

Papiers autoadhésifs micro encapsulés

PEER
REVIEWED

Johanne EMPEREUR, Didier CHAUSSY, Mohamed Naceur BELGACEM

GRENOBLE INP - PAGORA, Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP2)

BP 65, F-38402 Saint Martin d'Hères, France.

Résumé :

Cette étude présente l'élaboration d'un nouveau type d'étiquette écologique recyclable, n'utilisant plus de dorsale siliconé. Pour ce faire, le complexe adhésif sensible à la pression/papier siliconé est remplacé par des microcapsules contenant l'adhésif. Celles-ci sont élaborées de façon à protéger l'adhésif durant les opérations unitaires de fabrication de l'étiquette mais aussi de façon à se rompre et libérer l'adhésif au moment de leur utilisation finale. Dans un premier temps, l'adhésif en émulsion dans l'eau a été microencapsulé par polymérisation in situ. Par la suite, une technique de coacervation a également été employée. Cette technique présente l'avantage d'utiliser des matériaux naturels. Dans les deux cas, les capsules obtenues ont été enduites sur papier. La formulation du bain d'enduction et l'appareillage utilisé ont été choisis en fonction du type de microcapsules. Le produit final a aussi été pressé sur un support papier afin de pratiquer des tests d'adhésion (pelage). Ainsi, des étiquettes autocollantes sèches et sensibles à la pression ont été élaborées.

Mot clés : microencapsulation – adhésif – étiquette – enduction - impression

Summary:

The main objective of this investigation is to prepare innovative silicone liner-free pressure sensitive adhesives. The elimination of the protective layer was achieved by the "self protection" of the adhesive, thanks to its incorporation into microcapsules. This allows the preparation of "Dry labels" gluing under the application of a pressure which induced the breakage of their shells, thus releasing the core material, i.e., the pressure sensitive adhesive.

Firstly, water based adhesive was microencapsulated by in situ polymerisation. Then, a coacervation process was carried out. This method presents the advantage of using natural materials. In both cases, the capsules were coated on paper. The coating colours formulations and the metering devices were chosen according to the kind of microcapsules. The final product has been pressed on a paper and some adhesion tests (peeling) were carried out, which showed that the pressure sensitive dry labels were successfully prepared.

Key words: microencapsulation – adhesive – label – coating - printing

INTRODUCTION

Le besoin d'étiquetage et d'identification est en continue augmentation du fait des exigences de plus en plus drastiques des normes de qualité (ISO 9000 et plus). Cette demande résulte de plusieurs enjeux scientifiques-techniques-économiques associés et des attentes de plus en plus fortes de la société. En effet, aujourd'hui il est primordial pour des secteurs d'activités sensibles (agroalimentaire, pharmacie, automobile) d'avoir une traçabilité de leur produit qui repose sur une technologie fiable mais simple : l'utilisation d'étiquettes autoadhésives associée à la technologie RFID (Radio Frequency Identification) par exemple. Pour l'industrie de l'emballage, les tendances font apparaître une croissance significative des substrats à base de papiers et plastique (au détriment du verre et métal), ainsi qu'une forte pression vers la recyclabilité des matériaux dans un contexte de concurrence intense sur les prix. Ainsi le développement à grande échelle de solutions d'identification autonome (capteur, antenne, batterie) associées à des substrats papiers ou plastiques autoa-

dhésifs sous forme d'étiquettes intelligentes (Smart Active Label) va impliquer une très forte demande de systèmes d'auto adhésion performants et écologiques destinés à la fabrication d'étiquettes autoadhésives. Actuellement, le marché mondial annuel de l'étiquette représente 57 milliards de dollars correspondant à une production d'environ 30 milliards de m². Les étiquettes autoadhésives constituent les 2/3 de cette production. L'étiquette est inévitablement associée à la notion d'adhésion car toute étiquette doit être collée sur un support. Dans la majorité des cas, le principe actuel de fabrication des étiquettes autoadhésives implique l'utilisation d'un papier protecteur siliconé. En effet, le complexe est formé de plusieurs couches : un frontal (destiné à devenir l'étiquette), un adhésif, du silicone et enfin un dorsal (le papier protecteur) (cf. Fig1).

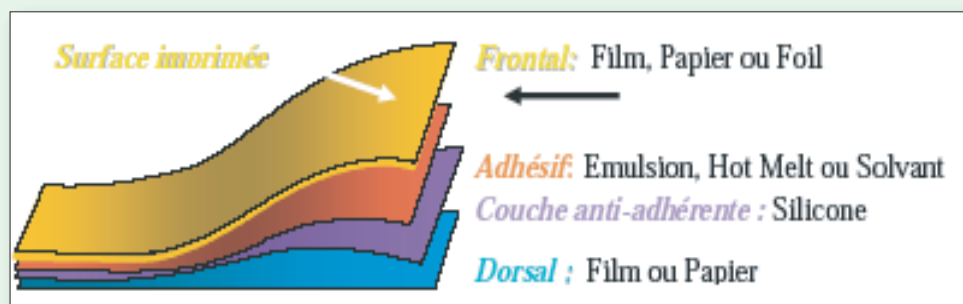


Figure n°1 : schéma de principe d'une étiquette autoadhésive.

Au moment de l'utilisation, l'ensemble dorsal/silicone est détaché du complexe, le frontal quant à lui conserve l'adhésif et peut être collé. Le dorsal, destiné à être jeté est, d'une part, le papier le plus travaillé lors de la conception de l'étiquette, son prix peut aller jusqu'à 0.18 €/m². D'autres parts, il n'est pas recyclable, le coût de son incinération est évalué à 1 €/kg. L'objectif de cette étude a donc été de concevoir un nouveau type de papiers autoadhésifs n'utilisant plus de dorsal. L'élimination de ce papier (silicone-liner) peut être obtenue si l'adhésif est auto protégé en l'incorporant dans des microcapsules dont les carapaces jouent le rôle de couches protectrices. Ces dernières, de dimension très faible (inférieure au micron), doivent avoir une paroi suffisamment étanche et résistante pour envelopper l'adhésif et ne pas se rompre au moindre cisaillement (lors du dépôt de la couche, de l'impression, du stockage et du transport des étiquettes). Par contre elles doivent céder sous l'effet d'une pression et libérer l'adhésif au moment de leur utilisation. Un atout supplémentaire de cette étude réside dans l'utilisation de matériaux naturels (chitosane, gélatine, Carboxyméthylcellulose) comme matériau 'carapace' des microcapsules.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits :

1. Adhésif

Les adhésifs choisis pour cette étude sont des adhésifs sensibles à la pression (PSA) bien adaptés actuellement à la fabrication de complexes autoadhésifs [1]. Deux adhésifs en émulsion dans l'eau ont donc été utilisés pour procéder aux encapsulations l'un commercial, l'autre synthétisé au laboratoire. Nous ne présenterons ici que les résultats relatifs à l'adhésif commercial.

- Adhésif commercial :

Cet adhésif (référence commerciale : A4 med) utilisé en pharmaceutique est à base de polyacrylate. L'émulsion d'adhésif présente des tailles de micelle très fines, assez classiques pour ce genre de produit, avec un diamètre médian de 0,63 µm (déterminées grâce au granulomètre Malvern). Son pouvoir

adhésif a été caractérisé par un test de pelage (Peel test). Pour une quantité d'adhésif déposé 9 g/m² sur un support papier, l'énergie d'adhésion mesurée est égale à 253 J/m².

2. Matériaux 'carapaces'

- Le chitosane

C'est un polysaccharide appartenant à la famille des glycosaminoglycanes. Bien qu'il existe à l'état natif dans la paroi cellulaire de certaines bactéries ou dans la paroi abdominale des reines de termites, sa production industrielle est essentiellement obtenue à partir de la chitine. Cette dernière pour sa part est très largement répandue dans la biomasse animale, à peu près autant que la cellulose, soit une production annuelle que l'on estime entre 10¹⁰ et 10¹² tonnes. Aujourd'hui le chitosane est produit industriellement par N-desacétylation de la chitine, que l'on obtient par déminéralisation et déprotéinisation de carapaces de crustacés, plus particulièrement des crabes ou des crevettes ce qui permet de plus une revalorisation des déchets de pêche. La chitine correspond à un polymère dont le degré de déacétylation (DDA) est inférieure à 60 %, sinon on parle de chitosane [2, 3]. Celui utilisé

pour cette étude est un produit standard de Fluka-BioChemika, de masse moléculaire moyenne ($\sim 75.10^4$) et de degré de déacétylation (DDA) de 75 %.

- La gélatine

Elle est produite par hydrolyse du collagène tirée du cuir et des os des animaux (production mondiale d'environ 251 000 tonnes par an dont 70 % pour des applications alimentaires). La gélatine contient tous les acides aminés essentiels à l'exception du tryptophane. En milieu aqueux et en particulier dans l'eau chaude, la gélatine gonfle rapidement puis se dissout et peut alors former une solution visqueuse. À la concentration de 1% en masse, la gélatine forme un gel à 35°C. La gélatine est de ce fait un produit dont le gel en solution aqueuse est thermoréversible. Le produit utilisé est référencé SKW Biosystem n°3723. Il présente un point isoélectrique (pI) de 5 et une température de ramollissement de 50 °C.

- La Carboxyméthylcellulose (CMC)

C'est un polymère dérivé de la cellulose naturelle, formé par réaction avec des alcalis et de l'acide chloroacétique. La CMC est en général de plus faible masse molaire que celle de la cellulose avec une substitution irrégulière ce qui donne des zones de forte et de basse substitution. A basse concentration, les macromolécules de CMC sont étendues. A haute concentration, elles se chevauchent et se spiralisent. A très haute concentration, elles s'enchevêtrent et deviennent un gel thermoréversible. La CMC est inodore et incolore, elle est insoluble dans les solvants organiques. En revanche, et contrairement à la cellulose, la CMC est très soluble dans l'eau même froide pour les CMC de haut degré de substitution. La CMC utilisée dans cette étude est une CMC de chez Fluka-BioChemika de moyenne viscosité.

3. Autres

D'autres produits commerciaux comme le formaldéhyde, la soude et l'acide acétique sont utilisés.

Matériels :

Les différents équipements utilisés dans le cadre de cette étude en termes de procédés et de caractérisations sont les suivants :

1. Procédés :

- Dispersion et mélange : mélangeur de type Dispermat (réacteur à double enveloppe de 400 ml, hélice de 5 cm).
- Enductions de laboratoire : appareil de type Endupap (barre de Meyer sans contre poids).
- Enduction à

l'échelle pilote : machine de marque Diproma (bobine-bobine, système à racle ou à barre). - Impression : rotative flexographique Flexiane 12 (alimentation de type chambre à racles, 5 groupes d'impression, séchage à air pulsé et infra rouge).

2. Caractérisation :

Les produits utilisés et/ou élaborés ont été caractérisés avec les équipements suivants : Granulomètre mastersizer de chez Malvern – Spectromètre IRTF (Paragon 1000 Perkin Elmer) – Microscope Electronique à Balayage (MEB) de marque FEI – Rhéomètre cône plan (Carrimed CSL² 500, TA Instruments) — test de pelage (Peel test Twing Albert).

Méthodes :

Deux techniques ont été retenues pour la microencapsulation de l'adhésif. Il s'agit en premier lieu de la méthode de polymérisation in situ aminoplaste. Cette technique a été choisie car elle est largement répandue dans le domaine de la microencapsulation pour papiers autocopiants [4, 5, 6]. Puis, dans un souci écologique, la méthode d'encapsulation par coacervation permettant l'utilisation de matériaux polymères naturels ou dérivés a été optimisée [7].

1. Polymérisation in situ aminoplaste

Dans un réacteur tricol, 300 g d'eau sont ajoutés à l'adhésif considéré. Le tout est mélangé avec du lupasol DVFR (épaississant anionique) et du Luracoll DVFR (résine à base de mélamine-formaldéhyde hautement méthylolée). La réaction commence lorsque le pH est ajusté entre 3.6 et 3.9 grâce à de l'acide formique. Le mélange est maintenu sous agitation mécanique à 45°C environ pendant 60 min, en vérifiant régulièrement le pH. Il est ensuite chauffé progressivement (pendant 30 min) de 45°C à 85 °C et maintenu à la température finale pendant 120 min. Lors de cette étape, le pH ayant tendance à augmenter, il sera possible de rajouter de l'acide formique si nécessaire. Ensuite, 3 g de solution commerciale de mélamine sont ajoutés toutes les 10 min pendant une heure, soit 18 g au total. L'ajout de mélamine s'accompagne aussi d'un ajout d'acide formique, pour le maintien du pH. En fin de réaction, du triéthylamine est ajouté (solution tampon pour atteindre un pH de 8) suivi de l'addition de l'ammoniaque en solution jusqu'à l'obtention d'un pH de 10.

2. Coacervation complexe du chitosane et de la gélatine

0,2 g de chitosane est dissout sous agitation magnétique dans 120 ml de solution d'acide acétique à 1 % (pH = 5). Quand la solution est homogène, 3 g de gélatine sont

ajoutés dans cette solution pendant au moins 30 min.

La solution est chauffée à 60 °C (température suffisante pour que la gélatine se solubilise) au bain marie tout en continuant de se mélanger. Une émulsion d'adhésif est préparée avec 80 g d'adhésif et 80 ml d'eau. Cette dilution permet d'éviter les agglomérats de microcapsules et de réduire la viscosité. Les deux solutions sont mélangées pendant 15 min. Pour commencer la coacervation complexe, 80 ml d'une solution de CMC à 1 % (soit 0,8 g) est ajouté lentement et le mélange est maintenu pendant 15 min. Le mélange est refroidi par un bain de glace de 60 °C à 10 °C pour déclencher le processus de gélification. Le mélange doit être actif afin d'éviter la gélification de tout le milieu. Le mélange est maintenu ainsi pendant encore 30 min. 7,5 ml de formaldéhyde à 30 % sont ajoutés comme agent de réticulation. Au bout de 10 min, une solution de soude à 10 % est ajoutée pour atteindre un pH=12. Après 10 min d'agitation, l'expérience est arrêtée. Les microcapsules peuvent être récupérées par décantation puis par filtration. La figure 2 résume cette procédure.

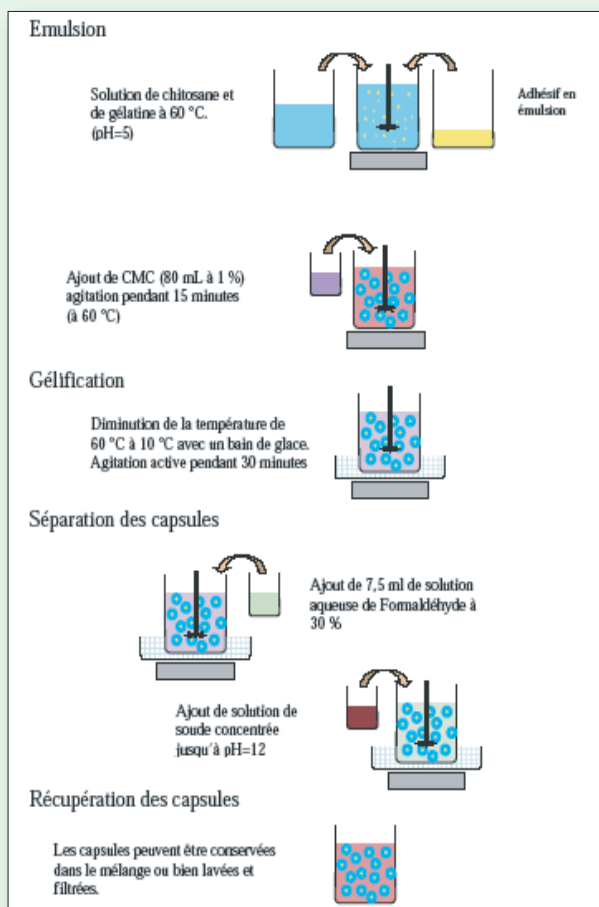


Figure n°2 : coacervation complexe de la gélatine et du chitosane

RESULTATS ET ANALYSE

Conception de microcapsules d'adhésifs

Encapsulation *in situ* aminoplaste

Conformément à la description présentée dans la partie méthode, une série d'essais est réalisée à différents pourcentages de quantité d'adhésif par rapport à la quantité de matériaux carapace. Après chaque expérience, un échantillon de capsules est séché sur une plaque en téflon afin d'observer son comportement. En effet, un échantillon dans lequel tout l'adhésif n'est pas encapsulé présente un effet collant résiduel qui n'est pas souhaitable pour notre application. Les proportions idéales sont trouvées lorsque l'échantillon séché est hors poisse (il est alors semblable à une poudre). Les tests effectués, montrent que le rapport optimal carapace/adhésif est de l'ordre de 20 %. Sur la base de ces résultats, des essais semi-industrielle ont été réalisés afin d'encapsuler 20 kg d'adhésif. Ces essais permettront de faire ultérieurement des tests d'enduction et d'impression à l'échelle semi-industrielle. Des mesures de granulométrie en volume réalisées sur des prélèvements d'échantillons (Fig. 3) présentent deux classes de répartition. La première, autour de 1,6 µm correspondant à la taille des capsules individualisées, valeur proche de la taille des micelles de l'émulsion de l'adhésif original [8]. La seconde, au alentour de 12,2 µm correspondant à des agglomérats de microcapsules comme le confirme l'observation faite en microscopie à balayage électronique (Fig. 4).

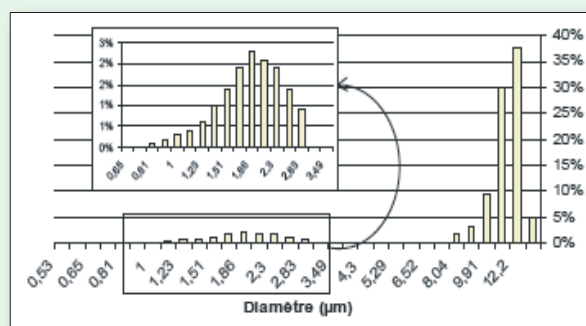


Figure n°3 : Distribution en volume de la taille des capsules d'adhésif (encapsulation *in situ* aminoplaste)

Encapsulation par coacervation complexe

Dans cette partie, l'adhésif est encapsulé par coacervation complexe utilisant des polymères de la biomasse. Les capsules obtenues sont filtrées, rincées à l'acétone puis séchées afin de permettre une observation au Microscopie Electronique à Balayage (Fig.5). Tout comme

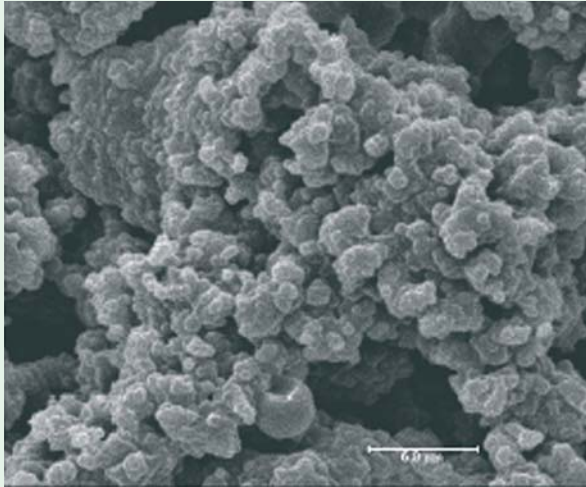


Figure n° 4 : Photographie MEB de capsules d'adhésif (Encapsulation in situ aminoplaste)

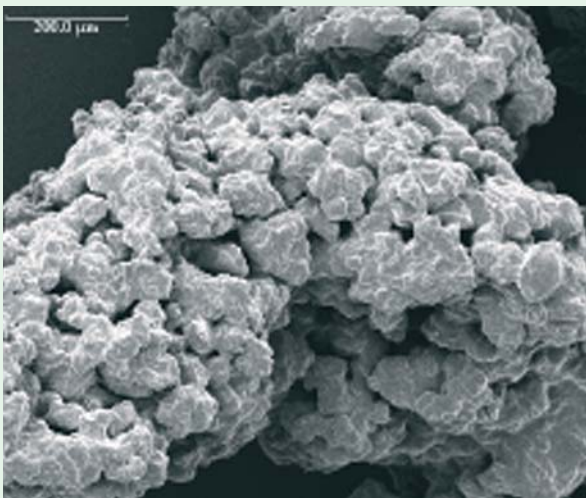


Figure n° 5 : Photographie MEB de capsules d'adhésif (Coacervation complexe)

précédemment, un phénomène d'agglomération est observé. Le caractère filmogène des polymères utilisés rend l'isolation des capsules difficile et le produit obtenu présente un aspect spongieux.

L'étude granulométrique permet de préciser ce phénomène et montre que les capsules présentent un diamètre médian en nombre de 0,87 μm . En revanche, elles forment aussi des agglomérats volumineux d'environ 130 μm (Fig. 6).

Des mesures de spectroscopie infrarouge effectuée sur les capsules mettent aussi en évidence les pics caractéristiques de l'adhésif (C=O à 1736 cm^{-1}) et des polymères utilisés dans la conception des parois (NH à 3741 cm^{-1}), les différents matériaux utilisés sont donc bien présents dans les capsules [9].

Elaboration de papier autoadhésif

Etude de laboratoire

L'élaboration du papier autoadhésif nécessite une opération d'enduction des microcapsules à la surface du papier. Les premières enductions sont réalisées sur l'appareil Endupap. De cette manière, il est possible de tester différentes formulations des bains avant de procéder à des essais faisant appel à des équipements pilotes plus lourds.

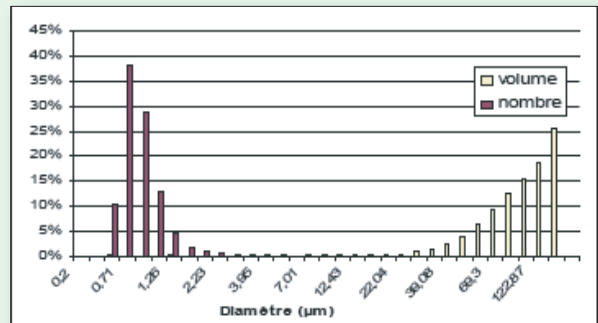


Figure n°6 : Distribution en volume et en nombre de la taille des capsules d'adhésif (Coacervation complexe)

Cas des capsules d'adhésif par voie in situ aminoplaste

Dans le cas de ces capsules synthétiques, des liants synthétiques ont été utilisés (PVA et latex). Afin de réduire le coût de la couche, des charges de carbonate de calcium ont été incorporées. La viscosité des bains d'enduction est mesurée avec un viscosimètre Brookfield à 100 tr/min. Le papier support est enduit avec une barre Meyer de 4 et sans contre-poids. Le papier est ensuite séché sous infrarouges. Le tableau n°1 présente les différentes formulations qui ont été testées ainsi que quelques caractéristiques du bain d'enduction (concentration et viscosité) et du dépôt sur le support. La masse sèche de la couche déposée reste faible dans tous les cas sauf pour le bain n°3 qui correspond à une formulation à forte part de carbonate de calcium. Il est très difficile de concentrer plus les capsules. En effet l'émulsion de départ a une concentration de 50% maximum.

Un test de pelage est ensuite réalisé [10]. Pour cela, la face de papier couchée avec les microcapsules est mise en contact avec un papier vierge sous une pression de 600 bars pendant 5 minutes. L'énergie nécessaire pour séparer les deux surfaces est ensuite mesurée. Le tableau n°2 présente ces valeurs d'énergie pour les différents bains étudiés et les valeurs de grammage de capsules déposées respectifs. Seul le bain n° 3 ne permet pas d'obtenir une adhésion satisfaisante. En effet la quantité de capsules déposées est

COUCHAGE

	Microcapsules	Carbonates	PVA	Latex	Matières Sèches	Viscosité Brookfield	Dépôt
Concentration	25%	78%	16%	50%	%	mPa.s	g/m²
Bain n°1	100	0	0	18	28	199	9,0
Bain n°2	100	0	4	14	26	280	9,1
Bain n°3	40	60	3	18	42	435	17,0
Bain n°4	100	0	18	0	21	364	9,7
Bain n°5	90	10	0	18	28	198	12,1
Bain n°6	90	10	10	10	27	291	11,8
Bain n°7	75	25	10	10	32	332	13,5

Tableau n°1 : Formulation (nombre de parts massiques) des différents bains d'enduction (Encapsulation in situ aminoplaste)

	Bain n°1	Bain n°2	Bain n°3	Bain n°4	Bain n°5	Bain n°6	Bain n°7
Dépôt de Capsules (g/m²)	7,7	7,6	5,6	8,2	9,0	8,9	8,4
Energie au pelage (J/m²)	75	82	7	115	100	130	68

Tableau n°2 : Dépôt de microcapsules et énergie nécessaire au pelage du complexe collé. (Encapsulation in situ aminoplaste)

trop faible (part de carbonate de calcium trop importante, ce qui dégrade l'adhésion). Ce phénomène commence dès le bain n° 7. En effet malgré la grande quantité de capsules déposées, l'énergie commence à diminuer. On note que la présence de PVA améliore légèrement l'adhésion (comparaison bains n° 1 et 2). Le bain présentant la meilleure adhésion est le bain n° 6, c'est donc sur la base de cette formulation que les essais, d'enduction à l'échelle pilote, seront réalisés. Dans le cas de cette formulation, l'énergie d'adhésion obtenue avec ces microcapsules est de l'ordre de 50 % du pouvoir d'adhésion de l'adhésif non encapsulé

(130/253 x 100 ≈ 50%).

• Cas des capsules d'adhésif par voie de coacervation complexe

Les polymères naturels utilisés présentent des caractéristiques filmogènes, par conséquent, les capsules qui en sont issues nécessitent moins de liant que les capsules issues de la voie aminoplaste. Il est donc possible de travailler avec le latex et le PVA mais aussi avec de l'amidon cuit. L'amidon présente l'avantage d'être lui aussi un polymère

	Bain 1		Bain 2		Bain 3		Bain 4		Bain 5	
	Matière (g)	Eau (g)	Matière (g)	Eau (g)	Matière (g)	Eau (g)	Matière (g)	Eau (g)	Matière (g)	Eau (g)
Adhésifs	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Gélatine	3,0	120,0	3,0	35,0	3,0	60,0	3,0	90,0	3,0	110,0
Chitosane	0,2		0,2	10,0	0,2	13,3	0,2	13,3	0,2	13,3
CMCcel	0,8	80,0	0,8	15,0	0,8	50,0	0,8	50,0	0,8	80,0
Soude	0	50,0	0	10,0	0	10,0	0	10,0	0	10,0
Formaldéhyde	0	10,0	0	10,0	0	10,0	0	10,0	0	10,0
Amidon cuit	6	20,0	6	20,0	6	20,0	6	20,0	6	20,0
Total	50,0	320,0	50,0	135,0	50,0	203,3	50,0	233,3	50,0	283,3
% Matières	13,5		27,0		19,7		17,6		15,0	

Tableau n°3 : Formulation des différents bains d'enduction (Coacervation complexe)

naturel – celui utilisé est un amidon de pomme de terre – ce qui concorde avec l’ambition écologique de l’étude. En revanche il est utilisé à de faibles concentrations, ce qui nécessite des quantités d’eau à évaporer plus importantes. Les capsules ont été synthétisées à différentes concentrations, le principal facteur limitant le choix de la concentration étant la viscosité. Par exemple, il est très difficile de dissoudre du chitosane à plus de 3 % en masse de plus, l’adhésif est en émulsion à 50 % maximum. Les différentes formulations testées sont présentées dans le tableau n°3.

	Bain n°1	Bain n°2	Bain n°3	Bain n°4	Bain n°5
Concentration (%)	13,5	27,0	19,7	17,6	15,0
Enduction (g/m²)	3,1	7,2	28,1	10,7	9,5
Energie au pelage (J/m²)	0	43	94	76	71

Tableau n°4 : Dépôt lors de l’enduction et énergie nécessaire au pelage (Coacervation complexe)

Après l’étape d’enduction, le potentiel d’adhésion de ces papiers autoadhésifs est évalué par un test de pelage (tableau n°4).

Le bain 1 est trop dilué et ne permet pas de faire une enduction satisfaisante, la masse déposée étant trop faible. Ceci se traduit par une énergie d’adhésion nulle. L’enduction réalisée avec le bain 2 a mis en évidence un phénomène d’encrassement de la barre Meyer du fait de sa viscosité élevée. L’enduction n’est pas optimale et finalement la quantité déposée est en retrait par rapport aux bains 3, 4 et 5. Le dépôt obtenu permet tout de même de coller les deux papiers ensemble mais l’énergie de pelage demeure faible. Le bain 3 fournit les meilleurs résultats. En effet sa formulation permet une bonne machinabilité lors de l’enduction et le poids de couche déposée assure une énergie d’adhésion de 94 J/m². Les bains 4 et 5 donnent des résultats équivalents mais légèrement inférieurs avec des valeurs respectives de 76 et 71 J/m².

Essais pilote

Ces essais ont été réalisés uniquement à partir des microcapsules synthétisées par voie in situ aminoplaste. En effet, seul ce procédé nous permet actuellement de produire de fortes quantités de microcapsules (20 kg) compatibles avec l’emploi de la coucheuse pilote ‘Diproma’.

• Enduction

Le support utilisé est un papier couché à base de kaolin et de carbonate de calcium de grammage à l’état sec

121 g/m² et d’épaisseur moyenne de 112 µm. Le bain d’enduction utilisé présente la formulation suivante (tableau 5).

	Microcapsules	Carbonate	PVA	Latex	Matières sèches
Concentration	27,5%	78%	14%	50%	-
Parts massiques	90	10	10	10	25%

Tableau n°5 : Formulation en parts massiques du bain d’enduction utilisé sur la coucheuse Diproma (Encapsulation in situ aminoplaste)

La caractérisation rhéologique de ce bain d’enduction sur un rhéomètre cône plan montre un comportement rhéofluidifiant [11]. Pour un taux de cisaillement de 1000 s⁻¹, la viscosité mesurée est de 137 mPa.s. Le papier est dans un premier temps couché avec une lame sous une pression de 3 Psi. Dans ces conditions, l’enduction n’est pas satisfaisante. En effet, la lame tend à s’encrasser et l’enduction n’est pas homogène sur toute la largeur de la bobine. Dans un second temps, l’enduction s’effectue donc à l’aide d’une barre. Cette fois-ci l’enduction se passe sans encombre. Cependant, le bain étant faiblement concentrée, le temps de passage en sècherie doit être optimisé et la vitesse de la coucheuse réduite à 10 m/min. Une fois couché, le papier a un grammage de 150 g/m² en l’état et de 143 g/m² à l’état sec. Le grammage de la couche déposée est donc 22,1 g/m².

• Caractérisation au Microscope Electronique à Balayage

La coupe transversale de la figure n°7 met en évidence le dépôt de microcapsules réalisé lors de l’enduction (zone 1). D’une épaisseur d’environ 30 µm, il adhère bien au papier et à sa couche pigmentaire déjà présente (zone 2). Le reste de la coupe présente les fibres (zone 3) ainsi qu’une couche sur la face verso du papier support (zone 4).

• Test de pelage

L’évaluation du potentiel d’adhésion est réalisée de deux façons différentes. Dans un premier cas, comme précédemment, on applique une face couchée sur une face de papier vierge. Dans un second cas, on augmente artificiellement l’épaisseur de la couche en mettant en contact deux faces de papier couché avec les microcapsules. Les résultats obtenus dans ces conditions sont respectivement de 173 J/m² et 232 J/m² ce qui représente 68 et 91 % du potentiel d’adhésion de l’adhésif commercial (253 J/m²).

• Essais d’impression sur pilote industriel

Les étiquettes autoadhésives étant principalement imprimées par procédé flexographique, il était donc judicieux de vérifier le potentiel des microcapsules à résister aux

forces de compression lors du transfert d'encre de l'étape d'impression. A cet effet, le papier couché sur la machine Diproma a été imprimé en flexographie sur un pilote industriel (rotative de 5 groupes d'impression, 30 cm de laize, tension de bande : 2,5 N/cm, vitesse de l'essai : 9 m/min, séchage infrarouge et air pulsé).

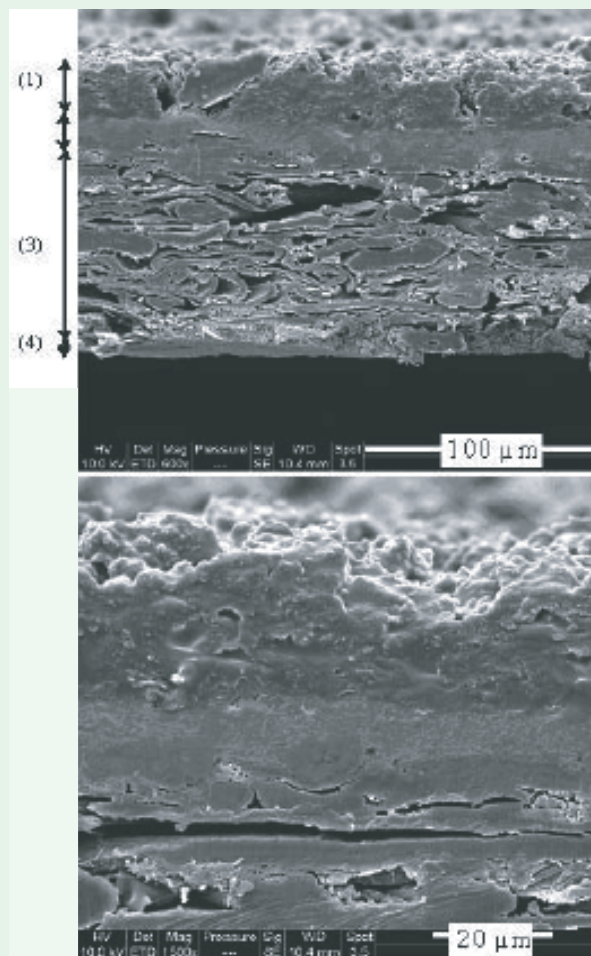


Figure n°7 : Coupe du papier (MEB) après enduction pilote (Encapsulation in situ aminoplaste)

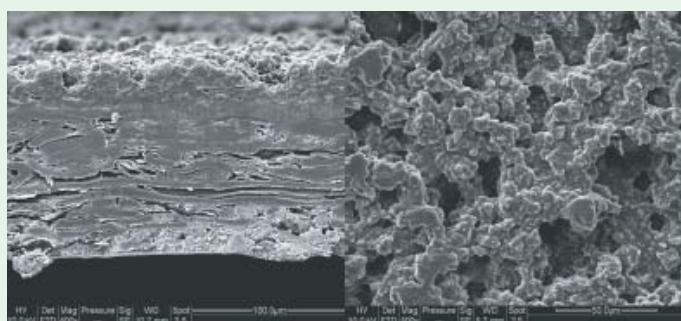


Figure n°8 : Coupe et face du papier (MEB) après impression flexographique sur pilote (Encapsulation in situ aminoplaste)

L'impression d'un aplat a été réalisé au cours de laquelle aucun problème de machinabilité ni de qualité d'impression n'a été rencontré : pas de dépôt d'adhésif par exemple sur les groupes d'impression, pas d'aspect poisseux du papier après impression, pas de problème de bobinage. L'observation au Microscope Electronique à Balayage (coupe et face) confirme cet état de fait puisque les capsules ne sont pas endommagées (Fig.8).

CONCLUSION

Un adhésif commercial, a pu être encapsulé par deux méthodes différentes. La première est la polymérisation in situ d'une résine à base de mélamine-formaldéhyde. Ces capsules synthétiques, une fois séchées, forment une poudre. La seconde méthode d'encapsulation est une coacervation de matériaux issus de la biomasse végétale ou animale: le chitosane, issu des carapaces de crustacées ; la gélatine, issue de tissus conjonctifs animaux ; la carboxyméthyl-cellulose, issue du bois ou des résidus agricoles. Les capsules obtenues ont tendance à s'agglomérer mais cette méthode présente l'avantage d'utiliser des matériaux renouvelables. Dans les deux cas, les capsules obtenues ont un diamètre sensiblement égal à celui des micelles de l'émulsion dont elles sont issues. Les capsules contenant l'adhésif commercial ont donc un très faible diamètre car cet adhésif est vendu sous forme d'émulsion stable dont la taille des particules se situe aux alentours de 0,6 µm. L'enduction des capsules a été réalisée essentiellement avec des barres filetées et a permis de déposer jusqu'à 22 g/m² de bain d'enduction à 60 % d'adhésif lors d'essais pilotes. Un tel dépôt permet par la suite d'effectuer un collage lorsque l'on applique une pression sur le papier. La qualité du collage dépend de la quantité de capsules déposée. Les meilleures enductions présentent une énergie au pelage d'environ 170 J/m² contre 250 J/m² pour l'adhésif seul, l'adhésion obtenue est donc satisfaisante. Enfin, les papiers couchés avec les microcapsules montrent une bonne aptitude aux transformations ultérieures et peuvent être imprimés, au moins en flexographie ou la pression exercée est relativement faible, sans endommager les capsules. En outre, les papiers gardent leur potentiel adhésif après avoir été imprimés.

REMERCIEMENT :

les auteurs souhaitent remercier la communauté Européenne pour son support financier dans le cadre du projet CRAFT-STAR

BIBLIOGRAPHIE

- [1] I. Benedek - Pressure-Sensitive Adhesives and Applications, Second Edition CRC Press 2004, ISBN 0824750594
- [2] A. Gandini, S. Hariri, J.F. Le Nest, Polymer 2003, 44(25), 7565-7572.
- [3] Material Science of Chitin and Chitosan, Edited by Uragami, Tadashi; Tokura, Seichi Springer, Jointly published with Kodansha Scientif 2006 ISBN 9783540328131
- [4] M. Reynolds - Brevet 2319267 - 1998 - Microcapsules for pressure sensitive recording paper and the methods for producing the same.
- [5] Nellessen et al. - Brevet américain 6306250 B1 - 2001 - Method of removing capsule oils from self-copying paper.
- [6] Kraft, Keith A - Brevet Européen 0569285 - Colloid to increase coefficient of friction in carbonless paper pad coating.
- [7] B. Truffi - Elaboration de nouveaux papiers thermiques – 2000 - Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble - Préparée au laboratoire de Génie des Procédés Papetiers – LGP2 UMR 5518 – BP 65 - 38402 Saint Martin d'Hères.
- [8] J. Empereur., D. Chaussy, Gandini A., Belgacem M. N. - Proceedings du 28th Annual Meeting of the Adhesion Society, p 442-444, ISSN 1086-9506. Mobile, february 13-16, 2005.
- [9] J. Empereur - Conception de nouveaux papiers autoadhésifs - 2006 – Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble - Préparée au laboratoire de Génie des Procédés Papetiers – LGP2 UMR 5518 – BP 65 - 38402 Saint Martin d'Hères.
- [10] L. Bradeley, R. Venditti, H. Jameel, Tappi J., 2001, 84, 70.
- [11] J. Empereur, N. Belgacem, D. Chaussy, Macromolecular Materials and Engineering, 2008, 293 (3), 167-172, ISSN : 1438-7 492

Il n'est jamais trop tôt pour s'informer !

Abonnez-vous à

www.groupenp.com

depuis 1878 au service de l'industrie papetière
la papeterie



Partenaire de votre image papetière

ENP
Énergie & Environnement