

Microencapsulation d'un adhésif sensible à la pression par spray-drying et spray-cooling

Cécile Gavory¹, Robin Abderrahmen², Pierre Laurent¹, Jean-Pierre Valour¹,
Didier Chaussy², Mohamed Naceur Belgacem², Hatem Fessi¹, Stéphanie Briançon^{1*}

¹ Université de Lyon, F-69622, Lyon, France, Université Lyon 1, Villeurbanne, CNRS, UMR 5007, LAGEP.

² Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers, Grenoble INP-Pagora, CNRS, UMR 5518, Saint Martin d'Hères, France.

*auteur correspondant : stephanie.briancon@univ-lyon1.fr

Résumé : L'encapsulation d'un adhésif industriel dans des microparticules à base d'ethylcellulose et d'huile de palme a été réalisée par spray drying et spray cooling sur un appareil de laboratoire. Les poudres obtenues par spray drying présentent une adhésion quasiment nulle malgré la rupture des particules. Les poudres obtenues par spray cooling présentent elle une adhésion bien supérieure, avec une force maximale de 5-6N pour une charge de 50% en adhésif dans les particules. Dans les deux cas, les forces de rupture (de l'ordre de quelques centaines de μN) évoluent linéairement avec la taille des particules.

1. Introduction

L'objectif de ces travaux est de concevoir de nouveaux complexes auto-adhésifs, comme les étiquettes, en éliminant le dorsal siliconé pour des raisons économiques d'une part et de contraintes environnementales d'autre part. A l'heure actuelle, le principe classique de fabrication des complexes auto-adhésifs implique quatre éléments principaux : un *frontal*, qui comporte le plus souvent une impression et est la partie visible du complexe adhésif, un *adhésif*, une *couche anti-adhérente* de silicone et un *dorsal*. Lors de l'utilisation, l'ensemble dorsal/silicone est détaché du complexe pour dévoiler l'adhésif associé au frontal et permettre son collage sur un support. Le dorsal siliconé, également appelé « glassine », est destiné à être jeté. Or, il s'agit de la partie la plus coûteuse d'un complexe auto-adhésif, qui est par ailleurs difficilement recyclable [1]. La possibilité de réaliser des complexes autoadhésifs sans glassine a ainsi été envisagée. Pour cela, l'adhésif peut-être auto-protégé en l'incorporant dans des microparticules jouant le rôle de carapace protectrice. Ces dernières doivent posséder une paroi suffisamment étanche et résistante pour ne pas céder aux moindres contraintes mécaniques de cisaillement ou de compression lors des étapes de fabrication, de transport et de stockage du produit. En revanche, elles doivent céder sous l'application d'une pression et libérer l'adhésif lors de leur emploi par l'utilisateur final. Les méthodes d'encapsulation choisies pour l'étude sont de type mécanique et se basent sur la nébulisation (procédés de spray drying et spray cooling). Le procédé de spray drying consiste à sécher par contact avec de l'air chaud une dispersion contenant l'émulsion d'adhésif et le matériau d'enrobage pour encapsuler les gouttes d'adhésifs dans ce matériau. Dans le procédé de spray cooling, l'émulsion est tout d'abord dispersée à chaud dans le matériau d'enrobage fondu, la pulvérisation de cette dispersion dans un courant d'air froid provoque la solidification du matériau autour et l'encapsulation de l'adhésif. Dans les deux cas, la démarche adoptée a consisté à sélectionner des formulations et des paramètres de procédé en regard constant de l'emploi des microparticules formées pour la confection des complexes auto-adhésifs en aval. Il a en particulier s'agit de prendre en compte des contraintes liées à la phase d'enduction et d'assurer des propriétés d'adhésion et de résistance mécanique adaptées à leur utilisation.

2. Matériels et méthodes

2.1 Adhésif

L'adhésif utilisé dans cette étude a fait l'objet d'une sélection préalable basée sur ses propriétés physicochimiques et sa force d'adhésion, l'adhésif industriel E2043AE (société Sealock) a été retenu [2]. Cet adhésif se présente sous la forme d'une émulsion aqueuse à 60% de matière sèche et une énergie d'adhésion de 47J/g.

2.2 Spray Dryer

L'atomiseur utilisé pour le spray-drying est un dispositif co-courant de laboratoire de marque Büchi et de modèle « Mini Spray Dryer » B-191 dans sa configuration initiale. (Büchi, Switzerland) représenté sur la figure 1. Les préparations à pulvériser sont maintenues sous agitation (1) puis entraînées à débit fixé grâce à une pompe (3) dans la buse de pulvérisation (5). Il s'agit d'une buse bi-fluide de diamètre 0.7mm à mélange externe. Les gouttes formées par pulvérisation entrent en contact en 8 avec l'air de séchage à température d'entrée fixée et sèchent dans la colonne d'atomisation (7) avant d'être récupérées dans le collecteur (11) après séparation par un cyclone (10).

Le même appareillage a été utilisé pour les essais de spray cooling après modification pour assurer la pulvérisation de la solution à chaud d'une part et la solidification par contact avec de l'air froid d'autre part. Pour cela un système de chauffe de la préparation à pulvériser depuis le récipient de stockage (1) jusqu'à la pulvérisation (5) a été mis en place, ainsi qu'un climatiseur pour refroidir l'air (température minimale 16°C) à l'entrée (en 6).

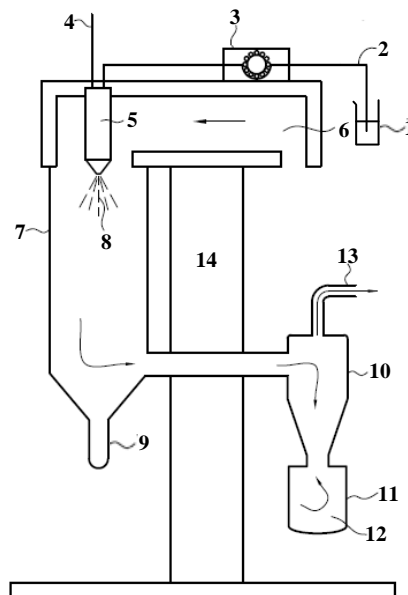


Figure 1 : Schéma de principe du spray dryer de laboratoire

2.2. Caractérisation des poudres formées

Les caractérisations suivantes ont été réalisées systématiquement sur les poudres produites : distribution de taille (granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000), taux d'humidité (thermobalance MA45, Sartorius), morphologie (Microscopie Electronique à Balayage Environnemental, ESEM, JCM-5000 Neoscope, Jeol), rendement global. Par ailleurs des tests de résistance mécanique par indentation et des tests de pelage ont également été menés sur les poudres sélectionnées par la caractérisation précédente.

2.2.1 Tests de résistance mécanique

Les tests mécaniques ont permis de caractériser la résistance à la rupture de particules unitaires. Ces tests ont été réalisés par la société CSM Instruments (Peseux, Suisse). Des appareils dédiés à l'indentation ont été utilisés, mais la pointe Berkovich classiquement employée a été remplacée ici par un poinçon plat de diamètre 20 μ m. Pour des raisons à la fois de sensibilité et de disponibilité, deux types d'appareils ont été utilisés : un « Nano Hardness tester » (NHT) et un « Ultra Nanoindenteur » (UNHT). Les mesures ont été faites sur des particules obtenues par spray-drying et par spray-cooling déposées sur une lame de verre : dans chaque cas, des particules de diamètres différents ont été testées de manière à étudier l'impact de ce paramètre sur les forces de rupture. La vitesse de charge du poinçon, la résolution et la charge maximale étaient respectivement de 2 mN/min, 40 mN et 1 mN. La force de contact entre le poinçon et les particules était de 10 μ N. La force sur le poinçon et la profondeur de pénétration sont enregistrées en continu.

2.2.2 Tests de pelage

Le test de pelage permet de déterminer la force requise pour enlever un matériau adhésif de son support suivant un angle et une vitesse définis après avoir été appliqué dans des conditions précises, il constitue une des méthodes d'évaluation des propriétés d'adhésion. Les essais ont été réalisés au Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP₂) sur un appareil « Peel Tester » modèle 225-1, Thwing Albert Company. Les microparticules doivent d'abord être déposées en couche mince sur un support papier avec un filmographe (Eriksen). Les bandes comportant le dépôt de la suspension de microparticules sont ensuite séchées pour éliminer l'eau. Une seconde bande de support papier vient recouvrir le dépôt et le complexe adhésif est formé par calandrage puis soumis au test de pelage qui consiste à mesurer la force (F) requise pour le décollage du support supérieur. Par ailleurs, l'énergie d'adhésion par gramme de matière sèche déposée a été calculée pour l'adhésif et les particules contenant l'adhésif selon l'équation 1. La longueur et la surface de pelage prises en compte pour ce calcul pour chaque test sont de 6,7.10⁻² m et 2,0.10⁻³ m² respectivement.

$$E = \frac{F \times L}{G \times S} \quad (1)$$

Avec E l'énergie d'adhésion (J/g), F la force d'adhésion (N), L la longueur de pelage (m), G le grammage sec de produit déposé (g/m²) et S la surface de pelage (m²)

3. Résultats

3.1 Spray drying

Des essais préliminaires ont été menés afin d'évaluer la faisabilité de l'encapsulation de l'adhésif par spray drying. L'éthylcellulose, sous forme de dispersion aqueuse de nanoparticules (Aquacoat[®]) a été choisi comme matériau d'enrobage. L'objectif est d'obtenir des particules de tailles inférieures à 100µm avec une distribution étroite et un rendement suffisant (supérieur à 50% à l'échelle laboratoire) tout en conservant un rapport adhésif/enrobant le plus important possible. Le rendement est défini par l'équation 2, avec m les masses de poudre récupérée et de la préparation et ES l'extrait sec de la préparation.

$$\eta_{SD} = \frac{m_{\text{particules récoltées}}}{m_{\text{préparation}} \times E.S._{\text{préparation}}} \quad (2)$$

Il s'est avéré que la proportion d'adhésif ne devait pas excéder 30% pour obtenir un rendement non nul, la formulation a été fixée à : 25% d'adhésif ; 75% d'Aquacoat[®] plastifié à 10% avec de la triacétine. Les conditions opératoires définies sont les suivantes : débit de liquide 3.4 ml/min, température d'entrée d'air 140°C, débit d'air comprimé dans la buse 600 l/h et aspiration de 100%. La température de sortie d'air était de 90°C ± 2°C. Les particules produites dans ces conditions ont été analysées plus en détail et leur comportement mécanique ainsi que leur adhésion ont été évalués.

3.1.1 Taille, morphologie et rendement

Les caractéristiques principales des poudres obtenues avec ou sans adhésif à 25% sont rassemblées dans le tableau 1.

Propriétés	Matières premières		Poudres après spray drying	
	émulsion PSA	Aquacoat [®]	Sans adhésif	Avec adhésif (25%)
rendement (%)	-	-	62	57
distribution de taille:				
D _{3,2} (µm)	0.792 ± 0.002	0.112 ± 0.000	3.165 ± 0.001	5.544 ± 0.105
SPAN	6.029 ± 0.085	1.493 ± 0.001	1.296 ± 0.001	2.397 ± 0.232
humidité (%)	40	30	0.97	0.91

Tableau 1: Propriétés des matières premières et des poudres sèches.

L'observation microscopique (figure 2) montre que si les deux types de particules sont sphériques, celles exemptes d'adhésif sont lisses alors que celles contenant 25% d'adhésif présentent des irrégularités et des cavités en surface. La structure interne du premier type de particules s'apparente à une coque d'Aquacoat[®] plastifié vide alors que celle des particules contenant l'adhésif est plus complexe et peut être qualifiée de « polynucléaire » : une multiplicité de cavités contenant l'adhésif est enrobée par l'Aquacoat[®] plastifié. Cette observation est cohérente avec les travaux de Nadiyanto et al. [3] qui indiquent que dans le cas de l'atomisation-séchage d'un mélange de deux populations de particules de tailles distinctes, les particules plus petites ont tendance à se déplacer et s'arranger plus rapidement à l'interface air/gouttelette, ce qui fait qu'elles enrobent finalement les plus grosses particules (gouttes dans notre cas).

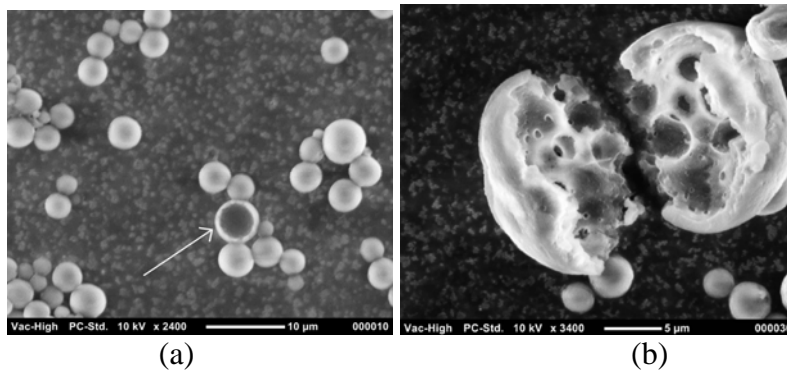


Figure 2 : Particules obtenues par spray drying sans adhésif (a) ou avec 25% d'adhésif (b)

3.1.2 Propriétés mécaniques

Des tests de rupture réalisés pour chaque échantillon sur des particules unitaires de diamètres compris entre 2 et 12 μm montrent des forces de rupture qui s'échelonnent entre 25 et 650 μN , ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par d'autres auteurs sur des particules de tailles équivalentes [4-6]. Pour chaque échantillon, une tendance linéaire est tirée des données forces de rupture/diamètres de particules : plus la taille des particules augmente, plus la force nécessaire à leur rupture est grande (figure 3). Ces observations sont également en accord avec la littérature [4, 5, 7]. La représentation de la force de rupture normée par l'aire du disque au diamètre des particules en fonction de leurs tailles ne permet pas de dégager de tendance pour les particules exemptes d'adhésif alors que celles en contenant 25% semblent plus aisées à rompre quand leur diamètre augmente. Enfin, il s'avère que les particules contenant l'adhésif sont plus fragiles que les autres, ce qui peut s'expliquer par les différences de matériaux et de structures.

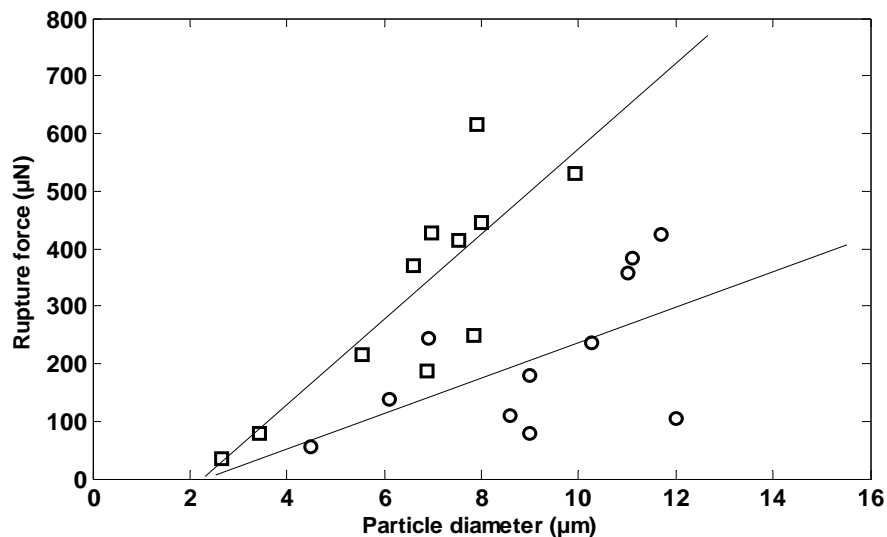


Figure 3: Force de rupture de particules (□) sans adhésif et (○) avec 25% d'adhésif en fonction du diamètre [8]

3.1.3 Propriétés d'adhésion

Les tests de pelage ont montré une force d'adhésion inférieure à 0,2 N, ce qui s'avère très faible et proche de l'ordre de grandeur du bruit existant sur l'appareil. La rupture des

particules après calandrage a pourtant été observée en microscopie électronique. Plusieurs hypothèses peuvent être faites pour expliquer cette importante perte d'adhésion, sachant qu'il est probable qu'une combinaison de facteurs entre en compte : un ratio cœur/carapace bas, des tailles de particules faibles qui font que ces particules équivalent alors à de nombreux petits réservoirs contenant chacun très peu d'adhésif et une dénaturation possible des qualités adhésives lors du séchage.

3.2. Spray cooling

Le spray cooling est basé sur l'utilisation d'un matériau à l'état fondu dans lequel l'émulsion d'adhésif est dispersée. Un screening de diverses matières grasses basé sur la température de fusion et les propriétés thermiques a permis de sélectionner l'huile de palme hydrogénée (GV60, température de fusion 60°C) comme matière d'enrobage. Les particules à base de GV60 et contenant 0, 20 et 40% d'émulsion d'adhésif ont été préparées en faisant varier les conditions opératoires dans les plages suivantes : température de la préparation 76°C-90°C, débit de préparation 16-27 mL.min⁻¹, température de l'air de refroidissement comprise entre 17 et 20°C, débit 24-32 m³/h, pression d'air comprimé de 4-6 bar.

3.2.1 Taille, morphologie et rendement

Contrairement au spray-drying, le procédé de spray-cooling ne se base pas sur un séchage; il est donc légitime de penser qu'une partie de l'eau de l'émulsion d'adhésif est conservée au sein des particules produites. Pour cette raison, le rendement en produit a été calculé par l'équation 2 :

$$\eta_{SC} = \frac{m_{particules}}{m_{colle} + m_{matière\ grasse} + m_{tensioactif}} \quad (2)$$

Les rendements en produit sont bons dans chacune des conditions, compris entre 70% et 93%. La morphologie des particules s'avère globalement sphérique et leurs tailles sont inférieures à 200 µm. Les observations MEB montrent que les plus grosses entités détectées par le granulomètre laser sont des agrégats et que les tailles des particules individuelles n'excèdent pas 100 µm (figure 5). La proportion résiduelle en eau représente jusqu'à 10% en masse des particules, mais est le plus souvent inférieure à 5%.

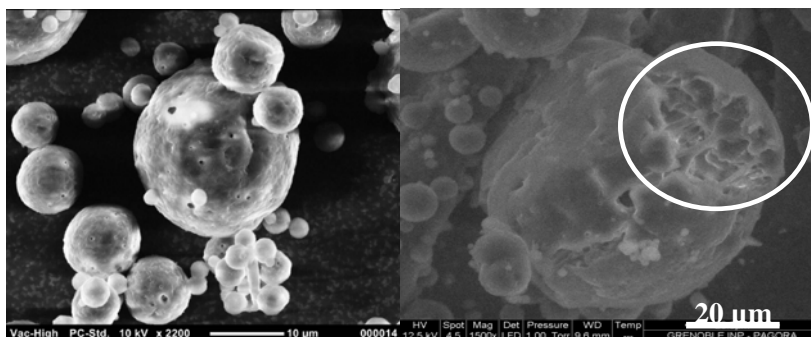


Figure 4 : Particules obtenues par spray cooling avec 40% d'adhésif

3.2.2 Propriétés mécaniques

Les tests de rupture réalisés sur des particules individuelles de diamètre compris entre 5 et 20 μm montrent des forces de rupture comprises entre 80 et 810 μN (figure 5). L'ordre de grandeur est le même que pour les poudres obtenues par spray drying cependant, à diamètre équivalent, les forces de rupture des particules à base de matière grasse sont inférieures. Ceci peut être attribué au contenu en adhésif qui est bien supérieur, d'où des différences probables de structure interne. La tendance linéaire est toutefois retrouvée dans ce cas aussi, il n'est en revanche pas possible de déterminer une influence des paramètres opératoires utilisés.

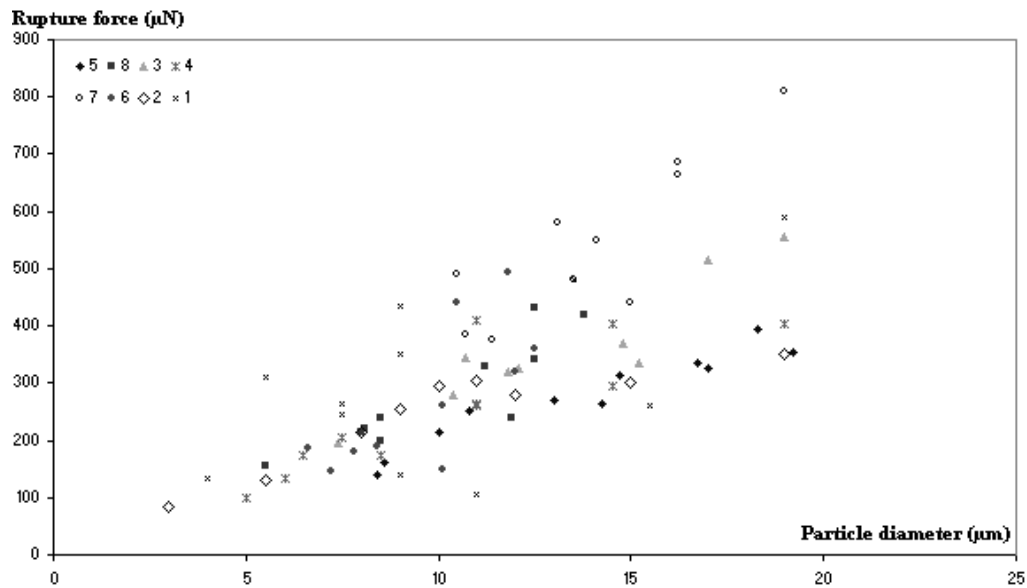


Figure 5 : Force de rupture des particules d'adhésif en fonction du diamètre

3.2.3 Propriétés d'adhésion

Les forces d'adhésion mesurées par pelage varient entre 0,2 et 5,2 N pour une énergie d'adhésion de 0,28 à 8,7 J/g, soit des forces largement supérieures à celles obtenues en spray drying. L'adhésion augmente avec la quantité d'adhésif (figure 6), une teneur de 40-50% en adhésif pourrait correspondre à des valeurs satisfaisantes d'adhésion (proches de celles obtenues avec des timbres ou certaines enveloppes peu adhésives comme les enveloppes kraft). Par ailleurs la présence d'eau dans les particules, même si elle est faible (5%) ce qui signifie que la majeure partie de l'eau s'est évaporée durant la production des particules, permet d'augmenter la capacité d'adhésion. Il serait donc intéressant de limiter les pertes d'eau durant le spray cooling.

4. Conclusion

L'élaboration par spray-drying de microparticules contenant un adhésif sensible à la pression, même si possible avec un rendement satisfaisant, ne s'est pas avérée concluante du point de vue des propriétés d'adhésion. La dénaturation probable de l'adhésif et l'évaporation de toute l'eau qu'il contient initialement semblent être des freins à la réussite de l'encapsulation. Le procédé de spray drying ne paraît pas prometteur sauf avec un adhésif différent. En revanche, des adhésions significatives ont été obtenues avec des microparticules

formées par spray-cooling. Les niveaux d'adhésion atteints avec cette méthode d'encapsulation ne permettent pour l'instant pas d'envisager l'utilisation de telles microparticules pour des étiquettes mais pourraient convenir pour des applications nécessitant des niveaux d'adhésion moindres, comme les timbres ou certaines enveloppes. Le spray-cooling semble donc être la technique d'encapsulation la plus intéressante pour produire des complexes suffisamment adhésif.

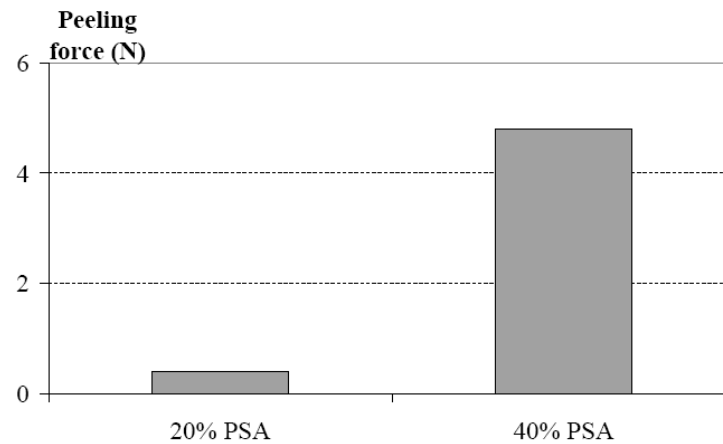


Figure 6: Force d'adhésion des microparticules contenant 20% et 40% d'adhésif.

5. Références

- [1] Empereur J., Belgacem M.N., Chaussy D., Silicone liner-free pressure-sensitive adhesive labels, *Macromolecular Materials and Engineering*, 293-3 (2008) 167-172.
- [2] Abderrahmen R., Gavory C., Chaussy D., Briançon S., Fessi H.; Belgacem M., Industrial pressure sensitive adhesives suitable for physicochemical microencapsulation, *Int. J. Adhes. Adhes.* 31 (2011) 329-633.
- [3] Nandiyanto A., Okuyama K., Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges. *Advanced Powder Technology* 22 (2011) 1-19.
- [4] Sun G., Zhang Z., Mechanical properties of melamine-formaldehyde microcapsules, *Journal of Microencapsulation*, 18-5 (2001) 593-602.
- [5] Sun G., Zhang Z., Mechanical strength of microcapsules made of different wall materials. *International Journal of Pharmaceutics*, 242 (2002) 307-311.
- [6] Zhang Z. et al., Characterisation of the breaking force of latex particle aggregates by micromanipulation, *Particle and Particle Systems Characterization*, 16 (1999) 278-283.
- [7] Zhang Z., Stenson J., Thomas C., Micromanipulation in mechanical characterisation of single particles. In *Characterization of Flow, Particles and Interfaces. Advances in Chemical Engineering* (2009) Academic Press, 29-85.
- [8] Gavory C., Abderrahmen R., Valour J.P., Chaussy D., Belgacem M., Fessi H., Briançon S., Encapsulation of a pressure-sensitive adhesive by spray-drying: microparticles preparation and evaluation of their crushing strength, *J. Microencapsulation*. 29 (2012) 185-193.
- [9] 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 (2012).