aminoplaste 2	~ 3	> 13
Sol-gel	~ 2	$\sim 7,5$

Tableau 32 : Estimation des pressions de rupture des enductions de microcapsules de synthèse

La pression de début de rupture donne une indication de la pression à ne pas dépasser au cours du procédé de fabrication de l'étiquette 'écologique'. La pression de rupture totale en surface quantifie la pression nécessaire pour libérer le matériau cœur au moment de l'utilisation finale. Concernant les capsules aminoplaste 1, le début de rupture semble survenir autour de 7,5 MPa, mais la rupture totale en surface n'est pas observée dans la gamme de contrainte étudiée. Ces capsules sont trop résistantes. Cela est lié à leur petite taille et à la nature très résistante de la carapace. Concernant l'échantillon aminoplaste 2, la rupture des capsules, les plus grosses et plus fragiles, est observée dès l'application d'une pression d'environ 3 MPa. Cependant, après 13 MPa, les capsules les plus petites, dont les tailles sont similaires aux capsules aminoplaste 1, sont toujours intactes. Ce phénomène met en évidence l'influence de la taille sur la rupture des capsules. Enfin, les capsules sol-gel se rompent très facilement. En effet, dès une contrainte de 2 MPa, de l'huile apparaît sur les mors de la presse. Avec une contrainte inférieure à 8 MPa, toutes les capsules en surface sont rompues. Ainsi, la nature de la carapace joue un rôle important sur la rupture d'une enduction de microcapsules.

Cette étude de la compression des enductions de microcapsules de synthèse permet de déterminer la pression de rupture de ces dernières. A l'aide des observations MEB de la surface des enductions à différents niveaux de compression et avec l'analyse des courbes obtenues, des valeurs de pression de rupture peuvent être dégagées. Cependant, l'analyse des courbes peut paraître imprécise. En effet, cette dernière comporte de nombreuses difficultés et incertitudes, notamment dans la mesure de la déformation, qui sont liées à :

- La presse (précision de la mesure, déformation de la presse, dimensionnement et parallélisme des mors, fréquence d'acquisition ...).
- Les échantillons (qualité de l'enduction (surépaisseurs, présence de bulle d'air ...), précision de la découpe, faible épaisseur de couche ...).
- Les capsules (capsules de petites tailles et très résistantes, matériau cœur non visible au MEB ...).

5.4. Conclusion

L'étude de l'enduction et de la compression des capsules de synthèse, contenant de l'huile cosmétique, a permis d'appréhender les paramètres majeurs de ces 2 étapes incontournables du projet et devrait permettre de travailler par la suite plus facilement avec les capsules d'adhésif. Concernant l'enduction, celle avec la barre de Meyer semble bien adaptée au dépôt de microcapsules (procédé bien maîtrisé et objectif de dépôt atteint). En revanche, la flexographie est un procédé limité en termes de taille de capsules (à cause de la géométrie de l'anilox) et de quantité de sauce déposée (procédé utilisé pour déposer une fine couche d'encre). Concernant la compression, la vitesse semble être un élément important modifiant la pression d'application nécessaire pour rompre les microcapsules, même si le choix des capsules aminoplaste 1, très résistantes, n'a pu mettre clairement en évidence son rôle sur la rupture de ces dernières. La nature et la taille des capsules sont des éléments essentiels influençant la pression de rupture de l'enduction. Ainsi, il faudra privilégier des capsules de taille élevée, avec une carapace fragile, pour permettre une libération plus facile de l'adhésif.

5.5. Références

- 15 Pierre A.C., 2004, The Sol-Gel Encapsulation of Enzymes, Biocatalysis and Biotransformation, vol. 22 (3), p. 145-170
- 16 Gill I., Ballesteros A., 2000, Bioencapsulation within synthetic polymers (Part 1): sol-gel encapsulated biologicals, Tibtech vol. 18, p. 282-295
- 17 Roper J., 2000, Rheology of pigment slurries and coating formulation, Pigment coating and surface sizing of paper. Paper making science and technology, vol. 11, Lehtinen E., Ed., Helsinki: Finnish Paper Engineers Association and TAPPI, p. 658
- 18 Zhang Z., Saunders R., Thomas C.R., 1999, Mechanical strength of single microcapsules determined by a novel micromanipulation technique, Journal of Microencapsulation, vol. 16 (1), p.117-124
- 19 Sun G., Zhang Z., 2001, Mechanical properties of melamine-formaldehyde microcapsules, Journal of Microencapsulation, 18 (5), p. 593-602
- 20 Hu J., Chen H.Q., Zhang Z., 2009, Mechanical properties of melamine formaldehyde microcapsules for self-healing materials, Materials Chemistry and Physics, 118, p. 63-70
- 21 Rehor A., Canaple L., Zhang Z., Hunkeler D., 2001, The compressive deformation of multicomponent microcapsules: Influence of size - membrane thickness - and compression speed, J. Biomater. Sci. Polymer Edn, vol. 12 (2), p. 157-170
- 22 Rahman A., Dickinson M., Farid M., 2011, Microindentation of microencapsulated phase change materials, Advanced Materials Research vol. 275, p. 85-88
- 23 Gavory C., Abderrahmen R., Valour J.P., Chaussy D., Belgacem M.N., Fessi H., Briançon S., 2012, Encapsulation of a pressure-sensitive adhesive by spray-drying: microparticles preparation and evaluation of their crushing strength, Journal of Microencapsulation, 29 (2), p. 187-192

Résultats et Discussions - Chapitre 6

Fabrication de l'étiquette 'écologique' à l'échelle du laboratoire

6.	Fabrication de l'étiquette 'écologique' à l'échelle du laboratoire	185
6.1.	Caractérisation des particules utilisées.....	185
6.2.	Formulation du bain d'enduction	186
6.2.1.	Choix du liant	187
6.2.2.	Influence du tensioactif	189
6.2.3.	Influence de l'anti-mousse	191
6.2.4.	Influence de l'extrait sec	192
6.3.	Enduction	194
6.3.1.	Couchage à lame	194
6.3.2.	Sérigraphie	196
6.4.	Propriétés de l'étiquette 'écologique'	200
6.4.1.	Résistance à la compression de l'étiquette	200
6.4.2.	Adhésion de l'étiquette.....	203
6.5.	Conclusion.....	205
6.6.	Références	206

Index des figures

Figure 115 : Répartition en taille de particule des particules produites par spray-cooling sur un système pilote	185
Figure 116 : Photographies au MEB de particules produites par spray-cooling sur machine pilote (grossissement (a) x 50 et (b) x 1600).....	186
Figure 117 : Influence du type de liant sur l'énergie d'adhésion de bains contenant les particules produites par spray-cooling	187
Figure 118 : Influence de la quantité de latex sur l'énergie d'adhésion de bains contenant les particules spray-cooling	188
Figure 119 : Répartition en taille de particule de bains d'enduction contenant 1, 3 et 5 % de tensioactif	189
Figure 120 : Influence de la quantité de tensioactif sur l'énergie d'adhésion de bains contenant les particules produites par spray-cooling.....	190
Figure 121 : Influence de l'anti-mousse sur l'énergie d'adhésion d'un bain d'enduction à base des particules produites par spray-cooling	191
Figure 122 : Répartition en taille de particule de bains d'enduction à 40, 45, 50 et 55 % d'extrait sec	192
Figure 123 : Comportement rhéologique de bains d'enduction à 40, 45, 50 et 55 % d'extrait sec.....	193
Figure 124 : Image de profil du filetage de la barre de Meyer (0,9 mm) (mesure InfiniteFocus)	194
Figure 125 : Influence de l'ouverture du filmographe sur le dépôt du bain d'enduction à 45 % d'extrait sec	195
Figure 126 : Photographies MEB de l'état de surface en (a) vue de dessus et (b) vue de coupe de l'étiquette 'écologique' réalisée avec un bain d'enduction à 45 % d'extrait sec et le filmographe (ouverture 310 μm)	195
Figure 127 : Influence du taux de l'extrait sec des bains d'enduction sur le grammage déposé avec le filmographe (ouverture 310 μm).....	196
Figure 128 : Comportement rhéologique du bain d'enduction à 55 % d'extrait sec avec 1 et 1,5 parts de CMC	197
Figure 129 : Photographies MEB de l'état de surface en (a) vue de dessus et (b) vue de coupe de l'enduction réalisée par sérigraphie	198
Figure 130 : Force de pelage de l'étiquette 'écologique' fabriquée par enduction (filmographe) avec et sans CMC, et par sérigraphie (Horizon 03i) avec CMC	198
Figure 131 : Photographies MEB de l'état de surface de l'étiquette 'écologique' (a) avant compression et après compression à (b) 1 MPa, (c) 2 MPa, (d) 5 MPa et (e) 10 MPa	201
Figure 132 : Courbe contrainte/déformation de l'étiquette 'écologique' après compression à 10 MPa	202
Figure 133 : Force de pelage et énergie d'adhésion de l'étiquette 'écologique' et des particules produites par spray-cooling en laboratoire	203
Figure 134 : Influence de la pression sur la force de pelage et l'énergie d'adhésion de l'étiquette 'écologique'	204

Index des tableaux

Tableau 33 : Caractéristiques du tensioactif utilisé dans la formulation du bain d'enduction	189
Tableau 34 : Caractéristiques de l'étiquette 'écologique' avant compression	200

6. Fabrication de l'étiquette 'écologique' à l'échelle du laboratoire

6.1. Caractérisation des particules utilisées

Les particules utilisées pour la fabrication de l'étiquette 'écologique' sont produites par spray-cooling sur une tour pilote de pulvérisation. Elles sont fournies par la société CREATHES. Le principe d'élaboration de la poudre est identique à celui des essais réalisés en laboratoire (voir le chapitre 4), même si les paramètres d'atomisation (débit d'air ...) sont différents. La formulation pulvérisée contient 60 % de matière carapace et 40 % d'adhésif (masse d'eau incluse).

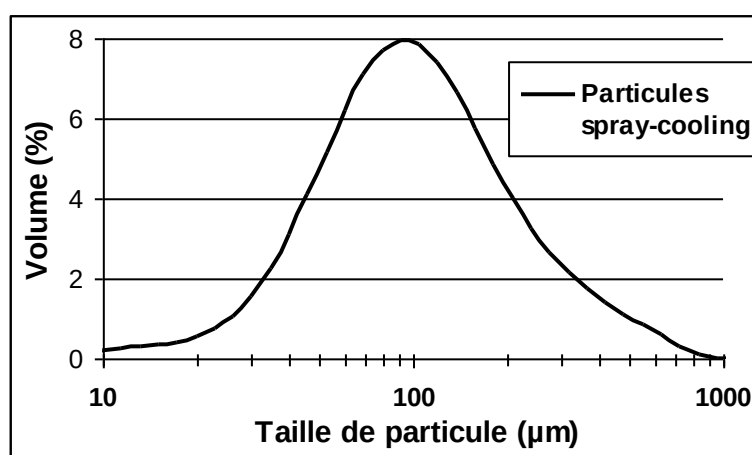


Figure 115 : Répartition en taille de particule des particules produites par spray-cooling sur un système pilote

La Figure 115 montre la répartition en taille de particule de la poudre obtenue par spray-cooling sur un système pilote (mesure réalisée à CREATHES, en voie sèche). Elle est monodisperse, centrée autour de 106 µm. Cette répartition en taille est très étendue, avec des particules allant de 10 à 800 µm. La taille de ces particules est nettement plus élevée que celle obtenue, pour la même formulation, avec un spray-dryer de laboratoire (taille moyenne de 30 µm : voir le chapitre 4). Cette taille de particule, très élevée, est une contrainte en vue de leur enduction par procédé flexographique : ce procédé est limité par la géométrie de l'anilox, composé de tranchées de profil ellipsoïdal, d'environ 350 µm de largeur initiale et 150 µm de profondeur (voir le chapitre 5). Ces dimensions ne sont pas adaptées à la taille des particules observée sur la Figure 115. Cette technique d'enduction est donc remplacée par la sérigraphie. Cependant, l'ouverture de maille de l'écran sérigraphique devra être très élevée. A noter que pour résoudre le problème de la taille des particules, il est possible de tamiser la poudre. En effet, cette étape peut être réalisée industriellement, même si cette opération nécessite un coût de production supplémentaire.

Les particules obtenues sont aussi observées au MEB pour valider leur taille et leur morphologie :

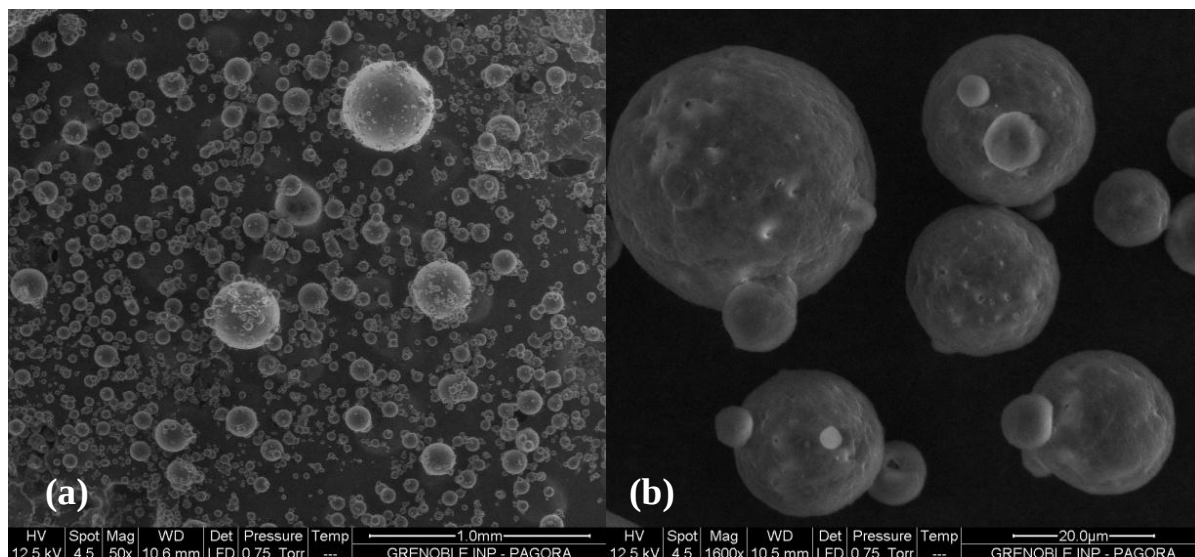


Figure 116 : Photographies au MEB de particules produites par spray-cooling sur machine pilote (grossissement (a) x 50 et (b) x 1600)

La Figure 116 (a) met en évidence la présence de grosses particules sphériques, ainsi qu'une dispersion élevée de la taille de ces particules, mise en évidence dans la Figure 115. La Figure 116 (b) montre la présence de particules plus petites, similaires à celles produites en laboratoire, avec des diamètres inférieurs à 40 μm .

6.2. Formulation du bain d'enduction

Les constituants du bain d'enduction utilisés dans la fabrication de l'étiquette 'écologique' sont :

- Les microparticules contenant l'adhésif.
- Un tensioactif (dans un premier, du SDS a été utilisé pour les essais de mise en suspension de ces microparticules : voir le chapitre 4).
- Un liant.
- Eventuellement des additifs (anti-mousse ...).

L'influence de chaque constituant est étudiée pour déterminer son impact sur le comportement rhéologique du bain d'enduction et sur les propriétés finales de l'étiquette 'écologique', principalement en terme d'adhésion. Dans l'optique de fabriquer une étiquette, les bains d'enduction seront majoritairement déposés sur le verso d'un papier pour étiquette (papier destiné à être imprimé au recto et enduit d'adhésif au verso). Il possède une épaisseur moyenne de 64 μm pour un grammage de 72 g/m^2 environ.

6.2.1. Choix du liant

Avant les essais de couchage, 3 liants ont été présélectionnés en vue de la formulation de bains d'enduction. Il s'agit du latex SBR, de l'amidon et du PVA. Les 3 liants sont compatibles chimiquement avec le tensioactif (du SDS est utilisé dans cette étude) et les particules utilisées (produites à l'échelle du laboratoire, avec 39 % d'adhésif encapsulé : voir le chapitre 4). Chaque liant est ajouté à hauteur de 10 parts dans un bain contenant 0,6 % en masse de SDS (par rapport à la masse de particules) et 100 parts de microparticules. L'extrait sec du mélange se situe autour de 40 %. Ensuite, l'adhésion est mesurée dans les conditions standards (dépôt au filmographe d'environ 40 g/m² sur papier calque. Séchage 1h30 à l'étuve à 40 °C. Rupture des particules par calandrage à 4 MPa. Largeur d'une bandelette de 2,5 cm) :

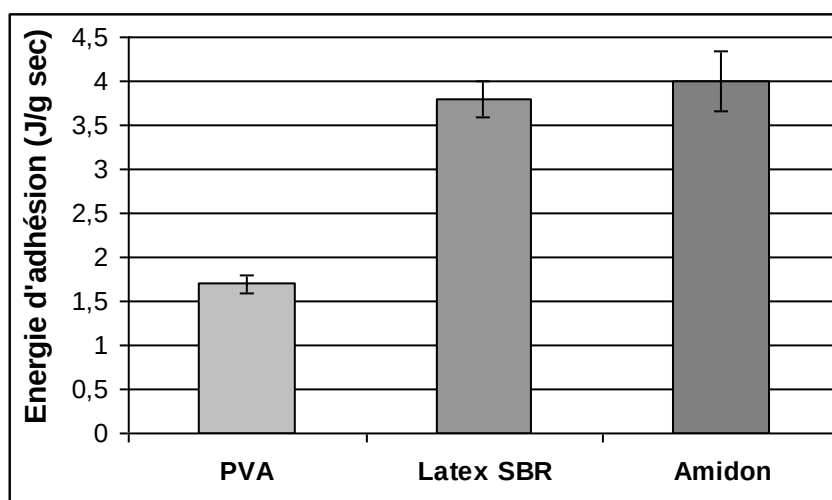


Figure 117 : Influence du type de liant sur l'énergie d'adhésion de bains contenant les particules produites par spray-cooling

La Figure 117 indique que l'adhésion obtenue avec 10 parts de PVA est faible, autour de 1,7 J/g sec (soit 1,6 N/2,5 cm), alors qu'elle est respectivement de 3,8 et 4 J/g sec avec le latex et l'amidon (soit respectivement 3,8 et 4 N/2,5 cm). Cette faible valeur s'explique par les propriétés du PVA. En effet, il possède de meilleures propriétés filmogènes que les 2 autres liants, ainsi qu'une résistance mécanique supérieure [24]. Ainsi, il forme après séchage une couche plus résistante, rendant la rupture des particules plus difficile. A même pression d'application, la rupture de ces dernières est moindre, donc l'adhésion est plus faible. Le PVA ne peut donc pas être retenu comme liant principal pour les essais d'enduction. Concernant l'amidon, l'énergie d'adhésion semble légèrement supérieure à celle obtenue avec le latex, même si les écarts types se rejoignent. Cette valeur, un peu plus élevée, pourrait s'expliquer par la présence d'eau contenue dans les particules qui, lorsqu'elle est libérée, peut humidifier l'amidon et lui conférer un léger pouvoir adhésif [25]. Cependant, la quantité d'eau encapsulée est relativement faible (théoriquement autour de 16 %, sans compter une possible évaporation).

Concernant l'incorporation des liants dans le bain d'enduction, l'amidon se trouve initialement sous forme de granules et doit être cuit avant utilisation. En effet, il se prépare par une mise en suspension des granules dans l'eau, à hauteur de 20 à 25 % de matière sèche. Il faut ensuite faire éclater les granules, par augmentation de la température, pour obtenir le pouvoir liant de l'amidon. La température à atteindre se situe autour de 90 - 95 °C [25]. Cette température semble incompatible avec les microparticules dont la température de fusion de la carapace est de 60 °C [26]. Il faut donc que l'amidon refroidisse avant de l'ajouter. Cependant, en refroidissant, il devient très visqueux donc difficile à prélever et à mélanger. La solution la plus simple pour contourner ce problème est de diminuer son extrait sec pour le rendre plus fluide, mais cette dilution a pour conséquence de faire baisser l'extrait sec final du bain d'enduction, ce qui n'est pas souhaitable en vue du séchage. En revanche, le latex est initialement sous forme de dispersion aqueuse, à 50 % de matière sèche et ne nécessite pas de chauffage [26]. Il est donc plus facile d'utilisation. Ainsi, le latex SBR est sélectionné dans la formulation du bain d'enduction. La société GEREX recommande d'en utiliser entre 15 et 25 parts pour assurer une bonne cohésion de la couche à enduire.

- **Influence de la quantité de latex**

Deux quantités de latex sont testées suite aux recommandations industrielles : 15 et 25 parts. Le but est d'étudier l'impact de la quantité de liant sur la qualité de la couche déposée. Ainsi, pour ces 2 quantités, un bain d'enduction est formulé comme précédemment (avec 0,6 % de SDS), puis il est déposé avec le filmographe sur un support papier bureautique classique (80 g/m²). Concernant les paramètres de pelage, ils sont les mêmes que précédemment (2,5 cm de largeur de bandelette. Rupture des particules par calandrage à 4 MPa).

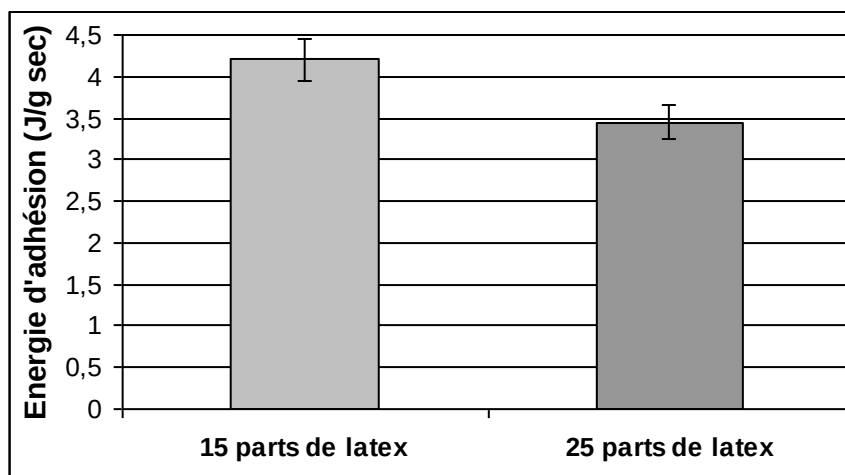


Figure 118 : Influence de la quantité de latex sur l'énergie d'adhésion de bains contenant les particules spray-cooling

La Figure 118 montre que l'énergie d'adhésion diminue avec la quantité de latex. En effet, une perte d'environ 18 % est mesurée entre 15 et 25 parts de latex, avec respectivement 4,20 et 3,45 J/g sec (soit 4,4 et 3,5 N/2,5 cm). Cette diminution d'adhésion est liée à

l'amélioration de la cohésion interne de la couche avec l'augmentation de la quantité de liant, conduisant à l'augmentation de la résistance de la couche à la compression.

Cependant, avec 15 parts de latex, la cohésion interne de la couche de particules n'est pas suffisante. En effet, par léger frottement manuel, de nombreuses particules se détachent. Ce manque de cohésion risque de provoquer un encrassement de la rotative d'impression flexographique et des défauts de fabrication lors des étapes d'impression et d'enroulage. En revanche, avec 25 parts, ce phénomène n'apparaît pas. La cohésion de la couche déposée étant plus importante que son adhésion finale, la quantité de latex SBR est fixée à 25 parts.

6.2.2. Influence du tensioactif

Un tensioactif industriel, du polyoxyéthylène stearyl ether (Brij S721, CRODA) est utilisé dans la formulation des bains d'enduction avec les particules 'pilotes'. Il est recommandé par la société CREATHES. Il est compatible avec les autres éléments du bain d'enduction. Ses principales caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

Référence	Ionicité	HLB	Remarque
Polyoxyéthylène stearyl ether (POE SE)	Non ionique	15,5	100 % de matière sèche

Tableau 33 : Caractéristiques du tensioactif utilisé dans la formulation du bain d'enduction

La quantité de référence du POE SE est de 3 % en masse par rapport à la masse des particules. Cette quantité a été fixée après discussion avec le fournisseur (CRODA). Pour déterminer l'influence de la quantité de tensioactif sur les propriétés du bain d'enduction, 3 bains sont formulés à 45 % d'extrait sec (et 25 parts de latex SBR), avec respectivement 1, 3 et 5 % de tensioactif :

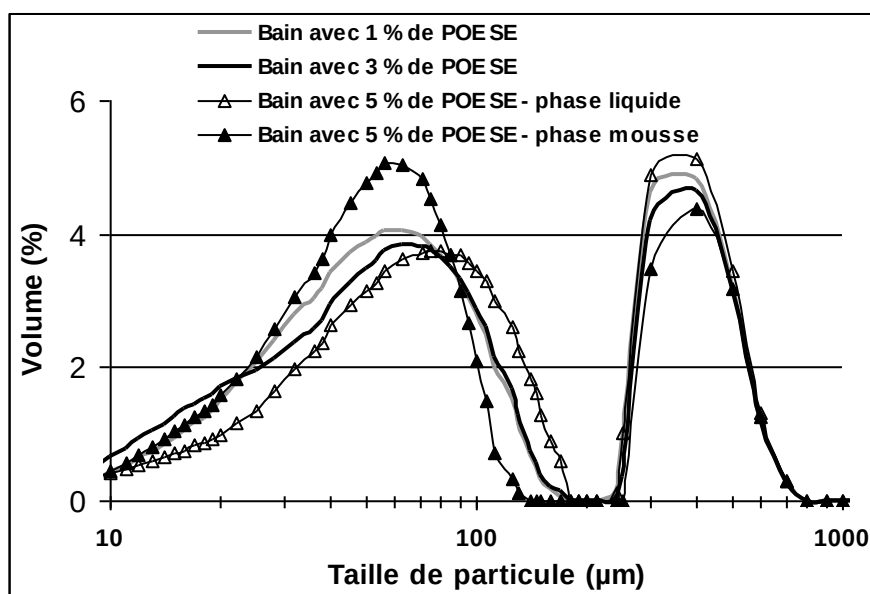


Figure 119 : Répartition en taille de particule de bains d'enduction contenant 1, 3 et 5 % de tensioactif

La Figure 119 montre que la répartition en taille des particules produites par spray-cooling, initialement centrée autour de $106\ \mu\text{m}$ (Figure 115), est modifiée lors de leur mise en suspension. En effet, quelle que soit la quantité de tensioactif utilisée, la répartition en taille monodisperse de la poudre laisse place à 2 populations distinctes, l'une centrée autour de 60 à $80\ \mu\text{m}$ et l'autre autour de $400\ \mu\text{m}$. La première illustre la présence de particules individuelles de taille 'moyenne', bien dispersées, alors que la seconde se réfère à la présence d'agglomérats ou de grosses particules, comme l'illustre la Figure 116 (a). Ce phénomène laisse supposer que les particules qui composent la poudre sont partiellement agglomérées lors de la mesure granulométrique initiale (Figure 115) et qu'elles se dispersent en partie lors de leur incorporation dans le bain d'enduction, grâce à l'agitation mécanique.

Il ne semble pas y avoir de différences significatives sur la Figure 119 entre les 3 quantités de tensioactif testées. Pour ces 3 quantités, de la mousse est observée en surface des baigns. Cependant avec 5 % de tensioactif, la quantité de mousse formée est nettement plus importante. La granulométrie de cette mousse, contenant beaucoup de tensioactif, présente un peu moins d'agglomérats que la phase liquide, avec une première population de particules centrée autour de $60\ \mu\text{m}$ contre $80\ \mu\text{m}$ pour la phase liquide.

De part la taille élevée des particules, leur agglomération initiale sous forme de poudre, ainsi que leur nature hydrophobe, il semble très difficile de ne pas obtenir des tailles de particule supérieures à $300\ \mu\text{m}$. En augmentant la quantité de tensioactif ainsi que la vitesse de dispersion, le pourcentage d'agglomérats pourrait être réduit, mais au risque de provoquer l'apparition considérable de mousse dans le bain d'enduction.

Après formulation de ces 3 baigns, leur enduction au filmographe est réalisée sur le papier pour étiquette. L'adhésion est ensuite mesurée avec les paramètres standards :

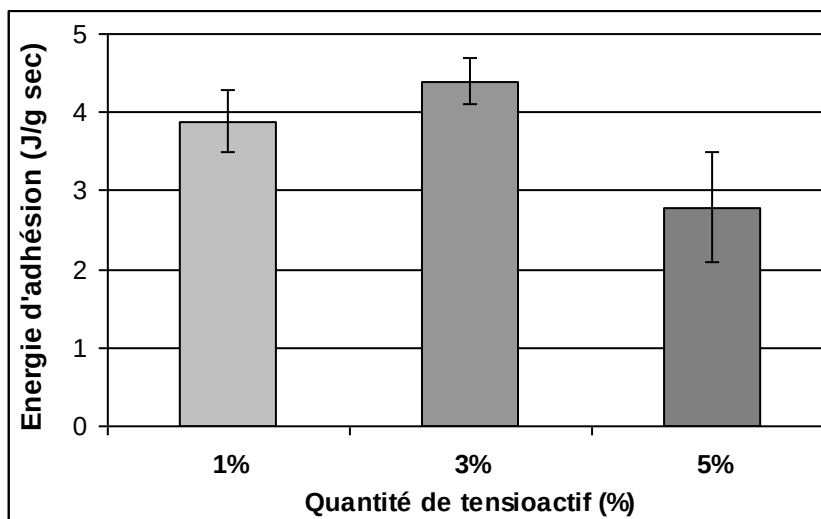


Figure 120 : Influence de la quantité de tensioactif sur l'énergie d'adhésion de baigns contenant les particules produites par spray-cooling

La Figure 120 met en évidence que l'énergie d'adhésion est la plus élevée avec 3 % de tensioactif. En effet, elle est de $4,4\ \text{J/g sec}$ alors qu'elle est de $3,9$ et $2,8\ \text{J/g sec}$ respectivement pour 1 et 5 % de tensioactif. La légère baisse d'énergie adhésion observée avec 1 % de

tensioactif semble plutôt liée à la qualité de l'enduction obtenue après dépôt au filmographe. En effet, son dépôt, seulement de 35 g/m², traduit une qualité d'enduction 'moyenne', alors que ce même dépôt se situe à 40 g/m² pour 3 et 5 % de tensioactif. En revanche, avec 5 % de tensioactif, la perte d'adhésion (de 36 %) est liée à la quantité utilisée : lors de la mise en suspension, le tensioactif enrobe les particules, créant une 'carapace' supplémentaire. Plus il y aura de tensioactif et plus l'adhésion aura tendance à diminuer. La quantité optimale de tensioactif se situe donc autour de 3 %.

6.2.3. Influence de l'anti-mousse

Pour éliminer la mousse formée avec l'ajout de tensioactif, présente dès 1 % de POE SE, un anti-mousse est utilisé (Avifoam 58K, AVIAVAN). Ainsi, dans un bain d'enduction contenant 3 % de POE SE et 25 parts de latex, de l'anti-mousse est ajouté à hauteur de 0,86 g/L. La disparition de la mousse est constatée. Ensuite, le bain est enduit avec le filmographe sur le papier pour étiquette, à hauteur de 40 g/m². Il en est de même pour le même bain sans anti-mousse. L'adhésion est ensuite mesurée dans les conditions standards :

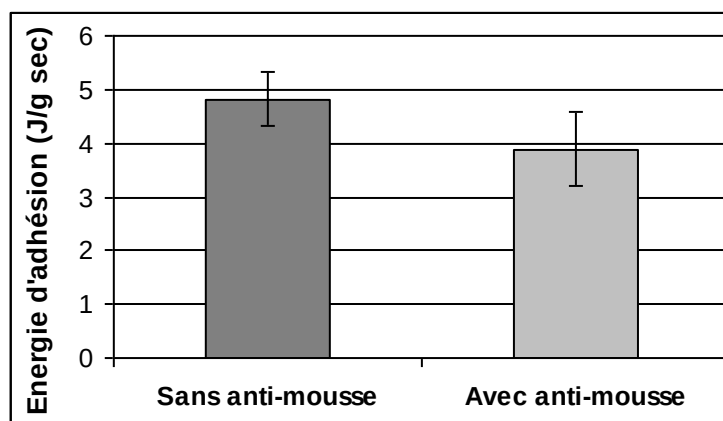


Figure 121 : Influence de l'anti-mousse sur l'énergie d'adhésion d'un bain d'enduction à base des particules produites par spray-cooling

La Figure 121 indique une perte de l'énergie d'adhésion avec l'ajout d'anti-mousse dans le bain d'enduction, d'environ 19 %. En effet, elle est d'environ 4,8 J/g sec sans anti-mousse, alors qu'elle est de 3,9 J/g sec avec (soit respectivement 4,7 et 4,0 N/2,5 cm). En fait, l'anti-mousse utilisé est une émulsion non ionique à base de silicone. Le silicone est connu pour ses propriétés anti-adhérentes. De plus, la présence d'anti-mousse n'améliore pas la répartition en taille de particule du bain d'enduction. Il semble préférable de ne pas utiliser d'anti-mousse à base de silicone, d'autant plus que l'ajout d'anti-mousse implique un coût de production supplémentaire.

6.2.4. Influence de l'extrait sec

4 bains d'enductions sont élaborés à différents taux d'extrait sec (40, 45, 50 et 55 %, avec 3 % de tensioactif et 25 parts de latex). Ils sont ensuite caractérisés afin de déterminer la viscosité optimale du bain en vue des essais d'enduction à lame et de contrôler leur granulométrie :

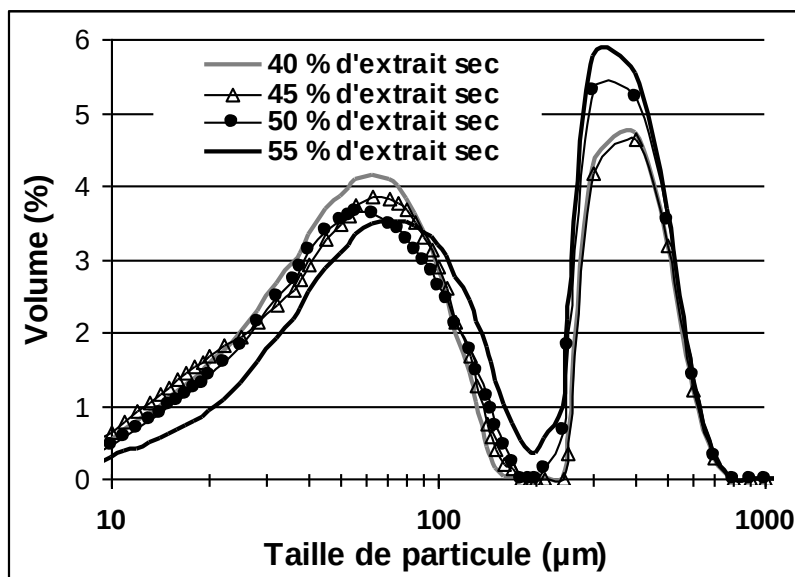


Figure 122 : Répartition en taille de particule de bains d'enduction à 40, 45, 50 et 55 % d'extrait sec

La Figure 122 met en évidence la présence de 2 populations distinctes, quel que soit l'extrait sec. La première est globalement centrée autour de 70 μm (particules individuelles) et la seconde autour de 400 μm (principalement des agglomérats de particules, liés à la nature hydrophobe des particules). Il n'y a pas de différence significative de répartition en taille de particule entre les bains à 40 et 45 % d'extrait sec. En revanche, le pourcentage d'agglomérats de particules, autour de 400 μm, passe de 4,6 % (à 45 % d'extrait sec) à 5,4 et 5,8 % respectivement pour 50 et 55 % d'extrait sec. La taille de particule étant un paramètre important lors des essais d'enduction, notamment en sérigraphie, il est important de limiter le pourcentage de grosses particules. Ainsi, il semble plus intéressant de formuler un bain à 45 % d'extrait sec. Mais dans tous les cas, la présence de grosses particules (ou d'agglomérats) de tailles autour de 400 μm, non négligeable, est une contrainte en vue des essais d'enduction.

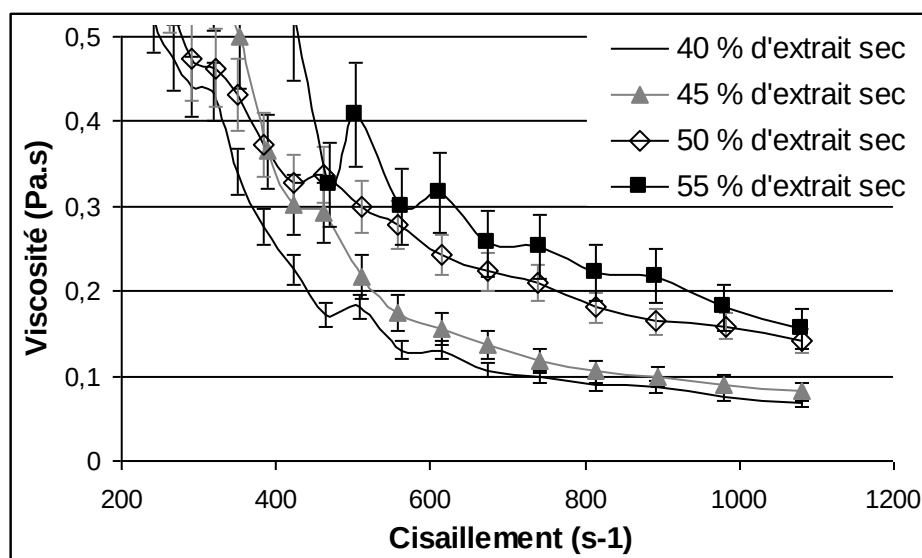


Figure 123 : Comportement rhéologique de bains d'enduction à 40, 45, 50 et 55 % d'extrait sec

La Figure 123 illustre le comportement rhéologique des 4 bains d'enduction. Leur comportement est rhéofluidifiant car la viscosité baisse avec l'augmentation du taux de cisaillement. Il est observé sur la Figure 123 des fluctuations dans les valeurs de viscosité pour des taux de cisaillement inférieurs à 700 s^{-1} . Ces fluctuations sont liées à la présence d'agglomérats de particules qui se dispersent sous cisaillement au cours de la mesure de viscosité. Comme indiqué dans le chapitre 5, la viscosité doit absolument être inférieure à $0,2 \text{ Pa.s}$ en vue des essais industriels avec un dosage du bain par une lame d'air. Au taux de cisaillement de référence de 1000 s^{-1} , la viscosité du bain avec l'extrait sec de 55 % avoisine la valeur de $0,2 \text{ Pa.s}$. Ainsi, ce bain semble trop visqueux pour garantir une bonne enduction industrielle. En revanche, concernant les 3 autres bains, respectivement à 40, 45 et 50 % d'extrait sec, leur viscosité est compatible avec le système de dosage à lame d'air.

Cependant, ces mesures sont à prendre avec précaution, compte tenu de l'hétérogénéité des bains formulés. En effet, la présence de mousse ainsi que le pourcentage élevé d'agglomérats ont tendance à perturber les mesures de viscosité.

L'extrait sec du bain d'enduction devra donc se situer entre 45 et 50 %. Avec 45 % d'extrait sec, le bain, plus fluide, comporte un pourcentage plus faible d'agglomérats. En revanche, avec 50 % d'extrait, la quantité d'eau introduite est plus faible, ce qui permet de réduire la quantité d'eau à évaporer durant l'étape de séchage.

A noter qu'il n'y a pas d'influence significative de l'extrait sec du bain d'enduction sur la mesure d'adhésion, si ce n'est la quantité de bain déposée.

6.3. Enduction

Afin de fabriquer l'étiquette 'écologique', l'objectif est de déposer une couche de particules d'environ 40 g/m^2 , pour une épaisseur la plus fine possible (idéalement inférieure à $100 \text{ }\mu\text{m}$, pour qu'elle ne soit pas plus épaisse que les produits autoadhésifs industriels actuels). Cependant, au regard de la taille de particule, il semble impossible, sans tamisage, de déposer une couche de moins de $100 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur.

6.3.1. Couchage à lame

L'enduction des bains est effectuée avec l'Endupap (barre de Meyer), en accord avec les essais réalisés avec les capsules de synthèse (chapitre 5). Cependant, au regard de la taille des particules contenant l'adhésif, il est nécessaire d'adapter la position de la barre par rapport au support d'enduction. Pour ce faire, il est possible soit de diminuer la masse du contrepoids, soit d'augmenter le diamètre du fil de la barre afin de favoriser le dépôt. Les caractéristiques de la barre possédant le diamètre de fils le plus important, de $0,9 \text{ mm}$, sont analysées à l'aide de l'appareil InfiniteFocus :

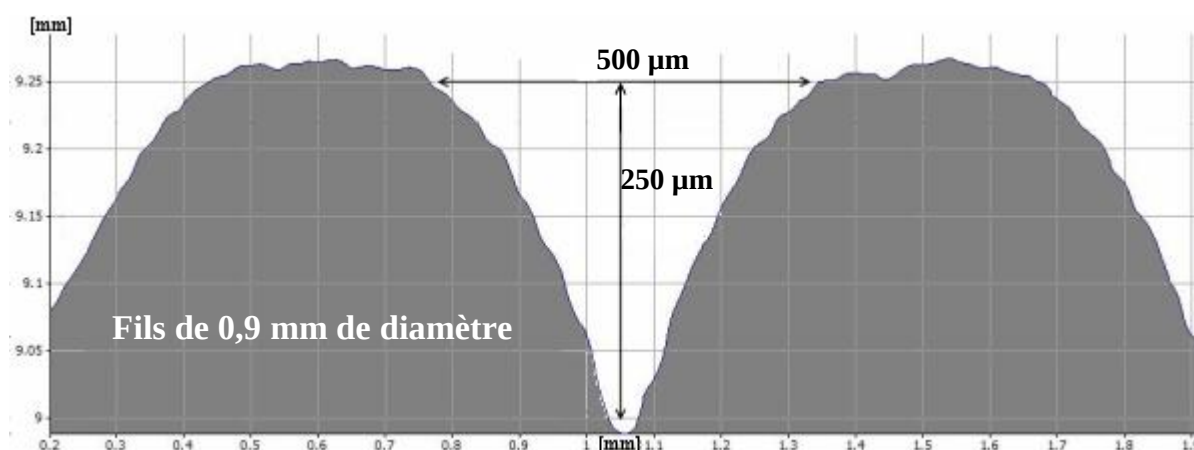


Figure 124 : Image de profil du filetage de la barre de Meyer ($0,9 \text{ mm}$) (mesure InfiniteFocus)

La Figure 124 met en évidence l'espace 'libre' entre 2 fils permettant le passage et donc le dosage du bain d'enduction. Les dimensions de cet espace, d'environ $250 \text{ }\mu\text{m}$ de haut, sont très faibles pour pouvoir espérer un dépôt correct du bain d'enduction. En effet, les agglomérats ou les particules de $400 \text{ }\mu\text{m}$ de taille moyenne, présents sur la Figure 122, risquent de boucher rapidement cet espace et provoquer des défauts d'enduction. Ainsi, l'enduction à barre de Meyer est inadaptée à la dépose de ces particules.

Le filmographe est alors utilisé pour simuler le couchage à lame. Il possède différentes ouvertures, de 210 et $310 \text{ }\mu\text{m}$ notamment, plus adaptées à la taille des particules mesurée précédemment. Le bain de 45% d'extrait sec est déposé sur le papier pour étiquette. Après 24

heures de séchage à l'air libre, le dépôt sec est mesuré en fonction de l'ouverture du filmographe :

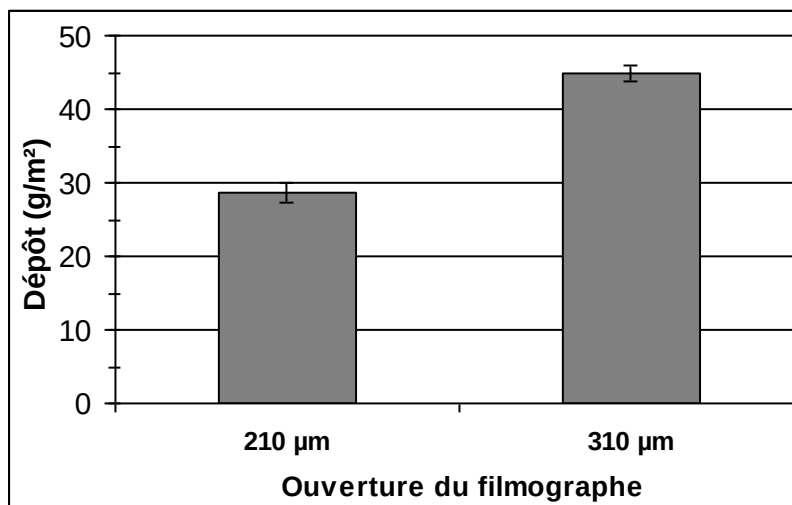


Figure 125 : Influence de l'ouverture du filmographe sur le dépôt du bain d'enduction à 45 % d'extrait sec

La Figure 125 met en évidence qu'avec une ouverture de 210 µm, le filmographe ne permet pas d'atteindre l'objectif de dépôt de 40 g/m². En effet, le dépôt se situe autour de 29 g/m² et de nombreux défauts d'enduction (manques de particules) sont observés. En revanche, avec l'ouverture de 310 µm, le dépôt se situe autour de 45 g/m². L'objectif est atteint, même si quelques manques de particules sont observés, comme l'illustre la Figure 126 :

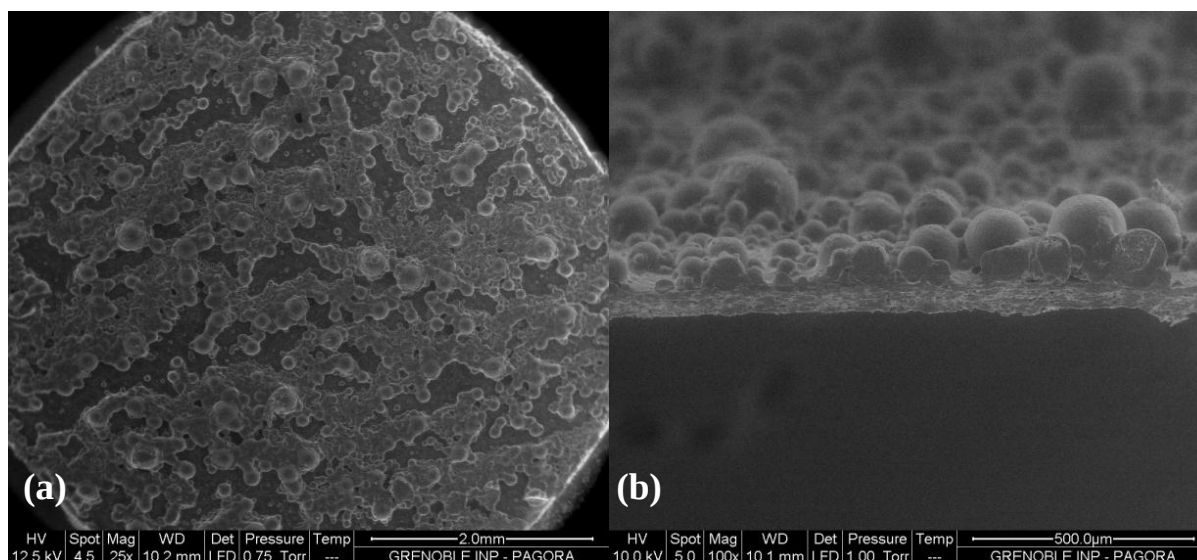


Figure 126 : Photographies MEB de l'état de surface en (a) vue de dessus et (b) vue de coupe de l'étiquette 'écologique' réalisée avec un bain d'enduction à 45 % d'extrait sec et le filmographe (ouverture 310 µm)

La présence de grosses particules ainsi que des agglomérats de particules rendent difficile le dépôt d'une couche homogène. L'épaisseur de cette enduction est de 140 µm, avec un écart type élevé de 30 µm. Les particules sont parfaitement intactes après enduction.

Enfin, les 3 bains dont la viscosité est compatible avec l'enduction à lame (40, 45 et 50 % d'extrait sec) sont enduits sur le papier pour étiquette avec le filmographe d'ouverture 310 μm :

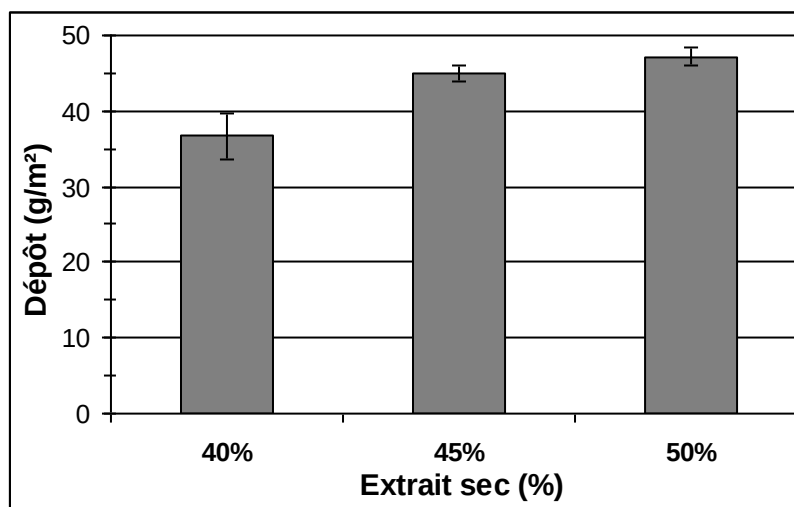


Figure 127 : Influence du taux de l'extrait sec des bains d'enduction sur le grammage déposé avec le filmographe (ouverture 310 μm)

La Figure 127 indique que les dépôts avec le filmographe sont d'environ 36, 45 et 47 g/m^2 respectivement pour les bains à 40, 45 et 50 % d'extrait sec. Seul le bain à 40 % d'extrait sec ne permet pas d'atteindre l'objectif de dépôt. Ainsi, il semble là aussi préférable de formuler un bain à 45 - 50 % d'extrait sec pour fabriquer l'étiquette 'écologique'.

6.3.2. Sérigraphie

Comme alternative à la flexographie et dans l'optique de réaliser l'étiquette 'écologique' sur une seule et même machine, le procédé sérigraphique, adaptable sur une presse d'impression et découpe d'étiquette, est étudié. Un test de faisabilité est effectué pour vérifier la possibilité de déposer un aplat de particules d'environ 40 g/m^2 , en un seul passage de la racle, sans provoquer la rupture de ces dernières. Cependant, la viscosité d'un bain pour le procédé sérigraphique doit être relativement élevée. En effet, lors du transfert d'une encre à travers les mailles de l'écran, sa viscosité se situe généralement entre 1 et 10 Pa.s, pour des taux de cisaillement de l'ordre de 10 à 1000 s^{-1} [28]. Ainsi, de la carboxyméthylcellulose (épaississant) a été ajoutée (à hauteur de 1 et 1,5 parts) au bain d'enduction à 55 % d'extrait sec. Le comportement rhéologique est ensuite mesuré :

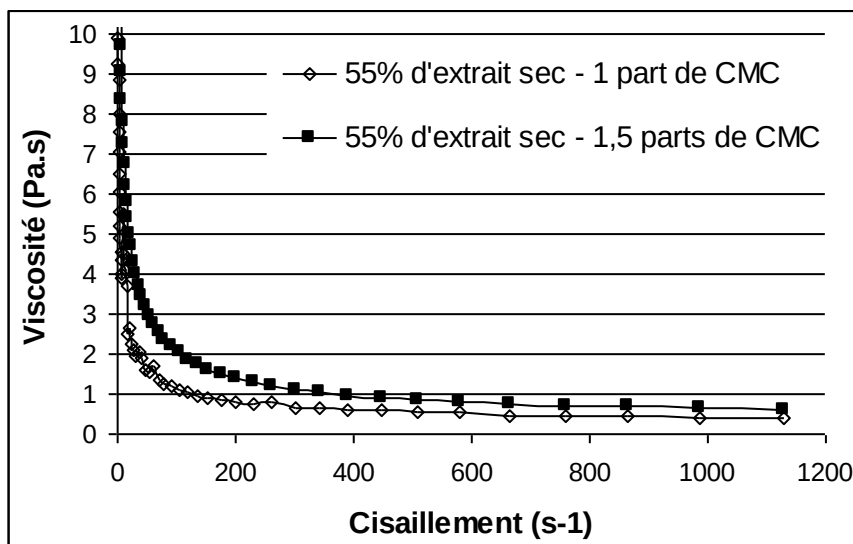


Figure 128 : Comportement rhéologique du bain d'enduction à 55 % d'extrait sec avec 1 et 1,5 parts de CMC

La Figure 128 indique que les 2 bains d'enduction contenant respectivement 1 et 1,5 parts d'épaississant ont un comportement rhéofluidifiant. La viscosité du bain avec 1 part de CMC est de 3,5 Pa.s puis de 0,4 Pa.s respectivement à 10 et 1000 s⁻¹. La viscosité semble un peu faible par rapport à la gamme de viscosité de référence. En revanche, avec 1,5 parts de CMC, la viscosité est de 7,7 Pa.s pour 10 s⁻¹ et de 0,64 Pa.s pour 1000 s⁻¹. La valeur de viscosité à faible taux de cisaillement est parfaitement en accord avec les recommandations, mais pour le taux de cisaillement le plus élevé, la viscosité semble toujours un peu faible. D'après la Figure 128, il semblerait intéressant de rajouter 0,5 part de CMC pour être suffisamment visqueux quel que soit le taux de cisaillement. Cependant, l'ajout d'épaississant dans le bain d'enduction risque d'entraîner une diminution de l'adhésion de l'étiquette 'écologique'.

Le bain contenant 1,5 parts de CMC est utilisé pour le test de faisabilité. L'écran utilisé (GALLUS) possède une ouverture de maille de 265 µm, avec une épaisseur d'émulsion de 155 µm. Les paramètres d'enduction sérigraphique (Horizon 03i) sont les suivants :

- Vitesse : 18 m/min. C'est la vitesse maximale de l'appareil. Elle se rapproche de la gamme de vitesse industrielle d'une impression sérigraphique, de 20 à 30 m/min (impression sérigraphique rotative chez AZUR ADHESIFS).
- Racles : polymère.
- Force appliquée par la racle : 15 kg.
- Hors contact : 0 mm.
- Séchage : 24 heures à l'air libre.

Après 1 passage de la racle, le dépôt sec obtenu se situe autour de 31 g/m² (± 3 g/m²) et l'épaisseur de couche déposée est d'environ 101 µm (± 5 µm). Le dépôt est légèrement en dessous de l'objectif fixé, mais ce résultat est très encourageant pour un simple test de faisabilité. Le dépôt est ensuite observé au MEB :

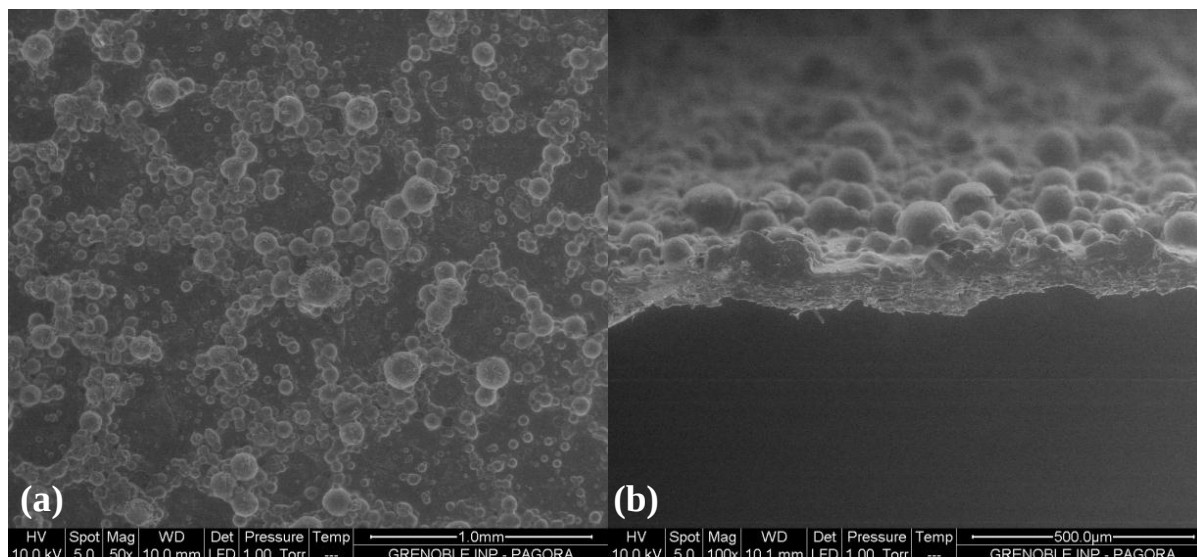


Figure 129 : Photographies MEB de l'état de surface en (a) vue de dessus et (b) vue de coupe de l'enduction réalisée par sérigraphie

La Figure 129 indique que les particules sont parfaitement intactes après enduction sérigraphique. Elles résistent donc au cisaillement et à la pression imposés par la racle. On observe un manque de matière sur la Figure 129 (a) car le support papier est visible. Ce phénomène, déjà mis en évidence sur la Figure 126 (enduction au filmographe), est ici lié à :

- La masse déposée, inférieure à 40 g/m², qui semble insuffisante pour recouvrir l'ensemble du support.
- La taille des particules composant le bain d'enduction, par rapport à l'ouverture de maille de l'écran : les particules de 400 µm de taille moyenne vont boucher les mailles (de 265 µm d'ouverture) et empêcher le dépôt d'un aplât régulier.

Enfin, l'adhésion de l'enduction réalisée par sérigraphie est mesurée dans les conditions classiques de pelage, ainsi que celle du bain à 55 % (avec et sans épaississant) après enduction au filmographe (ouverture 310 µm) :

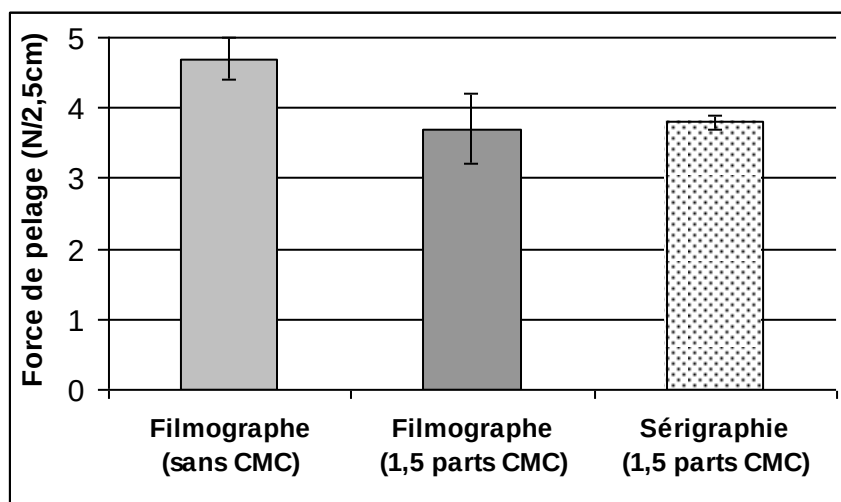


Figure 130 : Force de pelage de l'étiquette 'écologique' fabriquée par enduction (filmographe) avec et sans CMC, et par sérigraphie (Horizon 03i) avec CMC

Les grammages déposés avec le filmographe étant trop élevés par rapport aux recommandations (bains très visqueux), les résultats sont comparés en utilisant uniquement la force de pelage. La Figure 130 met en évidence une perte de force de pelage avec l'ajout de 1,5 parts de CMC. En effet, sans CMC, la force est de 4,7 N, alors qu'elle est, avec 1,5 parts de CMC, de 3,7 et 3,8 N respectivement avec l'enduction au filmographe et par sérigraphie. La perte d'adhésion est d'environ 20 %. Cela s'explique notamment par l'augmentation de la résistance à la compression de la couche de particules avec la CMC, car cette dernière joue également le rôle de liant. De plus, de part ses propriétés filmogènes, la CMC pourrait avoir tendance à former un film à la surface du dépôt, créant un 'écran' entre les particules et le support à coller, diminuant ainsi l'adhésion. L'écart type de la force de pelage obtenu sur les enductions réalisées avec le filmographe est nettement plus élevé que celui correspondant aux essais de sérigraphie. Ce résultat s'explique par le fait que la viscosité élevée du bain n'est pas adaptée à une enduction à lame, contrairement à la sérigraphie. Ainsi, l'enduction est plus régulière par sérigraphie et les mesures d'adhésion obtenues sont plus régulières.

Ce test de faisabilité est positif car avec un bain légèrement trop fluide (et en un seul passage), le dépôt atteint 31 g/m² et les particules sont intactes. De nombreuses solutions existent pour atteindre l'objectif de 40 g/m² et améliorer l'état de surface de l'enduction :

- Augmenter la viscosité de la sauce, sans ajouter d'épaississant. Il suffira pour cela de formuler un bain à 60 - 65 % d'extrait sec (et de rajouter moins de 1,5 parts de CMC).
- Choisir un écran avec une ouverture de maille de l'ordre de 400 µm, plus adaptée à la taille des particules à enduire ; ou alors tamiser la poudre à 200 µm avant de formuler le bain d'enduction.
- Augmenter l'épaisseur d'émulsion afin de déposer une couche plus épaisse en un seul passage.
- Augmenter la force appliquée par la racle afin d'améliorer le transfert du bain à travers les mailles, sans toutefois provoquer la rupture des particules.
- Effectuer 2 enductions sérigraphiques consécutives.

6.4. Propriétés de l'étiquette 'écologique'

L'étiquette 'écologique', réalisée par enduction du bain à 45 % d'extrait sec avec le filmographe (ouverture 310 μm), est caractérisée en termes d'adhésion et de résistance à la compression, afin de déterminer sa pression de rupture et son potentiel d'adhésion.

6.4.1. Résistance à la compression de l'étiquette

Les essais de compression s'effectuent de la même façon que pour les capsules de synthèse (3 échantillons de 6 mm de diamètre, comprimés sur la même presse, à 1 mm/min – voir le chapitre 5). Les caractéristiques des échantillons comprimés sont les suivantes :

	Papier	Couche de particules	Etiquette 'écologique'
Epaisseur (μm)	64	135	199 (± 8)
Grammage (g/m^2)	75,7	52,3	128 (± 4)

Tableau 34 : Caractéristiques de l'étiquette 'écologique' avant compression

Le Tableau 34 indique que l'étiquette 'écologique' possède un grammage final de 128 g/m^2 pour une épaisseur totale d'environ 199 μm . La valeur de dépôt de particules, de 52,3 g/m^2 , est légèrement plus importante que celle mesurée précédemment sur la globalité de l'enduction (à 45 g/m^2). Il en est de même pour le support papier (grammage mesuré à 72 g/m^2). Cette surestimation est probablement liée à la découpe par poinçon, dont le diamètre théorique, de 6 mm, n'est pas très précis.

Après compression, l'état de surface des différents échantillons est observé au MEB. La Figure 131 montre l'évolution de l'état de surface de l'étiquette 'écologique' avant et après compression à différents niveaux de pression :

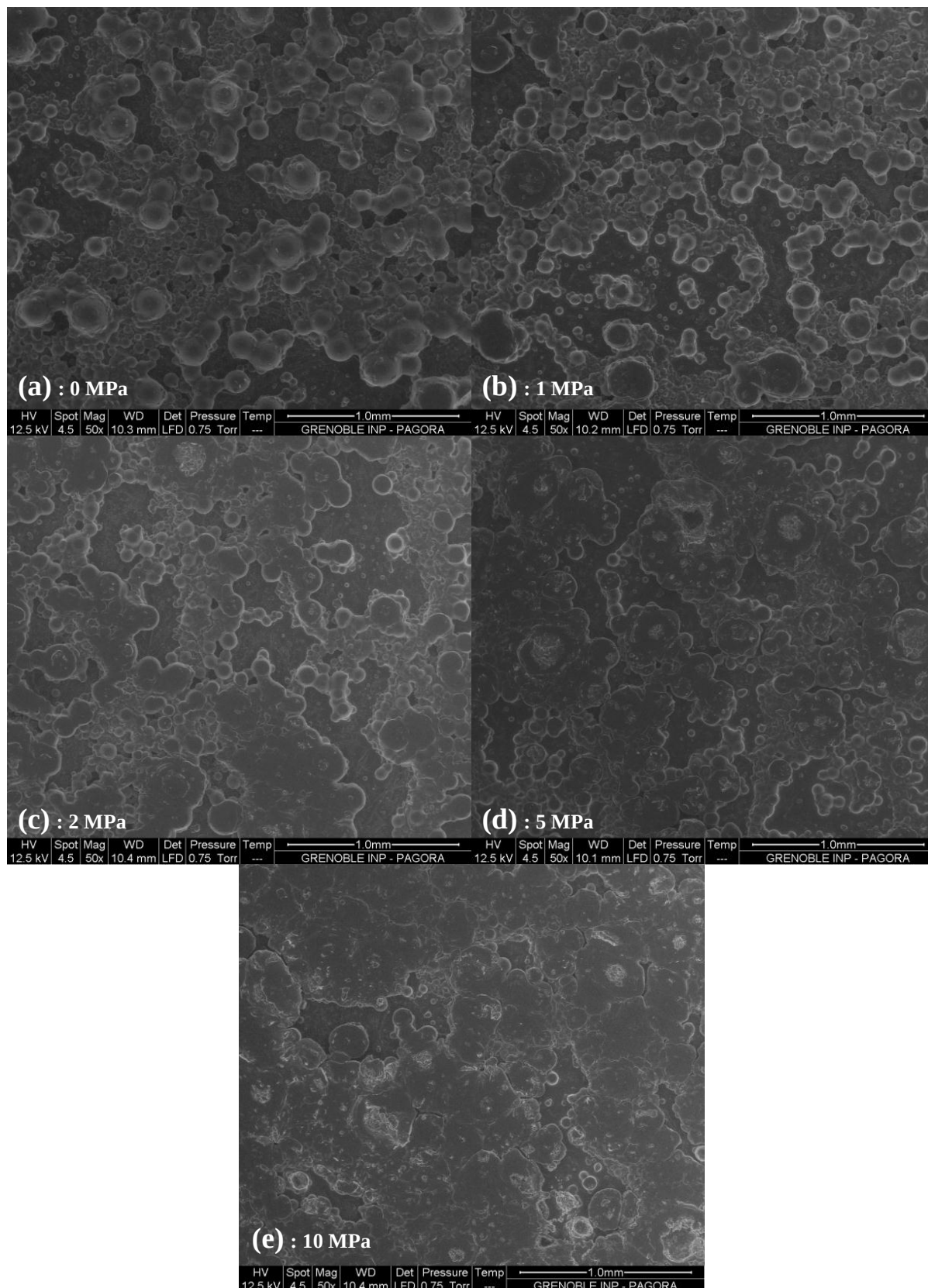


Figure 131 : Photographies MEB de l'état de surface de l'étiquette 'écologique' (a) avant compression et après compression à (b) 1 MPa, (c) 2 MPa, (d) 5 MPa et (e) 10 MPa

Avant compression, les particules composant l'étiquette 'écologique' sont parfaitement intactes, comme l'illustre la Figure 131 (a). Après compression à 1 MPa, certaines particules en surface, les plus grosses, sont cassées. Les zones de rupture représentent moins de la moitié de la surface de l'étiquette. Les plus petites particules sont très majoritairement intactes (Figure 131 (b)). D'après la Figure 131 (c), après compression à 2 MPa, la majorité des particules est rompue. Seules certaines, les plus petites, sont encore intactes. Enfin, après 5 MPa, la quasi totalité des particules sont rompues (Figure 131 (d)). Cette observation est confirmée par la très grande difficulté pour récupérer l'échantillon après compression tellement il adhère sur les mors de la presse. Le même phénomène de rupture totale des particules composant la surface de l'étiquette 'écologique' est observé au MEB après compression à 10 MPa (Figure 131 (e)).

Enfin, la courbe contrainte/déformation de l'étiquette 'écologique', après compression à 10 MPa, est analysée :

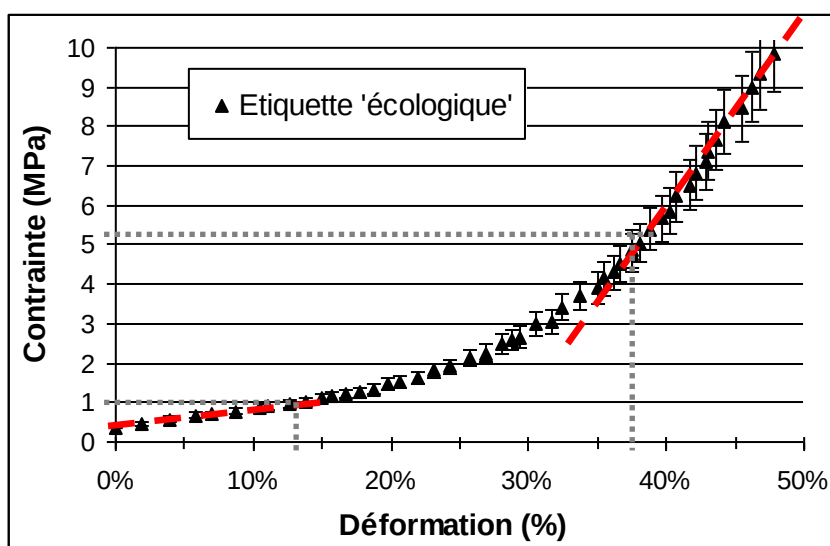


Figure 132 : Courbe contrainte/déformation de l'étiquette 'écologique' après compression à 10 MPa

La Figure 132 met en évidence une première partie de la courbe en compression linéaire. En effet, entre 0 et 13 % de déformation (soit entre 0 et 0,9 MPa), la pente, calculée avec un coefficient de détermination de 0,996 s'élève à 4,8 MPa. Cette pente peut correspondre au module élastique en compression de l'étiquette, car aucune rupture significative des particules n'est observée au MEB avant 1 MPa. Entre 1 et 5 MPa, la pente est nettement moins linéaire. En parallèle, la rupture de plus en plus prononcée des particules est observée au MEB. Enfin, au delà de 5 MPa, la pente en compression, mesurée entre 38 et 48 % de déformation (soit entre 5 et 10 MPa) est de 51,1 MPa pour un R^2 de 0,993. Cette pente très élevée relate la grande rigidité de l'échantillon après rupture totale de la couche de particules. Ainsi, la rupture progressive semble intervenir dans une zone comprise entre 1 et 5 MPa, soit entre 13 et 38 % de déformation de l'étiquette 'écologique'.

6.4.2. Adhésion de l'étiquette

Dans un premier temps, l'adhésion de l'étiquette 'écologique' est comparée avec celle des particules produites à l'échelle du laboratoire (présentées dans le chapitre 4) dans les conditions standards :

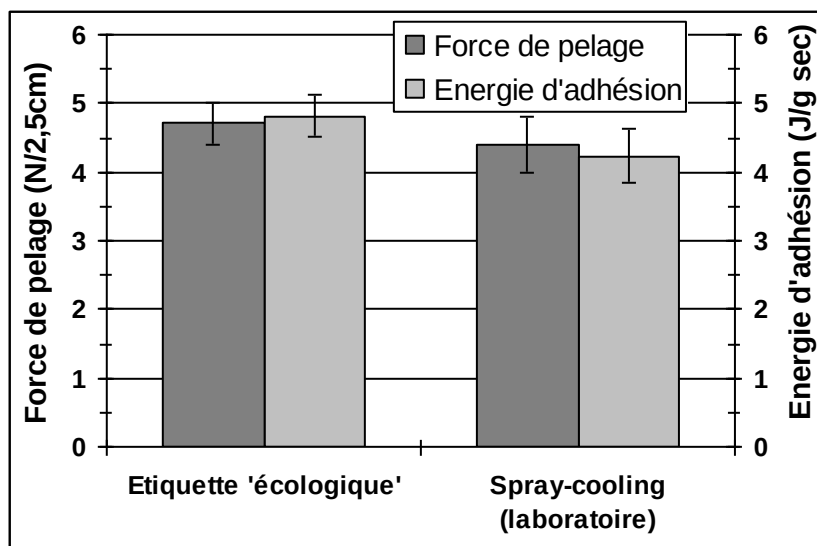


Figure 133 : Force de pelage et énergie d'adhésion de l'étiquette 'écologique' et des particules produites par spray-cooling en laboratoire

La Figure 133 indique que l'énergie d'adhésion de l'étiquette est de 4,8 J/g sec soit une force de pelage de 4,7 N. Concernant les particules produites par spray-cooling en laboratoire, l'énergie de 4,2 J/g sec correspond à une force de pelage de 4,4 N. Une légère augmentation de l'énergie d'adhésion, de 14 % environ, est constatée avec les particules 'pilotes' alors que la formulation pulvérisée est la même. Cette augmentation s'explique principalement par la taille plus élevée des particules (106 μm de taille moyenne sur machine pilote, contre 30 μm en laboratoire). Les grosses particules, plus fragiles, libèrent plus facilement l'adhésif encapsulé. En effet, ce phénomène étudié lors des essais de compression des capsules de synthèse (chapitre 5) a montré l'influence de l'augmentation de la taille des capsules sur la diminution de la résistance à la compression de l'enduction des microcapsules. On pourrait alors s'attendre à une différence d'adhésion plus marquée au regard de l'écart important des tailles des particules. Cependant, la quantité de latex plus importante pour l'étiquette (25 parts, contre 15 parts en laboratoire) renforce la cohésion de la couche et rend sa rupture un peu plus difficile.

Enfin, l'influence de la pression sur l'adhésion de l'étiquette 'écologique' est étudiée, en accord avec les conclusions de l'essai de compression présenté sur la Figure 132. 4 pressions sont étudiées : 1 passage dans la calandre à 0,5 MPa, 1 MPa, à 2 MPa et enfin à 4 MPa (pression maximale de la calandre). A noter que contrairement aux essais précédents, le pelage est réalisé sur des bandelettes de 1,5 cm de largeur.

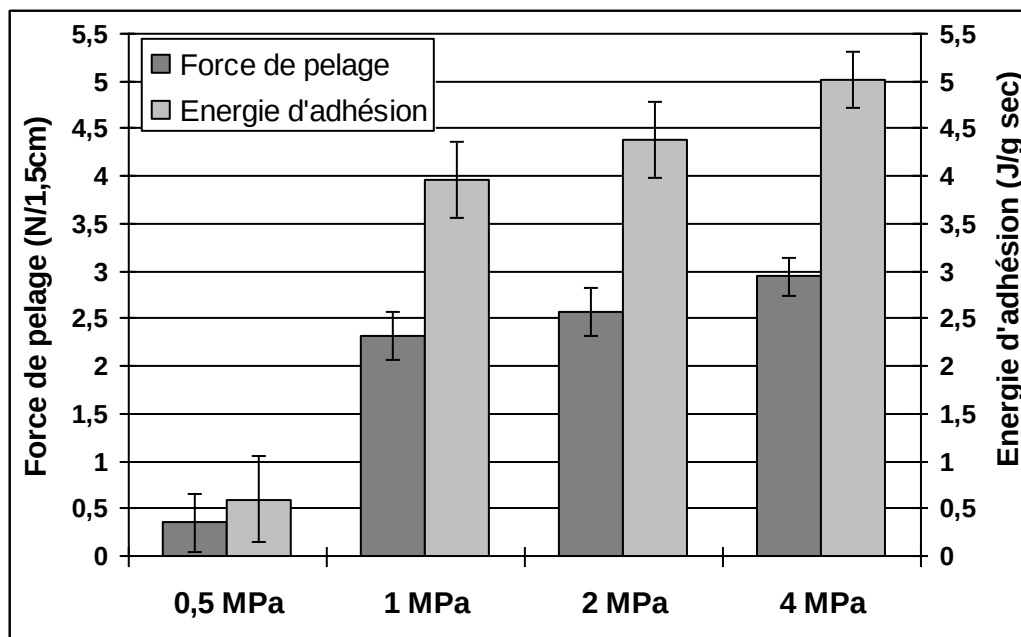


Figure 134 : Influence de la pression sur la force de pelage et l'énergie d'adhésion de l'étiquette 'écologique'

Il est clairement observé sur la Figure 134 que l'énergie d'adhésion et la force de pelage augmentent avec la pression appliquée pour rompre les particules. En effet, plus la pression augmente et plus les particules se rompent, libérant l'adhésif. Pour une pression de 0,5 MPa, l'adhésion obtenue est extrêmement faible (0,35 N), avec un écart type élevé, traduisant que seul un nombre très limité de particules a été détruit. Dès l'application d'une pression de calandrage de 1 MPa, l'énergie d'adhésion est d'environ 4 J/g sec pour une force de pelage de 2,3 N. En doublant la pression, l'énergie atteint 4,4 J/g sec (force de pelage de 2,6 N), soit une augmentation d'adhésion d'environ 10 %. Enfin, avec la pression de référence de 4 MPa, l'énergie d'adhésion est de 5 J/g sec, pour une force de pelage de 2,9 N. Une augmentation d'énergie d'adhésion d'environ 14 % est enregistrée entre 2 et 4 MPa.

Ainsi une force de pelage intéressante est mesurée dès calandrage à 1 MPa, en accord avec les essais de compression ayant mis en évidence le début de rupture de la couche de particules à ce niveau de pression (même si le mode d'application de cette pression est très différent). En exerçant une pression de 4 MPa, une augmentation d'adhésion de 25 % est obtenue par rapport à la pression de 1 MPa. Cette pression permet de garantir la rupture totale des particules et assure une force de pelage supérieure. En effet, après calandrage à 4 MPa, la rupture de l'intégralité des capsules en surface est observée au MEB, de même qu'après compression à 5 MPa (Figure 131 (d)).

6.5. Conclusion

L'étiquette 'écologique' a été fabriquée à l'échelle du laboratoire avec des particules produites par spray-cooling sur un système pilote. La taille moyenne de ces particules, autour de 106 μm , est très élevée dans l'optique de fabriquer un produit dont la couche déposée doit être la plus fine possible (idéalement inférieure à 100 μm). Un tamisage pourra être effectué afin de faciliter sa fabrication. Les bains formulés avec 3 % de tensioactif et 25 parts de latex ont mis en évidence la présence de grosses particules (ou agglomérats de particules) difficiles à éliminer compte tenu de la nature des particules, ainsi que l'apparition de mousse.

Concernant l'enduction à lame, l'extrait sec du bain devra se situer entre 45 et 50 %. En utilisant le filmographe avec une ouverture de 310 μm , le dépôt de 40 g/m^2 est respecté et les particules déposées sont intactes après enduction.

Concernant le procédé sérigraphique, un dépôt de 31 g/m^2 est obtenu en un seul passage avec un bain à 55 % d'extrait sec contenant 1,5 parts de CMC (épaississant). Les particules déposées sont intactes après enduction. Une légère perte d'adhésion est observée avec l'ajout de CMC. Ainsi, pour optimiser la formulation, un bain à 60 - 65 % d'extrait sec devra être formulé, pour permettre de diminuer la quantité de CMC ajoutée. Il faudra également adapter l'ouverture de maille de l'écran à la taille des particules et prévoir une augmentation de l'épaisseur de l'émulsion, afin de déposer 40 g/m^2 en un seul passage.

Enfin, l'étiquette fabriquée par enduction au filmographe a été caractérisée. Sa résistance à la compression a été mesurée sur presse, à 1 mm/min. Les premières particules contenant l'adhésif se rompent autour de 1 MPa, alors que les dernières cèdent après application de 5 MPa. Enfin, l'adhésion de l'étiquette 'écologique' a été mesurée. Après calandrage à 1 MPa, l'énergie d'adhésion est intéressante, autour de 4 J/g sec environ. Cette valeur d'adhésion confirme le début de rupture des particules à 1 MPa, mis en évidence lors des essais de compression. Avec une pression 4 fois plus importante, l'adhésion augmente de 25 % et l'intégralité des capsules est rompue après calandrage à 4 MPa. Ainsi, une pression d'application minimum de 1 MPa semble nécessaire pour coller l'étiquette 'écologique', alors qu'une pression de 4 à 5 MPa est nécessaire pour garantir la rupture de l'intégralité des particules composant l'étiquette 'écologique'.

6.6. Références

- 24 Hentzschel P., 2000, Polyvinyl alcohol, Pigment coating and surface sizing of paper. Paper making science and technology, vol. 11, Lehtinen E., Ed., Helsinki: Finnish Paper Engineers Association and TAPPI, p. 277-287
- 25 Bruun S.E., 2000, Starch, Pigment coating and surface sizing of paper. Paper making science and technology, vol. 11, Lehtinen E., Ed., Helsinki: Finnish Paper Engineers Association and TAPPI, p. 241-246
- 26 Gavory C., 2012, Microencapsulation d'un adhésif sensible à la pression par des procédés d'atomisation, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon1
- 27 Di L., 2000, Latex, Pigment coating and surface sizing of paper. Paper making science and technology, vol. 11, Lehtinen E., Ed., Helsinki: Finnish Paper Engineers Association and TAPPI, p. 197-218
- 28 Hoornstra J., Weeber A.W., de Moor H.H.C., Sinke W.C., 1997, The importance of paste rheology in improving fine line. thick film screen printing of front side metallization, 14th European photovoltaic solar energy conference and exhibition, Barcelona, p. 1-4

Résultats et Discussions - Chapitre 7

Préparation au transfert industriel

7. Préparation au transfert industriel	209
7.1. Rappel du choix des procédés industriels.....	209
7.2. Contraintes de fabrication des étiquettes autoadhésives	210
7.2.1. Pression exercée lors de l'enroulage	210
7.2.2. Pression exercée lors de l'impression	211
7.2.3. Profil de pression.....	216
7.2.4. Séchage de l'étiquette 'écologique'	217
7.2.5. Compatibilité avec l'étiquette 'écologique'	218
7.3. Pression d'application des étiquettes autoadhésives	220
7.3.1. Pression « manuelle ».....	220
7.3.2. Pression « industrielle »	221
7.3.3. Compatibilité avec l'étiquette 'écologique'	223
7.4. Potentiel d'adhésion et applications industrielles	223
7.4.1. Applications industrielles potentielles.....	223
7.4.2. Comparaison en terme d'adhésion	224
7.4.3. Sélection de l'application	226
7.5. Références	227

Index des figures

Figure 135 : Variation de la pression exercée lors de l'impression avec l'épaisseur du support, pour 3 clichés	211
Figure 136 : Représentation schématique de la zone de pincement entre 2 rouleaux [35]....	212
Figure 137 : Courbes en compression (a) des 3 clichés et (b) de la mousse ainsi que des complexes.....	213
Figure 138 : Empreinte Prescale obtenue après une mesure de pression au cours de l'impression	214
Figure 139 : Variation de la largeur de nip avec l'épaisseur du support, pour 3 clichés	214
Figure 140 : Profil de pression exercé au cours de l'impression en statique, pour les 3 clichés	216
Figure 141 : Profil de pression exercé au cours de l'impression en statique, obtenu avec les empreintes et la théorie de Hertz, pour les clichés 1 et 2	217
Figure 142 : Photographie au MEB du séchage des particules produites par spray-cooling par (a) AP (2 min à 55 °C) et (b) IR (5 s à 220 °C).....	218
Figure 143 : Photographie au MEB des enductions de microcapsules par spray-cooling après passage dans une nip d'impression flexographique (F1) à (a) 0,29 MPa et (b) 1,28 MPa	219
Figure 144 : Etiquette à coller et empreintes obtenues après application manuelle.....	221
Figure 145 : Force de pelage de 3 étiquettes, en fonction de la pression d'application.....	222
Figure 146 : Force de pelage de différents produits autoadhésifs industriels et de l'étiquette 'écologique'	224

Index des tableaux

Tableau 35 : Pression théorique exercée lors de l'impression, calculée grâce à la théorie de Hertz, pour les 3 clichés	215
Tableau 36 : Pression exercée lors de l'impression sur des enductions de microcapsules par spray-cooling, sur l'appareil F1	219
Tableau 37 : Caractérisation de produits permettant des applications industrielles potentielles	223

Index des équations

Équation 4 : Relation pression et rayon d'enroulage [31].....	210
Équation 5 : Formule de Hertz – Pression [34]	212
Équation 6 : Formule de Hertz – Largeur de nip [34]	212
Équation 7 : Formule de Hertz – Profil de pression [34]	216

7. Préparation au transfert industriel

7.1. **Rappel du choix des procédés industriels**

Le procédé d'encapsulation sélectionné pour les essais industriels est le spray-cooling. Comme détaillé précédemment, l'adhésion des particules obtenues par ce procédé est bien supérieure, comparée à celle des autres techniques de microencapsulation. De plus, c'est un procédé robuste et facilement industrialisable. Le coût de production est faible [29 ; 30].

Pour enduire les particules produites par spray-cooling, 2 procédés d'enduction ont été sélectionnés :

- Enduction à lame d'air : c'est un procédé classiquement utilisé pour enduire des microcapsules, pour des applications telles que le papier anti-dérapant ou encore le papier autocopiant. Cette technique de dosage présente l'avantage d'exercer un cisaillement moins important au moment du dépôt qu'avec les procédés à lame ou à crayon.
- Enduction par procédé sérigraphique : ce procédé peut permettre de fabriquer les étiquettes 'écologiques' sur une seule machine, une presse d'impression flexographique. Au regard des dimensions de l'anilox (chapitre 5), il semble difficile de déposer correctement les particules obtenues par spray-cooling en utilisant le procédé flexographique. Cependant, il est possible d'insérer un groupe d'impression sérigraphique rotative dans une presse d'impression flexographique. On pourra alors imprimer le recto des étiquettes en flexographie puis retourner la bande de papier pour déposer des microcapsules d'adhésif au verso par procédé sérigraphique avant de procéder à la découpe de ces dernières. Selon la configuration de la machine, il est aussi possible d'envisager une étape d'enduction des capsules suivie des étapes d'impression même si la première solution envisagée semble préférable pour conserver l'intégrité des capsules.

Concernant l'application finale sélectionnée, à savoir l'étiquette autoadhésive, il faut déterminer 3 paramètres essentiels pour vérifier la compatibilité de l'étiquette 'écologique' avec l'application visée :

- Pressions exercées lors de la fabrication d'une étiquette autoadhésive (à l'impression et à l'enroulage).
- Pressions d'application pour créer l'adhésion (« manuelle » et « industrielle »).
- Adhésion des étiquettes.

Il faudra s'assurer que les particules produites par spray-cooling résistent aux procédés de fabrication classiques des étiquettes et possèdent une adhésion équivalente pour une pression d'application standard. Si ces conditions ne sont pas remplies, il faudra alors trouver une alternative (procédé d'enduction avec moins de pression, autres applications...).

7.2. Contraintes de fabrication des étiquettes autoadhésives

Les essais sont réalisés sur la rotative d'impression flexographique Flexiane. Le papier choisi est un papier couché double face de 100 µm d'épaisseur. La tension de bande est fixée à 980 N/m (force exercée de 30 kg sur une bande de papier de 30 cm de laize).

7.2.1. Pression exercée lors de l'enroulage

Sur ce type de machine, la bande de papier est déroulée pour subir les opérations d'impression et d'enduction pour ensuite être rembobiner de nouveau afin d'obtenir une bobine finale d'étiquettes 'écologiques'. Durant cette dernière étape, la bande de papier subit une pression normale à sa surface. Ainsi il est important d'estimer la valeur de cette pression afin de ne pas dégrader les microcapsules au cours de cette étape. Celle-ci est liée à la tension de bande du support d'enduction et au rayon de la bobine (Équation 4).

$$P = T / R$$

Équation 4 : Relation pression et rayon d'enroulage [31]

Avec P la pression d'enroulage (N/m²), T la tension de bande (N/m) et enfin R le rayon de la bobine (m). Le rayon du mandrin d'enroulage de la bobine est mesuré à 5 cm. Les mesures théoriques et pratiques de pression exercée lors de l'enroulage seront effectuées après enroulage de 1 cm (de rayon) du papier autour du mandrin.

- **Mesure expérimentale de la pression exercée au cours de l'enroulage**

La pression « continue » d'enroulage subie par les films Prescale est en moyenne de 0,18 MPa, et peut atteindre par endroit 0,25 MPa. Cette mesure est surestimée, car le temps nécessaire à la mesure de la pression « continue » est de 2 minutes, alors que le temps réel d'application de la pression s'élève ici à 10 minutes (le temps d'enrouler puis de dérouler la bobine pour récupérer les films). La pression est alors corrigée en déterminant l'influence du temps d'application de la pression sur la valeur mesurée. Le Flexiproof est pour cela utilisé. La pression entre le cylindre de contre pression et le cylindre porte cliché, sur lequel est fixé le cliché n°3 (de dureté 70 °Sh), est appliquée sur 1 film sensible à la pression et maintenue pendant 2 puis 10 minutes. L'expérience est renouvelée 2 fois. La pression est mesurée à 0,14 MPa pour un temps de 2 minutes, et 0,23 MPa pour 10 minutes. Le rapport entre ces 2 temps d'application est de 0,6. Ainsi la pression exercée au cours de l'enroulage, ramenée à un temps d'application de 2 minutes, s'élève à environ 0,11 MPa.

- **Calcul théorique de la pression exercée au cours de l'enroulage**

Avec une tension de bande de 981 N/m et un rayon de 0,06 m (soit 6 cm), on obtient une pression d'enroulage « initiale » d'environ 16350 N/m² soit 0,016 MPa. Cette pression, relativement faible, correspond à une pression instantanée subie par le papier au moment où il s'enroule, et ne prend pas en compte le temps d'enroulage de la bobine. Cette mesure théorique, environ 7 fois plus faible que la mesure pratique, semble moins fiable (la valeur de tension de bande utilisée dans le calcul est fixée en entrée de la rotative, alors que l'enroulage s'effectue en fin de machine). La mesure pratique, corrigée à 0,11 MPa, servira donc de référence à l'enroulage.

7.2.2. Pression exercée lors de l'impression

- **Mesure expérimentale de la pression exercée au cours de l'impression**

Les essais d'impression ont été réalisés avec un papier de 100 µm, pour les 3 clichés sélectionnés. Le film permettant d'estimer la pression possède une épaisseur de 180 µm. La mesure de la pression exercée au cours de l'impression, en statique, est réalisée avec différentes épaisseurs de support (film inclus), pour étudier l'influence de l'épaisseur du support d'impression sur la pression et estimer ainsi la pression pour le papier de 100 µm :

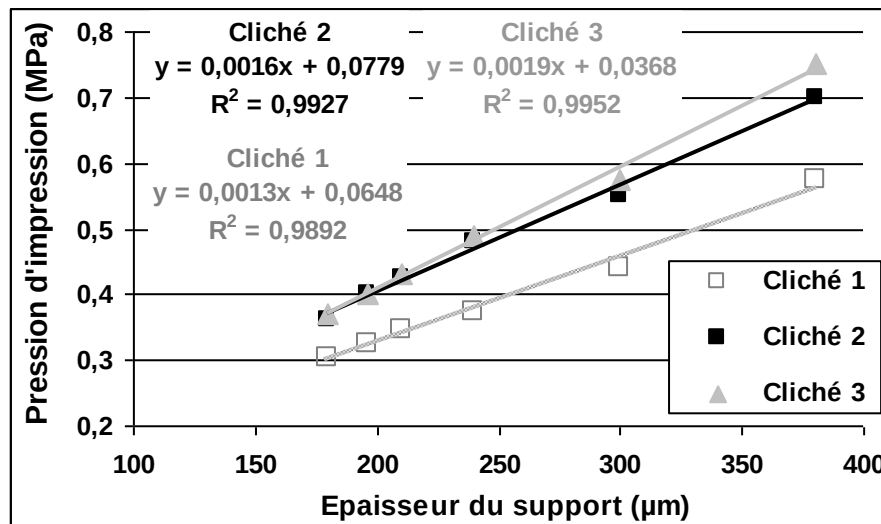


Figure 135 : Variation de la pression exercée lors de l'impression avec l'épaisseur du support, pour 3 clichés

La Figure 135 montre que la variation de pression est linéaire, dans la gamme d'épaisseur considérée, pour les 3 clichés, avec des coefficients de détermination R^2 très proches de 1. Cette variation linéaire nous permet de déterminer par extrapolation la pression subie par un papier de 100 µm d'épaisseur. Ainsi, ces pressions seront de l'ordre de 0,20, 0,24 et 0,23 MPa respectivement pour les clichés 1, 2 et 3. Ces pressions sont plus faibles que

certaines valeurs issues de la littérature [32 ; 33]. Ces valeurs sont en revanche un peu plus élevées que les pressions mesurées sur l'appareil de laboratoire, le Flexiproof, autour de 0,14 MPa. Les clichés 2 et 3, avec des duretés similaires (69 et 70 °Sh respectivement) donnent des pressions équivalentes, alors que le cliché 1, avec une dureté plus faible de 62 °Sh, implique une pression d'impression plus faible, à 0,20 MPa. Ainsi, les valeurs de dureté des clichés semblent cohérentes avec les valeurs de pression mesurées.

- **Calcul théorique de la pression exercée au cours de l'impression**

Pour confirmer la mesure de pression, un calcul théorique a été mené en utilisant la formule de Hertz. Cette formule est utilisée pour étudier la mécanique de rouleaux en contact, notamment lors du calandrage. Le mécanisme du calandrage est similaire à celui de l'impression flexographique avec cependant des pressions d'application bien supérieures. En effet, dans ces 2 procédés, le papier se retrouve dans une zone de pincement (nip, représentée sur la Figure 136), entre 2 rouleaux, le premier avec un revêtement 'dur' et le deuxième avec un revêtement 'souple'. Dans le cas de l'impression flexographique, le cliché joue le rôle du revêtement souple et le cylindre de contre pression est considéré comme le rouleau 'dur'.

$$P_{\max} = \frac{2C}{a * \pi}$$

Équation 5 : Formule de Hertz – Pression [34]

$P_{\max}$ est la pression maximale dans la zone de pincement (en N/m²). $2a$ est la largeur de la zone de pincement considérée. C représente la charge linéique du rouleau d'impression (en N/m). C peut être estimée en utilisant la formule suivante, déterminant la largeur de nip :

$$2a = 2\sqrt{\frac{4C}{\pi} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)}$$

Équation 6 : Formule de Hertz – Largeur de nip [34]

R est le rayon respectivement des cylindres d'impression et de contre pression (en m). E et ν sont respectivement le module d'Young (en Pa) et le coefficient de Poisson des rouleaux, pour les systèmes considérés cylindre porte cliché/cliché et cylindre de contre pression. Ces grandeurs sont illustrées sur la Figure 136 :

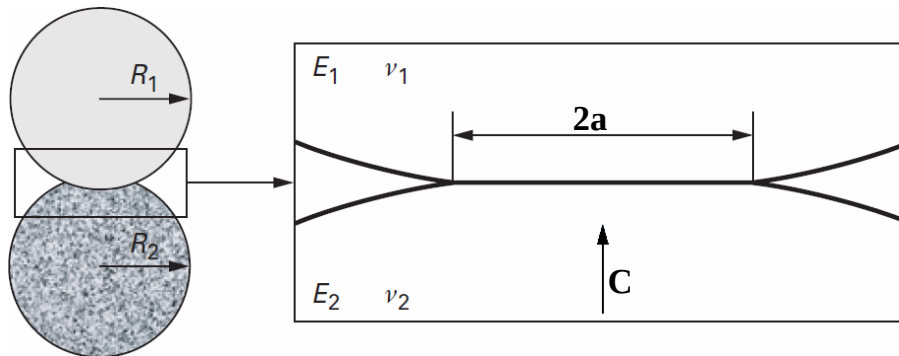


Figure 136 : Représentation schématique de la zone de pincement entre 2 rouleaux [35]

La détermination du module équivalent de l'ensemble cylindre porte cliché/cliché nécessite la connaissance des modules élémentaires, à savoir le module d'élasticité en compression du cliché et celui de la mousse adhésive double face permettant la fixation du cliché sur le cylindre (le module du cylindre porte cliché étant considéré comme infiniment grand). Ainsi, ils ont été comprimés sur une presse (GABO), à 1 mm/min, pour obtenir les valeurs de contraintes en fonction de la déformation. Les modules ont été déterminés au début de ces courbes, comme la valeur de la pente pour des déformations comprises entre 3 et 10 % (les 3 premiers pourcents ne sont pas considérés afin de ne pas prendre en compte le contact initial entre les mors en compression et les échantillons qui n'est pas parfait). Le complexe cliché/mousse a aussi été caractérisé, comme le montre la Figure 137 :

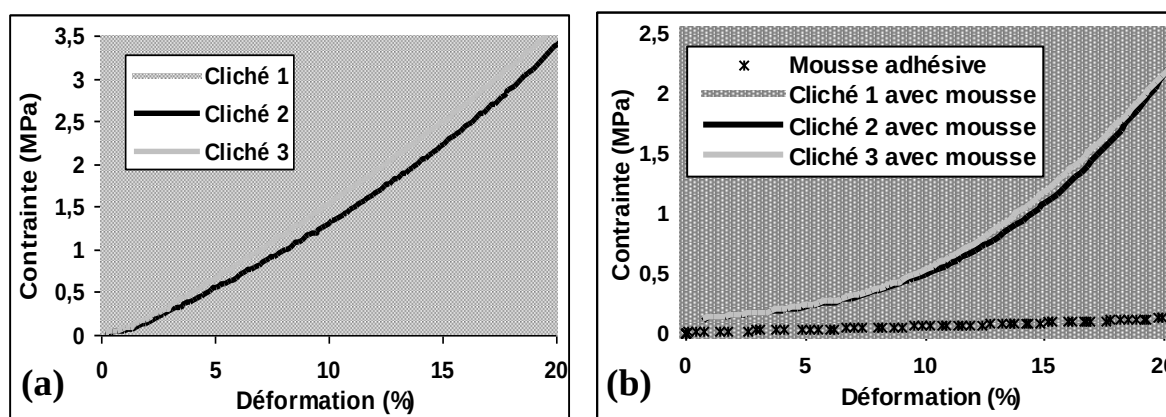


Figure 137 : Courbes en compression (a) des 3 clichés et (b) de la mousse ainsi que des complexes

Les modules ont été déterminés à 12,6, 14,8 et 17,0 MPa respectivement pour les clichés 1, 2 et 3 (Figure 137 (a)). Le module d'Young de la mousse est d'environ 0,51 MPa. Cette valeur est très faible en comparaison de celles des clichés, car la mousse est un matériau très compressible. La compression des complexes, cliché collé sur la mousse, a permis d'estimer les modules à 4,4, 4,9 et 5,1 MPa respectivement pour les clichés 1, 2 et 3 (Figure 137 (b)). Comme la dureté des clichés est relativement proche, les modules des assemblages sont relativement proches, surtout pour les clichés 2 et 3. Le module d'un assemblage est environ 3 fois plus faible que le module du cliché, mais 10 fois plus important que celui de la mousse. On montre ainsi l'influence relative du comportement des 2 matériaux assemblés pendant la compression. Les valeurs des modules obtenus peuvent être discutées, considérant la vitesse de compression verticale choisie de 1 mm/min (Les vitesses d'impression flexographique, tangentielle, peuvent monter jusqu'à 300 m/min).

Le coefficient de poisson a été fixé à 0,43 pour les clichés et 0,45 pour la mousse [36]. Concernant le cylindre de contre pression, en acier, le module d'Young a été fixé à 200 GPa, et le coefficient de poisson à 0,3 [35]. Enfin, les valeurs des rayons du cylindre de contre pression et du cylindre porte cliché (composé du cylindre, de la mousse et du cliché) sont respectivement de 0,049 m et 0,059 m. Ces valeurs sont essentielles dans le calcul de la pression théorique exercée lors de l'impression, grâce à la théorie de Hertz.

Pour évaluer la pression maximale exercée au cours de l'impression entre le cylindre porte cliché et le cylindre de contre pression (Équation 5), la charge linéique a été déterminée en utilisant l'Équation 6. Cette équation nécessite la mesure de la largeur de la zone de pincement. Cette largeur a été mesurée expérimentalement sur les films Prescale, après application d'une pression statique, comme illustré sur la Figure 138 :

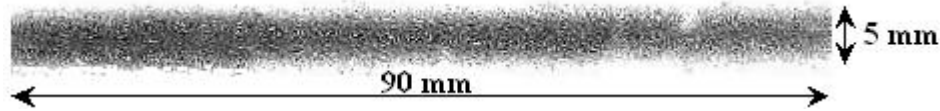


Figure 138 : Empreinte Prescale obtenue après une mesure de pression au cours de l'impression

Afin d'estimer la largeur de nip pour le papier de 100 μm d'épaisseur, il est là aussi nécessaire d'étudier l'influence de l'épaisseur du support d'impression, sur la largeur de la zone de pincement :

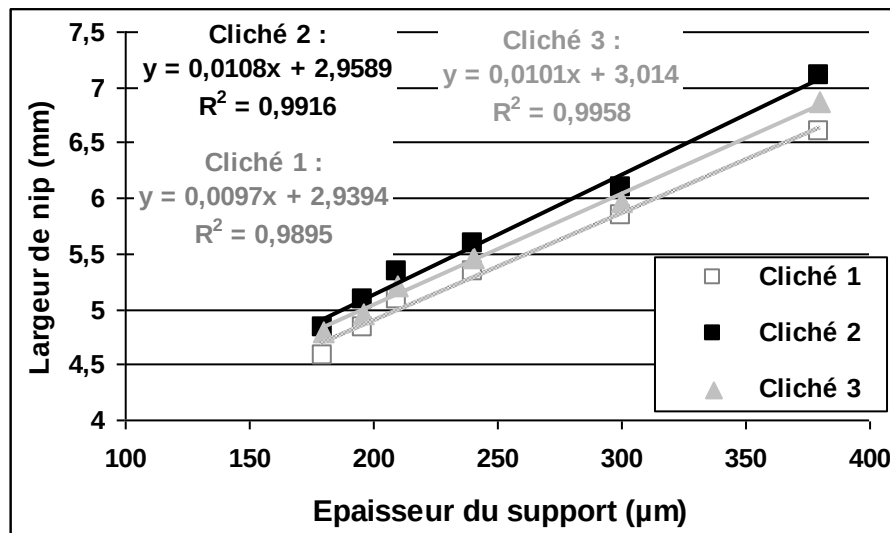


Figure 139 : Variation de la largeur de nip avec l'épaisseur du support, pour 3 clichés

La Figure 139 montre que la variation de largeur de nip est linéaire dans la gamme d'épaisseur considérée, pour nos 3 clichés, avec des coefficients de détermination R^2 très proches de 1. Cette variation linéaire permet de déterminer par extrapolation la largeur de nip pour un papier de 100 μm d'épaisseur. Ainsi, les valeurs obtenues sont très proches, à 3,9, 4,0 et 4,0 mm respectivement pour les clichés 1, 2 et 3. En effet, cette valeur dépend fortement de la géométrie des rouleaux, identique pour les 3 clichés et de la pression exercée, qui est relativement proche pour les 3 clichés (Figure 135).

Les largeurs de nip mesurées sont reportées dans le Tableau 35. A l'aide des valeurs de modules des complexes 'mousse adhésive/cliché', des coefficients de poisson et des rayons des rouleaux, les calculs de la charge linéique puis de la pression maximale théorique exercée lors de l'impression sont effectués :

Appareil	Mesures				Formule de Hertz	
	Cliché	°Sh	Module (MPa) 'mousse/cliché'	Largeur de Nip 2a (mm)	Charge linéique C (N/m)	P max (MPa)
Flexiane	1	62	4,4 ($\pm 0,3$)	3,9	605 (± 41)	0,20 ($\pm 0,015$)
	2	69	4,9 ($\pm 0,1$)	4,0	709 (± 15)	0,23 ($\pm 0,005$)
	3	70	5,1 ($\pm 0,1$)	4,0	738 (± 15)	0,24 ($\pm 0,005$)

Tableau 35 : Pression théorique exercée lors de l'impression, calculée grâce à la théorie de Hertz, pour les 3 clichés

Le Tableau 35 présente des résultats cohérents entre la pression calculée et les caractéristiques des clichés utilisés. En effet, P max est la plus importante (0,24 MPa) pour le cliché 3, de dureté et de module d'élasticité (complexe mousse/cliché) les plus élevés. Elle est très légèrement plus faible (0,23 MPa) pour le cliché 2, avec une même largeur de nip mais un module de l'assemblage du cliché 2 très légèrement plus faible. Enfin, le cliché 1, le plus compressible, implique une pression maximale théorique plus faible, autour de 0,20 MPa. Les pressions calculées grâce à la théorie de Hertz, sont très proches de celles évaluées expérimentalement. En effet, elles sont respectivement de 0,20, 0,23, 0,24 MPa pour les 3 clichés, alors que les mesures pratiques indiquent des valeurs respectives de 0,20, 0,24 et 0,23 MPa, correspondant à un coefficient de variation maximum inférieur à 5 %. La théorie de Hertz semble donc bien adaptée pour l'estimation de pression statique exercée au cours de l'impression flexographique. L'inconvénient majeur de la formule de Hertz réside cependant dans le fait qu'elle ne tient pas compte de l'épaisseur et de la nature du support d'impression. Dans le cadre de cette étude, les grandeurs ont toutes été considérées pour une valeur constante de l'épaisseur du support d'impression (100 μm).

Enfin il est nécessaire de préciser que toutes les mesures et/ou calculs effectués correspondent à des pressions statiques (rouleaux immobiles) exercées dans la zone de pincement, créées par le contact entre le cylindre porte cliché et le cylindre de contre pression. Contrairement aux essais d'impression qui sont dynamiques, ces pressions estimées ne tiennent donc pas compte d'un cisaillement éventuel. Notons cependant que ces groupes d'impression sont dimensionnés de façon à minimiser le cisaillement entre les rouleaux (ligne d'arbre régulée et dimension des rouleaux prédéfinie pour une épaisseur de cliché de 1,7 mm et de mousse adhésive de 0,5 mm). Ainsi le cisaillement et les effets de glissement peuvent être négligés, ce qui permet de considérer les valeurs de pression statiques estimées proches des pressions exercées dans la zone de pincement lors de l'impression. La pression maximale d'impression se situe donc autour de 0,24 MPa, alors qu'à l'enroulage, la pression est de 0,11 MPa. Ainsi, l'étape la plus contraignante dans la fabrication de l'étiquette 'écologique' est l'impression, étape qui pourra cependant se dérouler avant l'enduction des particules contenant l'adhésif.

7.2.3. Profil de pression

En complément des mesures de pression, des profils de pression exercée au cours de l'impression sont déterminées. Le film obtenu après application de la pression durant l'impression (film Prescale seul dans la nip, illustré sur la Figure 138) est analysé avec ImageJ pour obtenir un profil de pression, pour chacun des 3 clichés (précision de 20 points par mm de largeur de nip). La largeur de nip et la pression maximale sont ramenées à celles extrapolées pour le papier de 100 µm (respectivement sur la Figure 139 et la Figure 135) :

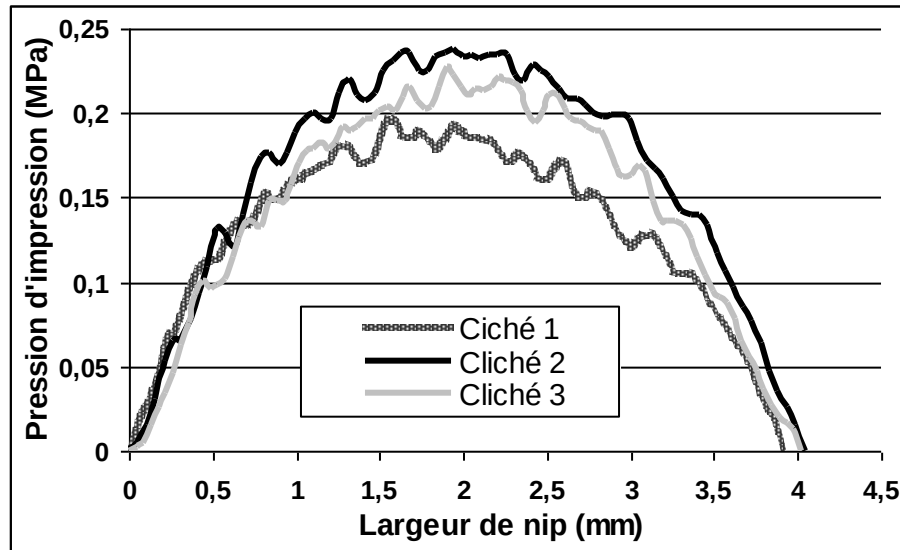


Figure 140 : Profil de pression exercé au cours de l'impression en statique, pour les 3 clichés

Les profils obtenus, illustrés sur la Figure 140, sont assez symétriques dans la zone de pincement. En effet, la pression maximale est quasiment atteinte au milieu des 4 mm de largeur de la nip, à savoir à 1,6 mm, 2,0 mm et 1,9 mm, respectivement pour les clichés 1, 2 et 3. Des fluctuations sont observées sur les 3 courbes. Elles sont principalement dues à une certaine non uniformité du film Prescale, ainsi qu'à la qualité de l'état de surface du cylindre de contre pression. Les profils des clichés 1 et 2 sont relativement semblables, alors que celui du cliché 1 est un peu plus faible, en accord avec les valeurs de pression mesurées précédemment.

Un profil théorique de pression est aussi déterminé en utilisant la théorie de Hertz, avec la formule suivante :

$$P(X) = \frac{4C}{\pi * 2a} \sqrt{1 - \left(\frac{4X^2}{2a^2}\right)}$$

Équation 7 : Formule de Hertz – Profil de pression [34]

Avec $P(X)$, la pression au point X de la largeur de nip. $2a$ est la largeur nip. C représente la charge linéique du rouleau d'impression (en N/m).

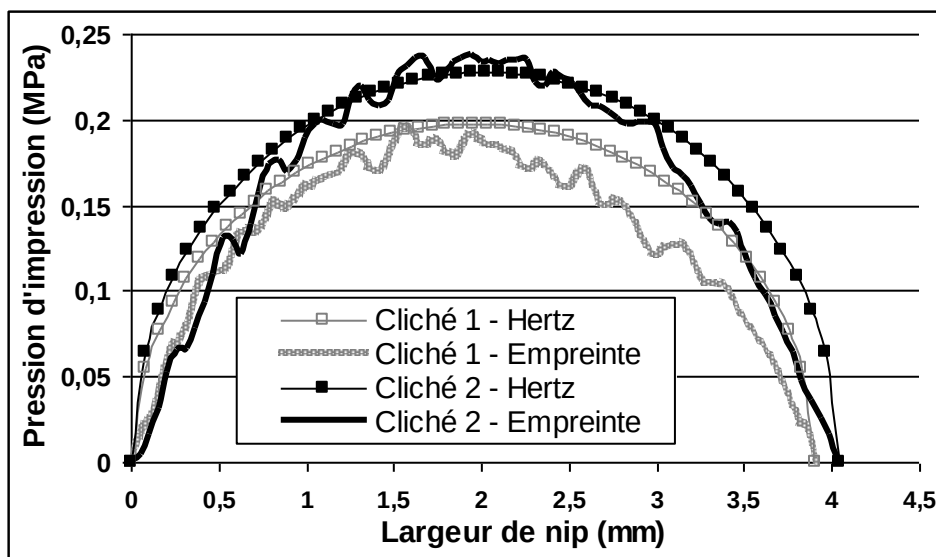


Figure 141 : Profil de pression exercé au cours de l'impression en statique, obtenu avec les empreintes et la théorie de Hertz, pour les clichés 1 et 2

Les profils de pression obtenus à l'aide de la théorie de Hertz (Équation 7) décrivent une forme circulaire, parfaitement symétrique par rapport au centre de la nip. Ces profils sont assez proches de ceux déterminés expérimentalement, à l'exception des fluctuations absentes sur le modèle mathématique. La Figure 141 met en évidence la similitude de la pression maximale obtenue entre la mesure pratique (0,20 et 0,24 MPa pour les clichés 1 et 2) et le calcul théorique (0,20 et 0,23 MPa pour les clichés 1 et 2).

7.2.4. Séchage de l'étiquette 'écologique'

3 systèmes de séchage sont disponibles pour les essais industriels:

- Ultraviolet (UV) : disponible sur la rotative d'impression flexographique.
- Infrarouge (IR) : disponible pour l'enduction à lame d'air.
- Air pulsé (AP) : disponible sur la rotative d'impression flexographique et sur la coucheuse à la lame d'air.

La formulation du bain d'enduction n'incluant aucun élément photoréticulable à l'UV, cette technique n'est donc pas retenue. La température de fusion des particules produites par spray-cooling a été déterminée par DSC à 60 °C [37]. La température de surface du sécheur IR industriel (GEREX) est de 300 °C et celle du laboratoire (Endupap) se situe autour de 220 °C [38]. Ainsi lors du séchage de la couche de particules à de telles températures, l'huile fond, comme le confirme la présence d'un film de carapace en surface, illustrée sur la Figure 142 (b). Ainsi, il n'est pas possible d'utiliser une telle technologie, trop « agressive », pour sécher le bain d'enduction.

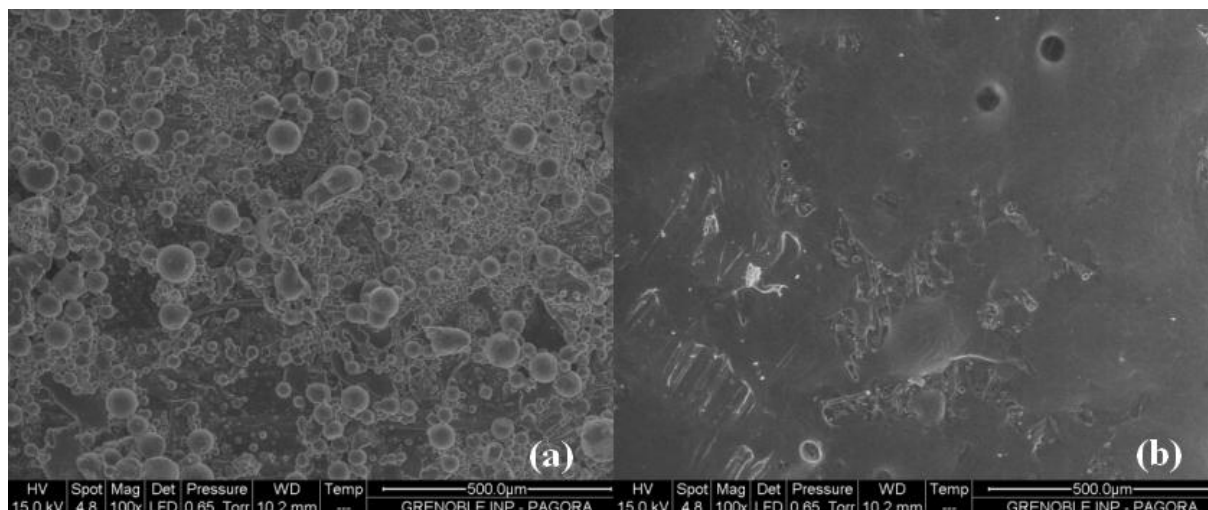


Figure 142 : Photographie au MEB du séchage des particules produites par spray-cooling par (a) AP (2 min à 55 °C) et (b) IR (5 s à 220 °C)

L'air pulsé semble donc la technique de séchage la plus adaptée. Elle est de plus disponible sur les 2 systèmes de couchage. Cependant, il ne faut pas dépasser 55 °C pour ne pas risquer de faire fondre la carapace. En effet, après 2 minutes dans une étuve fortement ventilée à 55 °C, l'intégrité des particules enduites est encore préservée, comme le montre la Figure 142 (a). Cette température étant relativement faible pour sécher un bain d'enduction contenant 50 à 55 % d'eau, il faut pulser au maximum l'air pour favoriser l'évaporation d'eau. Enfin, une réduction significative de la vitesse de la machine (classiquement entre 80 et 300 m/min) doit être envisagée pour augmenter le temps de séchage et assurer la fabrication d'un produit sec en sortie de machine. L'appareil de couchage industriel (GEREX) dispose de 9 mètres de tunnel de sécheur à air pulsé. Le temps de séchage (à l'étuve ventilée) d'un dépôt de 40 g/m² sec d'un bain d'enduction à 45 % d'extrait sec, est estimé à environ 1 minute et 30 secondes. Ainsi, ce temps de séchage, rapporté aux 9 mètres de tunnel, implique une vitesse de séchage d'environ 6 m/min. Cette estimation de vitesse, très faible, n'est à priori pas valable à l'échelle industrielle, car le dimensionnement des sécheurs à air pulsé est totalement différent de l'étuve utilisée pour ces essais en laboratoire. Ce calcul illustre cependant la réduction de vitesse à prévoir, compte tenu de la quantité d'eau apportée par le bain d'enduction combinée avec la faible température de séchage des capsules produites par spray-cooling.

7.2.5. Compatibilité avec l'étiquette 'écologique'

La pression maximale exercée lors de l'impression et de l'enroulage a été déterminée autour de 0,24 MPa. Cette pression est nettement plus faible que la pression de début de rupture de la couche de particules composant l'étiquette 'écologique', déterminée dans le chapitre précédent autour de 1 MPa. Il ne semble donc pas y avoir de problème pour imprimer et enrouler un papier enduit de microparticules, sur une rotative d'impression flexographique.

Afin de valider définitivement la résistance de la couche de particules contenant l'adhésif au cours de l'impression, une presse d'impression flexographique de laboratoire (F1, de chez IGT Testing Systems) est utilisée. Cet appareil permet de sélectionner la force d'impression, exercée entre le cliché, collé sur le cylindre porte cliché et le rouleau de contre-pression. La pression correspondante peut alors être estimée, en mesurant la largeur de la nip avec un film sensible à la pression, la longueur de contact étant la largeur du cliché, mesurée à 4,9 cm. On utilise le cliché 3, qui possède la dureté la plus élevée (70 °Sh). Une fois la pression d'impression réglée, on introduit dans la nip d'impression une étiquette 'écologique', de 4,9 cm de large et d'au moins 8 cm de long. La vitesse d'impression, fixée à 30 m/min, correspond à une vitesse d'impression par procédé sérigraphique. On vérifie ensuite au MEB l'intégrité des microcapsules en sortie de nip (Figure 143).

Pour ces essais, une étiquette 'écologique' fabriquée à partir de particules produites en laboratoire (contenant 40 % d'adhésif, avec une taille moyenne d'environ 50 µm) a été utilisée. La force d'impression indiquée sur l'appareil, ainsi que la pression correspondante sont reportées dans le Tableau 36 :

Référence	Force d'impression (N)	Largeur de nip (cm)	Pression d'impression (MPa)	Etat de surface de l'enduction (d'après MEB)
Etiquette 'écologique'	70	0,5	0,29	Intact
	100	0,55	0,37	Intact
	500	0,8	1,28	Rupture partielle

Tableau 36 : Pression exercée lors de l'impression sur des enductions de microcapsules par spray-cooling, sur l'appareil F1

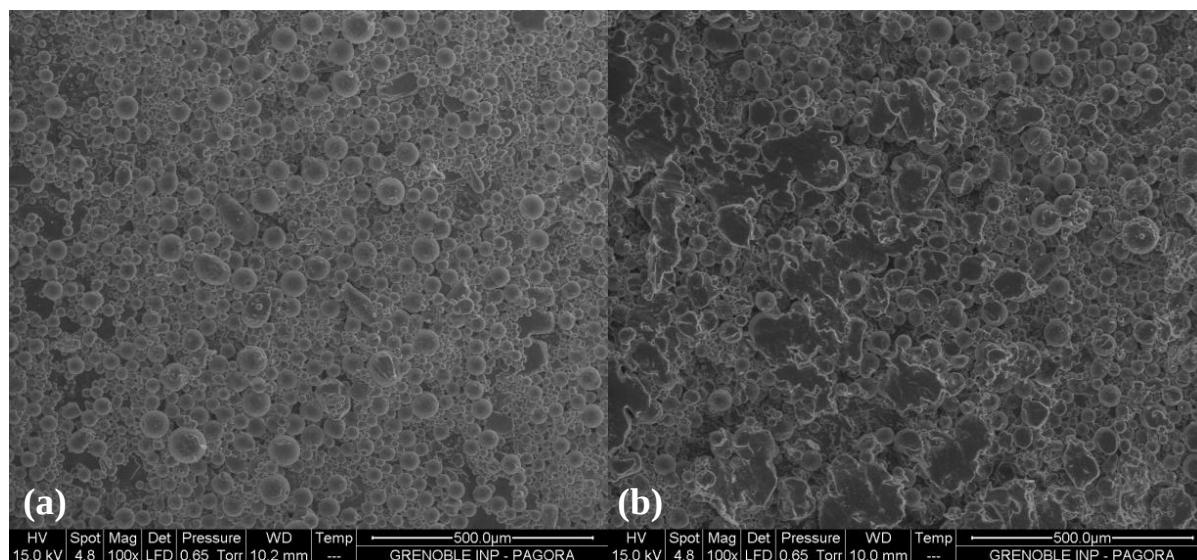


Figure 143 : Photographie au MEB des enductions de microcapsules par spray-cooling après passage dans une nip d'impression flexographique (F1) à (a) 0,29 MPa et (b) 1,28 MPa

Ces 3 expériences mettent en exergue qu'il est possible d'utiliser une presse industrielle flexographique pour imprimer l'étiquette 'écologique' (pressions maximales

estimées, en statique, à environ 0,2 MPa). En effet, la Figure 143 (a) montre que l'enduction est intacte en tout point, après passage dans la nip d'impression de l'appareil F1 à la pression moyenne de 0,29 MPa. Le même constat s'applique pour les essais réalisés à 0,37 MPa. Il est nécessaire d'augmenter de façon significative la pression, à hauteur de 1,28 MPa, pour observer (Figure 143 (b)) que certaines particules sont écrasées en surface. Cette pression correspond à une pression de début de rupture de la couche de particules, déterminée dans le chapitre précédent. Cette pression élevée étant supérieure aux standards utilisés par ce procédé d'impression, les particules ne devraient donc pas être dégradées lors des essais industriels.

L'impression d'étiquettes autoadhésives 'écologiques', comportant des particules contenant l'adhésif au verso, semble donc réalisable sur une presse flexographique, les pressions appliquées étant bien inférieures aux pressions de rupture de ces dernières. Le séchage sera quant à lui effectué par air pulsé, à environ 55 °C. La seule contrainte réside donc dans la découpe des étiquettes qui engendrera forcément une rupture des particules sur les zones concernées et donc une 'pollution' résiduelle d'adhésif des étiquettes ainsi que des outils de découpe. Pour pallier à cet inconvénient, une dépose sélective du bain d'enduction sera effectuée afin de ne rien déposer sur les contours des futures étiquettes destinés à être découpés. De plus, lors de la fabrication classique d'étiquettes autoadhésives utilisant un dorsal siliconé, ce dernier, hormis son rôle protecteur de l'adhésif, sert aussi de support lors de l'enroulage en bobine des étiquettes découpées. Ainsi, afin d'obtenir des étiquettes sans dorsal siliconé sous forme de bobine, il sera nécessaire de réaliser des pré-découpes autour des étiquettes suffisamment résistantes pour permettre le bobinage sans rupture de la bande.

7.3. Pression d'application des étiquettes autoadhésives

Afin de comparer au mieux l'étiquette autoadhésive classique avec l'étiquette 'écologique', il est nécessaire de déterminer la pression d'application (pression nécessaire pour créer l'adhésion de l'étiquette sur un support) des étiquettes autoadhésives. 2 types de pressions sont étudiés ici :

- La pression « manuelle » : collage de l'étiquette à la main.
- La pression « industrielle » : utilisation d'un rouleau pour coller l'étiquette.

7.3.1. Pression « manuelle »

Pour estimer la pression d'application « manuelle » d'une étiquette, de petites étiquettes (3 cm de long par 2 cm de large, Figure 144) sont collées sur un film sensible à la pression. 30 personnes du laboratoire LGP2 ont collé une étiquette, en appliquant une pression de quelques secondes. Cette dernière est ensuite mesurée sur le film.

Dans un premier temps, la répartition de pression obtenue est observée : la pression appliquée sur l'étiquette n'est pas homogène, comme l'illustre la Figure 144. En effet, lorsqu'une étiquette est collée manuellement, le collage est généralement amorcé en appuyant localement, avec le pouce, puis le reste de l'étiquette est collé en frottant légèrement la surface, par cisaillement. Ainsi seules les zones soumises à la pression d'impact initiale ont pu être mesurées :

- Pression moyenne : 0,1 MPa
- Ecart type : 0,1 MPa



Figure 144 : Etiquette à coller et empreintes obtenues après application manuelle

La valeur de pression mesurée est très faible. L'étiquette autoadhésive étant composée au verso d'une couche d'adhésif sensible à la pression, elle est conçue pour coller dès l'application d'une très faible pression. Il n'est donc pas nécessaire d'appliquer plus de 0,1 MPa pour que ce produit adhère parfaitement au support d'application. Dans le cadre de cette étude, certains essais de collage de l'étiquette n'ont pas pu être mesurés car la pression d'application se situait en dessous de la gamme de pression mesurable avec les films Prescale utilisés (0,05 à 0,5 MPa). En revanche, certaines pressions ont été mesurées autour de 0,3 MPa. Ceci s'est donc traduit par un écart type assez élevé, équivalent à la valeur moyenne de la pression mesurée. Une pression « manuelle » peut donc atteindre 0,3 MPa. En effet, dans le cas du collage d'un produit autoadhésif moins performant, comme pour certains types d'enveloppe, il est nécessaire d'exercer une pression « manuelle » supérieure, pour assurer une bonne adhésion.

7.3.2. Pression « industrielle »

3 types d'étiquettes autoadhésives, fournies par la société AZUR ADHESIFS, sont disponibles pour cette étude :

- Etiquette 1 : il s'agit d'un complexe autoadhésif standard (RAFLATAC), dont l'utilisation finale n'est pas connue.
- Etiquette 2 : étiquette destinée à être collée manuellement sur différents produits d'expédition, avant leur envoi (RAFLATAC).
- Etiquette 3 : étiquette destinée à être collée manuellement sur de la verrerie (SHAMROCK).

Dans un premier temps, ces étiquettes sont découpées sous forme de bandelettes de 2,5 cm de large, en vue d'un essai de pelage. Deux bandelettes de chaque étiquette sont collées sur le plateau métallique de l'appareil de pelage en appliquant des pressions variables, à l'aide d'un passage de rouleaux de masses différentes (60 g, 200 g, 0,5 kg, 1 kg, 2 kg et 3 kg). La pression d'application a été déterminée pour chaque rouleau, en divisant la masse du rouleau par la surface de contact entre le rouleau et l'étiquette (surface mesurée à l'aide d'un film Prescale). La force de pelage est ensuite mesurée en fonction des différentes pressions.

Ce système d'application par rouleau est utilisé industriellement pour coller des étiquettes sur des bouteilles en verre. Cependant, le rouleau applicateur est un matériau très compressible de type mousse ou brosse [39]. Ce type de revêtement laisse supposer une faible pression d'application.

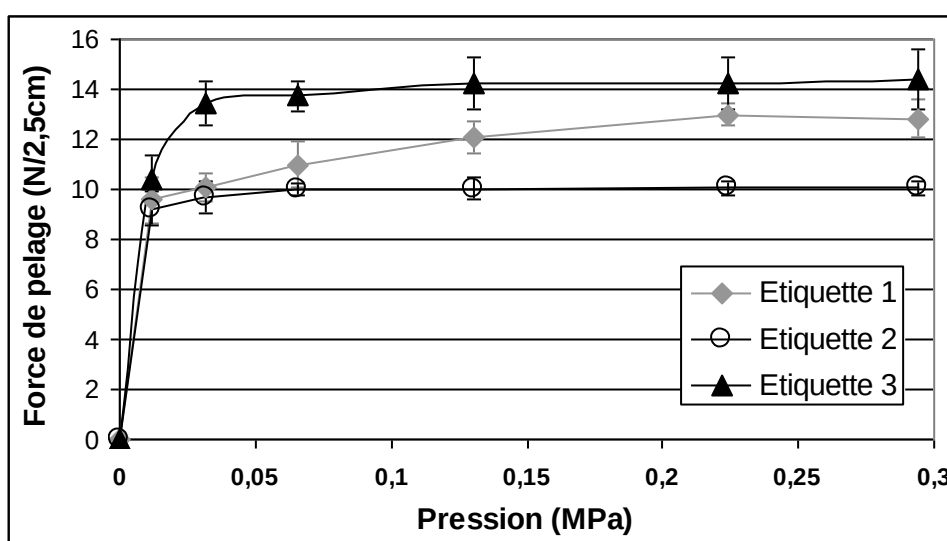


Figure 145 : Force de pelage de 3 étiquettes, en fonction de la pression d'application

On observe sur la Figure 145 que la force de pelage augmente très rapidement avec la pression d'application puis se stabilise, pour les 3 étiquettes. Pour atteindre la force de pelage maximale de l'étiquette, il faut appliquer une pression d'environ 0,20, 0,05 et 0,10 MPa respectivement pour les étiquettes 1, 2 et 3. L'étiquette 3, correspondant à l'application manuelle sur verre, doit coller sur une surface très lisse, avec une pression « manuelle » très faible. Elle possède donc l'adhésion la plus élevée. Au regard des résultats de la Figure 145, on peut estimer que les pressions d'application « industrielles » ne dépasseront pas 0,2 MPa car la valeur maximale d'adhésion des étiquettes est déjà atteinte à ce niveau de pression. Cette valeur est proche de la pression d'application « manuelle » déterminée précédemment, autour de 0,1 MPa.

Cette méthode permet enfin d'estimer rapidement la force de pelage d'étiquettes autoadhésives. Elle est très élevée, entre 10 et 14 N, pour de faibles pressions. Celle de l'étiquette 'écologique' se situe bien en dessous, autour de 4,7 N/2,5 cm, pour une pression d'application nettement plus élevée (4 MPa).

7.3.3. Compatibilité avec l'étiquette 'écologique'

Les pressions d'application des étiquettes autoadhésives, déterminées par 2 méthodes différentes, sont très faibles. Elles se situent globalement entre 0,05 et 0,20 MPa. La pression « manuelle » peut cependant atteindre 0,3 MPa si le produit autoadhésif à coller n'adhère pas suffisamment à plus faible pression. En revanche, la pression d'application de l'étiquette 'écologique' doit être d'au moins 1 MPa, comme indiqué dans le chapitre précédent. Cette pression est 5 à 20 fois plus élevée que les pressions d'application visées. Ainsi, il faudra impérativement trouver un moyen de réduire la pression d'application de ces nouvelles étiquettes, ou alors trouver une autre application industrielle pour les microparticules contenant l'adhésif, à savoir un produit autoadhésif industriel nécessitant une pression d'application plus élevée.

7.4. Potentiel d'adhésion et applications industrielles

Les pressions d'application des étiquettes autoadhésives étant très faibles et leur adhésion très élevée, il faut prévoir d'autres applications industrielles pour le produit que nous souhaitons développer. L'application industrielle visée doit posséder un papier siliconé ainsi qu'une couche d'adhésif sensible à la pression.

7.4.1. Applications industrielles potentielles

Plusieurs alternatives possibles sont identifiées, en plus de l'étiquette autoadhésive. Il s'agit du timbre, de l'enveloppe et du sparadrap. Deux à trois produits par type d'application ont été caractérisés en terme d'épaisseur. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 37 :

Produit industriel	Fournisseur	Epaisseur (µm)			PSA sec (g/m ²)
		Totale	Support + PSA	Dorsal siliconé	
Etiquette 1	RAFLATAC	120	75	45	20 à 30
Etiquette 2	RAFLATAC	118	78	40	
Enveloppe 1	LA COURONNE	225	170	45	10 à 15
Enveloppe 2	LOGOPRIM	158	107	51	
Enveloppe 3	LOGOPRIM	163	121	42	
Timbre 1	LA POSTE	182	96	86	20 à 30
Timbre 2	LA POSTE	183	98	85	
Sparadrap 1	POLIVE	305	265	40	10 à 30
Sparadrap 2	URGO	410	325	85	

Tableau 37 : Caractérisation de produits permettant des applications industrielles potentielles

Le but étant de supprimer le dorsal siliconé et de remplacer la couche d'adhésif par une couche de microcapsules d'adhésif, il est nécessaire que la couche déposée ne soit pas

plus épaisse que l'épaisseur de colle combinée avec celle du papier siliconé. En effet, il est primordial d'élaborer des produits autoadhésifs d'épaisseurs identiques à celles existant sur le marché, afin de favoriser leur substitution sans surcoût éventuel ni modification dans la chaîne globale de fabrication, transport ... Ainsi les épaisseurs de dépôt de microcapsules autorisées par ces applications seront les suivantes :

- Etiquette : ~ 60 à 75 μm
- Enveloppe : ~ 50 à 65 μm
- Timbre : ~ 105 à 115 μm
- Sparadrap : ~ 50 à 115 μm

7.4.2. Comparaison en terme d'adhésion

Pour comparer l'adhésion de ces différents produits autoadhésifs avec l'étiquette 'écologique', des tests de pelage ont été effectués, avec des bandelettes de 1,5 cm de largeur (la largeur de la zone encollée d'une enveloppe ne dépassant généralement pas les 2 cm). Trois pressions d'application sont choisies :

- 1 passage à la calandre, à 4 MPa, pour pouvoir comparer avec la pression de référence utilisée pour caractériser l'adhésion des microparticules contenant l'adhésif.
- 1 passage à la calandre, avec 2 fois moins de pression, soit 2 MPa.
- 1 passage à la calandre, avec 4 fois moins de pression, soit 1 MPa.

Le support d'application est dans tous les cas un papier calque.

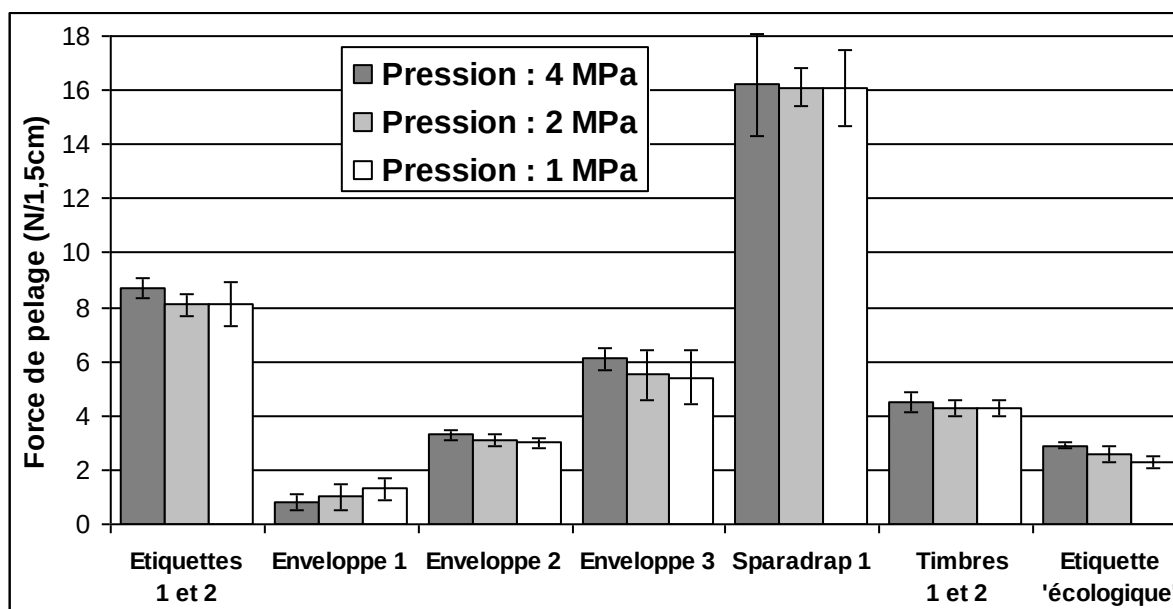


Figure 146 : Force de pelage de différents produits autoadhésifs industriels et de l'étiquette 'écologique'

La Figure 146 présente la force de pelage de différents produits autoadhésifs industriels, ainsi que celle de l'étiquette 'écologique' (fabriquée à partir des particules

produites sur tour pilote, contenant 40 % de PSA, comme indiqué dans le chapitre précédent. La couche de particules, déposée à l'aide du filmographe, est de 45 g/m² pour 140 µm d'épaisseur environ). Les valeurs de pelage des 2 étiquettes étant équivalentes, pour les 3 pressions d'application, elles ont été regroupées ensemble. Il en est de même pour les 2 timbres. Les dimensions du sparadrap 2, trop petites, n'ont pas permis d'effectuer le test de pelage.

On constate sur la Figure 146 que la force de pelage du sparadrap est largement supérieure à celle des autres produits, autour de 16 N pour les 3 pressions d'application. L'étiquette autoadhésive adhère 2 fois moins au papier calque que le sparadrap, sa force de pelage se situant autour de 8 N. La force de pelage des 2 timbres est environ 2 fois plus faible que celle des 2 étiquettes, autour de 4 N, pour les 3 pressions considérées. Enfin, la force de pelage des 2 premières enveloppes est assez faible, autour de 1 et 3,2 N, alors qu'elle est nettement plus élevée pour la troisième, à 5,3 et 6,2 N respectivement pour les pressions d'application de 1 et 4 MPa. La Figure 146 indique aussi que l'étiquette 'écologique' possède une force de pelage de 2,3, 2,6 et 2,9 N respectivement pour 1, 2 et 4 MPa. Elle possède donc une adhésion supérieure à celle de l'enveloppe 1, et relativement proche de celle de l'enveloppe 2, pour les 3 pressions d'application considérées.

Ainsi, il est possible, en terme d'adhésion, d'utiliser la microencapsulation d'adhésif pour fabriquer des enveloppes. Il faut cependant prêter attention à l'épaisseur du dépôt de microparticules. En effet, concernant l'étiquette 'écologique' testée, cette épaisseur est de 140 µm, un peu élevée par rapport à l'épaisseur de dépôt recommandée pour fabriquer une enveloppe, autour de 60 µm.

En incorporant dans la formulation des particules un pourcentage d'adhésif légèrement supérieur, il est aussi envisageable d'obtenir une adhésion équivalente à celle d'un timbre (de 4 N, contre 2,3 à 2,9 N actuellement avec les microparticules contenant 40 % de PSA), d'autant que l'épaisseur de dépôt correspond ici à celle envisageable pour fabriquer un timbre 'écologique'.

Enfin, la Figure 146 indique que, pour les produits autoadhésifs industriels testés, la force de pelage n'évolue pas significativement avec les 3 pressions d'application étudiées, les écarts types se rejoignant. Ce résultat s'explique par le fait que ces produits sont conçus pour coller dès l'application d'une très faible pression. On observe en revanche une légère augmentation de la force de pelage avec la pression d'application pour l'étiquette 'écologique'. La gamme de pression de rupture des microcapsules ayant été estimée entre 1 et 5 MPa, la rupture de la couche est plus prononcée à 4 MPa et donc la quantité d'adhésif libérée aussi. Pour confirmer ces tendances, des mesures de pelage ont aussi été réalisées avec une pression d'application de 0,5 MPa. Les forces de pelage obtenues pour les différents produits industriels (timbre, enveloppe, sparadrap et étiquette) sont similaires à celles obtenues à 1 MPa, confirmant l'adhésion maximale de ces produits dès l'application d'une faible pression. En revanche, l'adhésion de l'étiquette 'écologique' est quasi-nulle, car cette pression d'application se trouve être inférieure à celle correspondante au début de rupture de la couche de microparticules.

7.4.3. Sélection de l'application

Les valeurs de force de pelage de l'étiquette 'écologique' sont 3 fois plus faibles par rapport à celles de l'étiquette autoadhésive industrielle. De plus, les pressions d'application sont très faibles pour ce type de produit. Ainsi, les microparticules contenant l'adhésif fabriquées dans le cadre de ce projet ne semblent pas être en mesure de permettre la fabrication d'étiquettes autoadhésives.

En terme d'adhésion, l'étiquette 'écologique' est équivalente à certaines enveloppes. Cette application industrielle semble donc la plus crédible. La fabrication d'un timbre 'écologique' semble également envisageable, à condition que les microparticules élaborées contiennent un pourcentage d'adhésif légèrement supérieur, autour de 45 à 50 %.

En terme de procédé de fabrication, une enveloppe utilisant des microcapsules d'adhésif à la place du papier siliconé, est a priori l'application la plus réalisable. En effet, il existe déjà des enveloppes sans papier siliconé, les enveloppes sèches, où il suffit d'humidifier l'adhésif pour l'activer et sceller l'enveloppe. Ce type de produit colle parfois assez mal et nécessite une humidification de l'adhésif avant application de la pression. L'utilisation de microcapsules à la place de ce type d'adhésif permettrait d'éviter l'étape d'humidification. Cependant, le dépôt de l'adhésif sur la languette de l'enveloppe peut être réalisé industriellement à l'aide d'un système de buse sous pression, et non par couchage à lame ou par sérigraphie. Il faudra donc tester la compatibilité des capsules, notamment en terme de taille de particule, avec ce système de couchage, pour pouvoir valider la processabilité d'une enveloppe 'écologique'. Enfin, la fabrication d'un timbre est plus complexe. Pour les étapes de découpe des carnets de timbre puis le transport, le papier siliconé semble incontournable. Seul le procédé de fabrication d'une étiquette autoadhésive à l'aide d'une rotative d'impression flexographique (i.e., étapes d'impression et d'enroulage) a été validé à l'échelle du laboratoire.

Enfin, la principale difficulté de l'utilisation des microcapsules d'adhésif réside dans la pression d'application. En effet, tous les produits autoadhésifs étudiés adhèrent facilement dès l'application d'une très faible pression. Cette dernière, estimée entre 0,05 et 0,2 MPa, reste bien inférieure à la gamme de pression nécessaire pour rompre les particules composant l'étiquette 'écologique' (estimée entre 1 et 5 MPa). Il semble donc primordial de réduire la résistance à la compression des microparticules produites par spray-cooling, en diminuant la quantité de carapace, en sélectionnant un matériau carapace plus fragile, ou encore en augmentant la taille des microcapsules.

7.5. Références

- 29 Gouin S., 2004, Microencapsulation: Methods industrial appraisal of existing technologies and trends, *Trends in Food Science & Technology*, vol. 15, p. 330-347
- 30 Madene A., Jacquot M., Scher J., Desobry S., 2006, Flavour encapsulation and controlled release – a review, *International Journal of Food Science and Technology*, 41, p. 10-13
- 31 Roisum D. R., 1996, *The mechanics of rollers*, TAPPI PRESS, p. 11-14
- 32 Johnson J., Rättö P., Leselius M., 2004, Measuring the dynamic pressure in flexographic central impression printing press, *Nordic pulp and paper research journal*, vol. 19 (1), p. 84-88
- 33 Mirle S.K., Zettlemoyer A.C., 1988, Viscoelasticity of polymer plates and ink hydrodynamics in modelling flexographic printing, *Math. Comput. Modelling*, 11, p. 1162-1 165
- 34 Jonhson K.L., 1985, *Contact in Mechanics*, Cambridge University Press: New York, p. 450
- 35 Chaussy D., Guérin D., 2009, Calandrage des papiers - Paramètres de calandrage et propriétés des papiers, *Techniques de l'ingénieur*, BM7441, p. 1-28
- 36 Bould D.C., Claypole T.C., Bohan M.F.J., 2004, An investigation into plate deformation in flexographic printing, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part B: Journal of Engineering Manufacture*, p. 1499-1511
- 37 Gavory C., 2012, Microencapsulation d'un adhésif sensible à la pression par des procédés d'atomisation, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon1
- 38 Denneulin A., 2010, Inkjet printing of conductive inks for RFID technology: Influence of substrate. ink and process, Thèse de Grenoble-INP, p. 176-180
- 39 CE.T.I.E. (Centre Technique International de l'Embouteillage et du Conditionnement), 2009, *Etiquetage autoadhésif sur bouteilles et pots en verre*, Guide de Bonnes Pratiques - Etiquetage autoadhésif - Edition 2009, p. 23-27

Conclusion Générale

1. Principaux résultats

Un adhésif industriel, acrylique en émulsion aqueuse, a été sélectionné parmi 3 adhésifs sensibles à la pression pour être encapsulé. Il s'est révélé parfaitement stable vis à vis des variations des conditions expérimentales (température, pH, conductivité) pouvant intervenir lors des procédés de microencapsulation. Il possède en outre une adhésion bien supérieure à celle des deux autres adhésifs étudiés.

Ce dernier a ensuite été encapsulé par 2 techniques différentes. La première méthode d'encapsulation est la coacervation. Cette technique a l'avantage de pouvoir utiliser des matériaux carapaces d'origine naturelle comme la gélatine et la carboxyméthylcellulose. Les capsules obtenues sont difficiles à visualiser. Elles semblent fragiles et sont peu adhésives. La seconde technique est la polymérisation *in situ*, utilisant une résine aminoplaste (mélamine-formaldéhyde) comme carapace. Les capsules obtenues, non sphériques, sont très peu adhésives après compression à une pression d'application de référence de 4 MPa. Cette très faible adhésion s'explique par la trop grande résistance des microcapsules, liée à leur petite taille, ainsi qu'à la nature de la carapace (forte réticulation de la mélamine avec le formaldéhyde). Ces 2 types de capsules ont ensuite été comparés avec celles obtenues par 2 autres techniques de microencapsulation, réalisées au LAGEP, le spray-drying (avec de l'éthylcellulose comme carapace) et le spray-cooling (avec de l'huile de palme). Cette dernière technique a permis la production de particules nettement plus adhésives que les autres, avec seulement 40 % de matériau cœur encapsulé. Cette adhésion supérieure peut trouver son origine par la nature moins résistante de la carapace, par la nature du cœur (encapsulation également de l'eau contenue dans la formulation de l'adhésif), ainsi que par la taille plus élevée des particules produites. Ces dernières ont donc été sélectionnées pour les essais de couchage.

Un bain d'enduction est formulé en mélangeant des particules produites par spray-cooling (sur une tour pilote) avec un tensioactif et un latex SBR. Le dépôt du bain est réalisé à l'échelle du laboratoire par un procédé d'enduction (à lame) et par un procédé d'impression (sérigraphie), sur un support papier, afin de produire le nouveau produit autoadhésif 'écologique'. L'extrait sec du bain à enduire par couchage à lame se situe entre 45 et 50 %, alors que pour le procédé sérigraphique, il devra se situer autour de 60 %, sa formulation nécessitant l'ajout d'un épaississant. Le dépôt final des particules est d'environ 40 g/m² pour le procédé à lame, pour une épaisseur de couche de 110 à 130 µm. Concernant le procédé sérigraphique, un test de faisabilité a permis de déposer environ 30 g/m² en un seul passage. Le séchage devra être effectué par air pulsé à 55°C, pour ne pas dégrader les microparticules. La pression de rupture l'étiquette 'écologique' ainsi fabriqué a été estimée, par compression à

1 mm/min, entre 1 MPa (rupture des premières particules contenant l'adhésif) et 5 MPa (rupture de toutes les particules).

La faisabilité d'impression et d'enroulage d'un papier enduit de microcapsules sur une rotative d'impression flexographique (classiquement utilisée pour imprimer et découper des étiquettes autoadhésives) a été démontrée afin de préparer de futurs essais industriels. Les pressions exercées au cours de ce procédé ont été estimées autour de 0,2 MPa. Enfin, les performances finales de l'étiquette 'écologique', élaborée à l'échelle du laboratoire, ont été comparées à celles de différents produits autoadhésifs industriels : l'étiquette, l'enveloppe, le timbre et le sparadrap. L'adhésion obtenue avec le produit autoadhésif 'écologique', pour une pression d'application de 1 à 4 MPa, s'est révélée être parfaitement équivalente à celle de certaines enveloppes et assez proche de celle d'un timbre. En revanche, son adhésion est 3 fois plus faible que celle d'une étiquette autoadhésive classique. Enfin, la principale difficulté de l'utilisation du produit autoadhésif 'écologique' réside dans la pression d'application. Elle est estimée entre 0,05 et 0,2 MPa pour un produit autoadhésif classique, alors que la pression de rupture d'une couche de microcapsules produites par spray-cooling se situe entre 1 à 5 MPa.

2. Perspectives

Dans l'optique de fabriquer une étiquette 'écologique' par microencapsulation d'adhésif, il est primordial de diminuer la pression de rupture des microcapsules et d'augmenter leur adhésion. Pour ce faire, il semble nécessaire de synthétiser un adhésif 'sur mesure' (en collaboration avec un fabricant d'adhésif), respectant un cahier de charge assez précis. En effet, cet adhésif devra:

1. Posséder une taille moyenne de particule supérieure à celle du PSA utilisé ($\sim 1 \mu\text{m}$), afin de produire des capsules plus grandes, donc plus fragiles.
2. Posséder une meilleure adhésion, en utilisant plus d'agents tackifiants dans sa formulation.
3. Être non ionique, afin d'être compatible avec la plupart des matériaux carapaces.

Dans un second temps, les procédés de microencapsulation devront être optimisés. Concernant le spray-cooling, il faudra augmenter le pourcentage d'adhésif encapsulé, de 40 à 50 %, afin d'augmenter l'adhésion des microcapsules, sans toutefois trop diminuer le rendement. Cette augmentation de la quantité d'adhésif par rapport à la carapace devrait réduire un peu la résistance de ces particules. Dans ce but, il est également envisageable d'incorporer des nanocharges dans la formulation du matériau carapace afin de le rendre plus fragile. Avec un adhésif 'sur mesure', la polymérisation *in situ* aminoplaste pourrait être réalisée sans modification de l'adhésif avec des polymères cationiques, et ainsi être optimisée. Enfin, la technique d'encapsulation sol-gel, dont la faible résistance à la compression a été montrée (par rapport à la polymérisation *in situ* aminoplaste), pourra être réalisée avec un adhésif spécialement synthétisé.

Conclusion Générale

--

Concernant les procédés de dépôt des microcapsules, la sérigraphie et l'enduction à lame ont été validées. Cependant, si les nouvelles capsules produites sont trop fragiles, elles pourraient être détériorées lors de l'enduction. Il faudra alors utiliser un procédé de couchage sans contact, sans pression, comme le couchage rideau, afin de déposer les capsules sans risque de rupture. Enfin, la fabrication de l'étiquette devra être réalisée en imprimant d'abord le support seul par procédé flexographique, puis en déposant les microcapsules, pour ne pas fragiliser ces dernières au cours de l'impression. Le couchage sur film plastique (de plus en plus utilisé dans la fabrication des étiquettes) devra être testé, pour permettre d'accroître le champ des applications du nouveau produit 'écologique'.

La fabrication d'enveloppes utilisant la technique de microencapsulation d'adhésif pourra aussi être envisagée, sous réserve de valider la compatibilité de leur système d'encollage avec les microcapsules élaborées.

Enfin des études de recyclabilité du produit final seront menées, afin de renforcer le côté 'écologique' du nouveau produit autoadhésif.

Conception d'étiquettes autoadhésives par microencapsulation d'adhésif

Résumé

Le but de ce projet est de concevoir un nouveau type d'étiquette 'écologique', n'utilisant pas de dorsale siliconé. Ainsi, la couche d'adhésif est remplacée par une couche de microcapsules d'adhésif. Ces microcapsules doivent avoir une paroi suffisamment étanche et résistante pour envelopper l'adhésif et ne pas se rompre lors des étapes de fabrication du produit. Par contre, elles doivent céder sous l'effet d'une pression et libérer l'adhésif au moment de leur utilisation. Dans un premier temps, 3 adhésifs en émulsion aqueuse ont été caractérisés en vue de leur microencapsulation. Par la suite, un adhésif a été sélectionné et encapsulé par coacervation (avec des biomatériaux comme carapace) et par polymérisation *in situ* aminoplaste. Ensuite, deux autres procédés d'encapsulation d'adhésif réalisés au LAGEP (le spray-drying et le spray-cooling) ont été comparés aux deux techniques précédentes. Les particules produites par spray-cooling, les plus adhésives, ont été utilisées pour la formulation d'un bain d'enduction adapté au procédé de couchage à lame et au procédé d'impression sérigraphique. La compatibilité de ces microparticules avec le procédé de fabrication classique d'une étiquette autoadhésive (rotative d'impression flexographique), a été démontrée. Les caractéristiques finales du produit ainsi fabriqué (adhésion, pression d'application) ont été comparées avec celles de différents produits autoadhésifs industriels (étiquette, enveloppe et timbre).

Mots clefs

Etiquette, adhésif sensible à la pression, microencapsulation, coacervation, polymérisation *in situ* aminoplaste, spray-cooling, enduction, pelage.

Summary

The main objective of this study is to prepare innovative silicone liner-free labels. It can be achieved by the adhesive 'self protection', thanks to its incorporation into microcapsules. This allows the preparation of 'dry labels' gluing under the application of a pressure, which induces the rupture of the microcapsules, thus releasing the core material, a pressure sensitive adhesive. The first step was to analyse 3 water-based PSA in view of their encapsulation. Then, the most suitable adhesive was microencapsulated by coacervation (using biopolymer as shell) and by *in situ* polymerisation. Two other encapsulation processes (spray-cooling and spray-drying), were also carried out at the LAGEP and were compared with the 2 former processes. Coating colour formulations were prepared with spray-cooling microcapsules (the most adhesive ones). Coating trials were carried out by blade coating, and by screen printing. Compatibility between microcapsules and the label making process, using a flexographic printing press, was determined. Finally, the main characteristics of the prepared innovative products (adhesion, application pressure) were compared to industrial self-adhesive homologues, and found that they could be suitable for the preparation of silicon liner-free envelopes and stamps.

Key words

Label, pressure sensitive adhesive, microencapsulation, coacervation, *in situ* polymerisation, spray-cooling, coating, peeling.