

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 18594

(54) Procédé de traitement d'une dispersion aqueuse de microcapsules pour en éliminer le formaldéhyde résiduel.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). B 01 J 13/02.

(22) Date de dépôt..... 27 août 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 27 août 1979, n° 109 378/1979.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 10 du 6-3-1981.

(71) Déposant : Société dite : KANZAKI PAPER MANUFACTURING CO., LTD., résidant au Japon.

(72) Invention de : Tetsuro Horiiike, Tomoyuki Okimoto et Tomoharu Shiozaki.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Rinuy, Santarelli,
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

La présente invention concerne un procédé de traitement d'une dispersion aqueuse de microcapsules, et elle a plus particulièrement trait à un procédé d'élimination du formaldéhyde résiduel d'une dispersion aqueuse de microcapsules dont chacune a sa paroi formée d'une résine de polycondensation d'un aldéhyde, obtenue par polycondensation du formaldéhyde et d'une amine en présence d'un catalyseur acide.

Des microcapsules trouvent leurs applications dans de nombreux domaines tels que les papiers de copiage sensibles à une pression, les papiers thermosensibles d'enregistrement, les adhésifs, les engrais, les substances pharmaceutiques, les produits alimentaires, les produits cosmétiques, etc. On connaît divers procédés de production de microcapsules utiles à ces différentes fins. Parmi ces procédés, on note le procédé de "coacervation", le procédé de "polycondensation interfaciale" et le procédé de "polymérisation in situ". Il est également connu que des microcapsules, dont chacune a sa paroi formée d'une résine de polycondensation d'un aldéhyde obtenue par polycondensation du formaldéhyde avec une amine, se distinguent par leur résistance à l'eau et leur résistance aux solvants. Par exemple, le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 516 941 et le brevet de la République d'Afrique du Sud N° 62-939 font connaître un procédé de production de microcapsules dans lequel des parois de capsules en résine de polycondensation urée-formaldéhyde sont formées par application de la technique de "polymérisation in situ". Le brevet japonais mis à l'inspection publique en 1976 sous le N° 9079 révèle un autre procédé de production de microcapsules dans lequel les parois de capsules en résine de polycondensation urée-formaldéhyde sont formées par l'utilisation d'un modificateur du système réactionnel. Les brevets japonais mis à l'inspection publique en 1962 sous le N° 12 380, en 1963 sous le N° 12 518 et en 1973 sous le N° 4717 font connaître certains procédés permettant de conduire efficacement la réaction de polycondensation d'un aldéhyde à l'interface entre une huile et de l'eau par l'utilisation d'une liaison

chimique ou physico-chimique. Le brevet britannique N° 1 190 721 décrit un autre procédé de production de microcapsules dans lequel des parois complexes de capsules sont formées à partir d'un polymère apte à la mise en suspension et d'un polymère hydrophile par réaction d'un phénol polyhydroxylé avec un aldéhyde. Le brevet japonais mis à l'inspection publique en 1972 sous le N° 51 714 révèle un procédé de formation de parois de capsules en résine de polycondensation par précipitation d'alcool polyvinylique et d'un phénol polyhydroxylé par l'utilisation d'un agent de séparation des phases, puis conduite de la polycondensation avec un aldéhyde. Le brevet japonais mis à l'inspection publique en 1973 sous le N° 57 892 décrit un procédé de production de microcapsules dans lequel les parois de capsules sont formées d'un produit de polymérisation obtenu par réaction de coagulation entre un aldéhyde et un phénol polyhydroxylé complexé avec l'alcool polyvinylique. Le brevet japonais mis à l'inspection publique en 1972 sous le N° 20 069 révèle un procédé de polycondensation de polyamine et d'un aldéhyde par l'utilisation du procédé de "polycondensation interfaciale".

Parmi les aldéhydes qui peuvent être utilisés pour former des parois de capsules en résine de polycondensation d'un aldéhyde dans les procédés mentionnés ci-dessus, on note le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le butyraldéhyde, le crotonaldéhyde, le benzaldéhyde, le glutaraldéhyde et le furfural. Le formaldéhyde est très apprécié à cause de sa bonne aptitude à former des parois de l'épaisseur d'un film. Toutefois, l'utilisation du formaldéhyde est par ailleurs désavantageuse à cause de son odeur âcre et de son caractère toxique. L'utilisation du formaldéhyde est réglementée par des lois sévères. Il est donc désirable de préparer une dispersion aqueuse de microcapsules de telle manière qu'il n'y reste sensiblement pas de formaldéhyde. Toutefois, étant donné que pour former des parois de capsules douées des bonnes propriétés désirées, il est essentiel d'utiliser un excès de formaldéhyde, l'existence d'une certaine quantité de formaldéhyde

résiduel dans la dispersion de microcapsules est inévitable. Apparemment, cela restreint grandement l'utilité des dispersions de microcapsules.

On a tenté d'éliminer le formaldéhyde résiduel d'une dispersion aqueuse de microcapsules dont les parois sont formées d'une résine de polycondensation d'un aldéhyde. Le brevet japonais mis à l'inspection publique en 1979 sous le N° 5874 décrit un procédé d'élimination d'un excès de formaldéhyde d'une dispersion de microcapsules dont les parois sont formées d'un produit de polycondensation urée-formaldéhyde par addition à cette dispersion de sulfate d'hydroxylamine, puis alcalinisation du système. Dans ce procédé, l'agent utilisé pour éliminer le formaldéhyde est limité au sulfate d'hydroxylamine. En outre, conformément à diverses expériences effectuées par la Demanderesse, on a constaté que l'alcalinisation de la dispersion de microcapsules avait pour effet de réduire la résistance aux solvants des microcapsules.

Le principal but de la présente invention est de trouver un procédé perfectionné d'élimination du formaldéhyde résiduel d'une dispersion aqueuse de microcapsules dont les parois sont formées d'une résine de polycondensation d'un aldéhyde, obtenue par polycondensation de formaldéhyde avec une amine en présence d'un catalyseur acide.

Un autre but de l'invention est de trouver un procédé pour éliminer efficacement le formaldéhyde résiduel d'une dispersion aqueuse de microcapsules du type défini par un traitement de modification chimique, sans altérer les très bonnes propriétés des parois des capsules.

Un autre objectif de l'invention est de trouver un procédé d'accélération de la réaction d'élimination du formaldéhyde résiduel d'une dispersion aqueuse de microcapsules du type défini.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description détaillée qui va suivre.

Conformément à l'invention, le procédé pour éliminer le formaldéhyde résiduel d'une dispersion aqueuse de

microcapsules, dont la paroi est formée d'une résine de polycondensation d'un aldéhyde obtenue par polycondensation de formaldéhyde avec au moins une amine en présence d'un catalyseur acide, comprend en association les opérations qui consistent : à alcaliniser la dispersion aqueuse, à y ajouter au moins un catalyseur de réaction qui est choisi dans le groupe comprenant des hydroxydes métalliques, des phosphates, des sels de calcium et des sels de magnésium et à chauffer et agiter la dispersion aqueuse pour provoquer une réaction afin d'en éliminer le formaldéhyde résiduel. De préférence, au moins une substance choisie entre des saccharides, leurs dérivés et l'acétoïne coexiste avec le catalyseur de la réaction dans la dispersion aqueuse.

Le procédé d'élimination du formaldéhyde résiduel d'une dispersion aqueuse de microcapsules conforme à l'invention est applicable à toutes dispersions aqueuses de microcapsules dans la mesure où chacune des microcapsules comprend une paroi formée d'une résine de polycondensation d'un aldéhyde obtenue par polycondensation de formaldéhyde avec au moins une amine en présence d'un catalyseur acide. Des dispersions de microcapsules de ce genre peuvent être préparées par tous procédés connus et classiques. Parmi les catalyseurs acides avantageux à utiliser, on peut mentionner des acides hydrosolubles tels que l'acide formique, l'acide acétique, l'acide citrique, l'acide p-toluène-sulfonique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide pectique, la carboxyméthylcellulose, l'acide polyacrylique, des produits d'hydrolyse de copolymères d'acide maléique, etc.

La matière qui participe à la formation de la paroi consistant en un film de résine de polycondensation d'aldéhyde, par polycondensation de cette matière avec le formaldéhyde, peut être une matière de tout type connu. Parmi les matières dont on apprécie l'utilisation à cette fin, on mentionne des amines telles que l'urée, la thiourée, la guanidine, le dicyandiamide, le cyanamide du biuret et la mélamine. Les matières les plus appréciées sont l'urée et la mélamine.

Les dispersions aqueuses de microcapsules ainsi préparées ont habituellement un pH de valeur relativement faible, par exemple de 5,5 ou moins. Il est impossible ou extrêmement difficile d'éliminer le formaldéhyde de la dispersion de microcapsules à des pH compris dans une plage s'abaissant au-dessous de 5,5. Conformément à l'invention, le pH de la dispersion aqueuse de microcapsules est ajusté à une valeur égale ou supérieure à 11,0 avant la conduite d'un traitement de modification pour éliminer le formaldéhyde. Il est inutile d'élever excessivement la valeur du pH. Habituellement, la valeur du pH pour le traitement d'élimination du formaldéhyde peut être ajustée entre 11,0 et 13,5. Diverses matières alcalines telles que la soude caustique, l'ammoniac et des amines peuvent être utilisées pour ajuster le pH de la dispersion aqueuse de microcapsules. Il est également possible d'utiliser comme agent ajustant le pH le catalyseur de réaction que l'on utilise dans la conduite de la réaction d'élimination du formaldéhyde conformément à l'invention.

Le catalyseur que l'on utilise dans la réaction d'élimination du formaldéhyde conformément à l'invention peut être choisi entre des hydroxydes de métaux, des phosphates, des sels de calcium et des sels de magnésium. Parmi les hydroxydes métalliques utiles, on mentionne l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de magnésium, l'hydroxyde de baryum, l'hydroxyde de thallium et l'hydroxyde de plomb. Des oxydes métalliques qui se transforment en hydroxydes métalliques dans l'eau peuvent aussi être utilisés. Parmi les phosphates utiles, on compte l'hydrogénophosphate de potassium, le dihydrogénophosphate de potassium, l'hydrogénophosphate de calcium et le dihydrogénophosphate de calcium. Parmi les sels de calcium utiles, on considère le carbonate de calcium, le chlorure de calcium, le nitrate de calcium et le sulfate de calcium. Parmi les sels de magnésium utiles, on considère le carbonate de magnésium, le nitrate de magnésium, le sulfate de magnésium, le chlorure de magnésium et l'acétate de

magnésium. Les composés choisis comme catalyseur de réaction peuvent être utilisés individuellement ou en mélanges. On apprécie ordinairement des hydroxydes métalliques, notamment des hydroxydes de métaux alcalino-terreux, parce qu'ils éliminent le formaldéhyde de façon particulièrement efficace. Aucune limitation appréciable n'existe en ce qui concerne la quantité de catalyseur réactionnel que l'on ajoute à la dispersion de microcapsules. La quantité de catalyseur réactionnel dépend de la nature du catalyseur que l'on utilise pour la réaction, du type de la dispersion de microcapsules à traiter, ainsi que d'autres facteurs. Toutefois, habituellement, la quantité de catalyseur utilisée pour la réaction peut se situer dans une plage d'environ 0,01 à 10 moles par mole de formaldéhyde résiduel contenu dans la dispersion de microcapsules. Dans certains cas, on peut obtenir un effet assez satisfaisant même en utilisant le catalyseur de réaction en une quantité égale ou inférieure à 0,01 mole par mole de formaldéhyde résiduel. Conformément à l'invention, l'utilisation en grande quantité d'un absorbeur de formaldéhyde qui a été nécessaire dans la technique classique est à présent inutile. En conséquence, la dégradation de la qualité des microcapsules peut être évitée et on peut empêcher la dispersion de capsules de devenir très visqueuse.

Conformément à l'invention, la dispersion aqueuse de microcapsules pendant ou après l'addition du catalyseur réactionnel est agitée à une température élevée supérieure à 30°C. Etant donné qu'un chauffage excessif est indésirable parce qu'il entraîne une altération de la qualité des microcapsules, le chauffage peut être limité de préférence à une température inférieure à 60°C. La durée de chauffage et d'agitation de la dispersion de microcapsules pour la conduite de la réaction d'élimination du formaldéhyde dépend de diverses conditions réactionnelles, mais habituellement, une durée de plusieurs heures doit être suffisante pour éliminer à peu près complètement le formaldéhyde de la dispersion aqueuse de microcapsules.

Conformément aux recherches approfondies effectuées par la Demanderesse, il a été démontré que le temps nécessaire à la réaction d'élimination du formaldéhyde de la dispersion de microcapsules peut être notablement
5 réduit par l'utilisation d'un accélérateur particulier de réaction en coexistence avec le catalyseur de réaction mentionné ci-dessus. Cet accélérateur de réaction peut consister en au moins une substance choisie entre des saccharides, leurs dérivés et l'acétoïne.

10 Parmi les saccharides utiles, on mentionne des monosaccharides tels que des trioses, par exemple l'aldéhyde glycérique et la dioxyacétone, des tétroses, par exemple l'érythrose, le thréose et l'érythréose, des pentoses, par exemple le ribose, l'arabinose, le xylose, le lyxose, le
15 xylulose et le ribulose, et des hexoses, par exemple l'allose, l'altrose, le glucose, le mannose, le gulose, l'idose, le galactose, le talose, le fructose, le sorbose, le psicose et le tagatose ; des oligosaccharides tels que le maltose, l'isomaltose, le cellobiose, le gentiobiose, le
20 mélibiose, le lactose, le turanose, le sophorose, le lamina-ribose, l'allolactose, le lactulose, le primevérose,, le vicianose, le rutinose, l'épimélibinose, le tréhalose, l'iso-tréhalose, le néotréhalose, le saccharose, l'isosaccharose, le manninotriose, le cellotriose, le robiniose, le
25 rhamniose, le gentianose, le raffinose, le mélézitose, le plantéose, le cellotétrose, le stachyose ; et leurs dérivés tels qu'un éther-sucre, par exemple le méthylglucose, le diméthylglucose et le triméthylglucose, un déoxy-sucre tel que le rhamnose et le fucose et un amino-sucre tel que la D-
30 glucosamine, la D-chondrosamine et la D-fructosamine. Les accélérateurs que l'on apprécie le plus pour la conduite de la réaction en vue d'éliminer efficacement le formaldéhyde comprennent le fructose, le glucose et le maltose. L'accélérateur de réaction peut être utilisé en une quantité
35 d'environ 0,1 à 10 parties en poids, de préférence de 0,5 à 3 parties en poids, par rapport à 1 partie en poids du catalyseur de réaction.

Les opérations de réglage du pH de la dispersion de microcapsules, d'addition d'un catalyseur réactionnel à la dispersion, d'addition d'un accélérateur réactionnel à la dispersion, de chauffage et d'agitation de cette dernière
5 conformément à l'invention peuvent être conduites successivement ou simultanément.

Ainsi, conformément à l'invention, le formaldéhyde résiduel existant dans la dispersion de microcapsules peut en être éliminé efficacement par l'utilisation d'une
10 quantité relativement faible de catalyseur de réaction et d'accélérateur de réaction et par un traitement d'agitation à une température élevée dans des conditions relativement douces sans provoquer d'altération des propriétés des parois des capsules. L'utilité des microcapsules dont les parois
15 sont formées d'une résine de polycondensation d'un aldéhyde peut être remarquablement élargie et accentuée.

L'invention est illustrée par les exemples suivants, donnés à titre non limitatif. Sauf spécification contraire, les parties et les pourcentages sont respecti-
20 vement des parties en poids et des pourcentages en poids.

EXEMPLE 1

On charge dans un récipient mélangeur équipé d'un appareil de chauffage, en vue d'obtenir une solution
25 homogène, 150 parties de solution aqueuse à 5 % d'alcool polyvinylique modifié par un anion (produit "Gohsenol T-350" de la firme Nippon Gosei Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 5 parties d'urée et 0,5 partie de résorcinol. On ajuste le pH de cette solution à 3,4 par addition d'acide chlorhydrique à
30 10 % pour préparer un milieu de production de capsules. Par ailleurs, on dissout 2 parties de lactone de violet cristal et 0,5 partie de bleu benzoyl-leucométhylénique dans 70 parties d'un alkylnaphtalène (huile "KMC" de la firme japonaise Kureha Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) pour préparer
35 une solution huileuse. Cette dernière est dispersée dans le milieu ci-dessus en vue d'obtenir une émulsion contenant, pour former les noyaux des capsules, des matières huileuses en particules moyennes de 6 micromètres. On ajoute à l'émul-

sion 12,5 parties de solution aqueuse à 37 % de formaldéhyde. On chauffe le mélange à 55°C en l'agitant modérément, on le maintient à la même température pendant 2 heures, puis on le laisse refroidir au repos pour préparer une dispersion de capsules de pH égal à 3,5 et dégageant nettement l'odeur irritante du formaldéhyde. Cette odeur est très déplaisante.

On ajuste le pH de la dispersion de capsules à 12,0 par addition d'une solution aqueuse à 20 % d'hydroxyde de sodium, 0,5 partie d'hydroxyde de calcium et 0,5 partie de fructose à la dispersion. On agite modérément le mélange à 40°C pendant 2 heures. L'odeur irritante de la dispersion disparaît au bout d'environ 1 heure d'agitation. On ajoute à la dispersion résultante 9 parties (teneur en matières solides) de solution aqueuse d'hydroxyéthylcellulose et 20 parties de poudre fine de cellulose, pour 100 parties de matières constituant le noyau de la capsule de manière à préparer une composition de revêtement des capsules.

TEMOIN 1

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, à la différence que la dispersion de capsules n'est pas traitée conformément à l'invention pour obtenir une composition de revêtement des capsules.

Chacune des compositions de revêtement préparées dans l'exemple 1 et dans l'exemple témoin 1 est appliquée sur une face d'une feuille de papier de 40 g/m² en quantité de 4 g/m² sur base sèche et elle est séchée à 120°C pendant 30 secondes en vue d'obtenir une feuille revêtue de capsules.

Le formaldéhyde qui se trouve dans la feuille revêtue de capsules ainsi obtenue est dosé par la "méthode à l'acétylacétone" dans laquelle la feuille revêtue de capsules est minutieusement découpée conformément à l'ordonnance n° 34 du Ministère Japonais de la qualité de la vie, 2,5 g de la feuille sont élués avec 100 ml d'eau distillée à 40°C pendant une heure, les impuretés sont éliminées par centrifugation, 5,0 ml de la fraction surnageante sont ajoutés à 5,0 ml de solution d'acétylacétone, le mélange est chauffé à 40°C pendant 30 minutes et il est laissé au repos pendant 30 minutes, puis son absorption est déterminée à 415 nm.

Tandis qu'on détecte la présence de 560 ppm de formaldéhyde dans la feuille revêtue de capsules de l'exemple témoin 1, on ne trouve que 25 ppm de formaldéhyde dans la feuille revêtue de capsules de l'exemple 1. Cela démontre que
5 le formaldéhyde a été efficacement éliminé par le procédé conforme à l'invention.

On a examiné en outre la résistance à la chaleur, la résistance à l'humidité et la résistance aux solvants des feuilles revêtues de capsules. On n'a pas trouvé d'altération
10 des qualités de la feuille revêtue de capsules obtenue dans l'exemple 1.

EXEMPLES 2 à 9 et EXEMPLES TEMOINS 2 et 3

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, à la
15 différence que les composés et les quantités de catalyseur et d'accélérateur de réaction ainsi que le pH, la température de chauffage et la durée de traitement de la dispersion de capsules sont modifiés conformément aux indications données sur le tableau I suivant, en vue d'obtenir des feuilles
20 revêtues de capsules. Le formaldéhyde contenu dans les feuilles résultantes revêtues de capsules a été dosé par la même méthode que dans l'exemple 1. Les résultats sont reproduits sur le tableau I suivant.

Comme le fait apparaître le tableau I, le
25 formaldéhyde résiduel des dispersions de capsules obtenues dans chaque exemple conforme à l'invention est efficacement éliminé. Les feuilles revêtues de capsules obtenues dans les exemples ne présentent aucune altération des qualités telles que la résistance à la chaleur, la résistance à l'humidité et
30 la résistance aux solvants.

TABLEAU I

Catalyseur de réaction		Accélérateur de réaction		pH	Température (°C)	Temps (heures)	Formaldéhyde (ppm)
Composé	Quantité	Composé	Quantité				
Exemple 1	Hydroxyde de calcium	0,5	Fructose	0,5	12	30	25
Exemple 2	Hydroxyde de calcium	2	Néant	-	12	40	42
Exemple 3	Hydroxyde de lithium	1,5	Fructose	1,5	12	60	8
Exemple 4	Hydroxyde de baryum	0,5	Glucose	0,5	12	40	35
Exemple 5	Hydroxyde de thallium	5	Triméthylglucose	5	11	50	40
Exemple 6	Hydroxyde de plomb	5	Fructose	5	12	40	22
Exemple 7	Sulfate de magnésium	10	Fructose	5	13,5	40	37
Exemple 8	Mono-hydrogéné-phosphate de potassium	5	Fructose	5	12	40	31
Exemple 9	Dihydrogéné-phosphate de potassium	5	Maltose	5	12	40	53
Témoin 1	Néant	-	Néant	-	3,5	-	560
Témoin 2	Hydroxyde de calcium	10	Fructose	10	6,5	60	545
Témoin 3	Néant	-	Néant	-	12	60	560

REMARQUE : Les quantités de catalyseur et d'accélérateur de réaction sont exprimées en parties par rapport à 72,5 parties de matières constituant le noyau des capsules.

REVENDICATIONS

1. - Procédé pour éliminer le formaldéhyde résiduel d'une dispersion aqueuse de microcapsules ayant chacune une paroi en résine de polycondensation d'aldéhyde formée par polycondensation du formaldéhyde avec au moins une amine en présence d'un catalyseur acide, caractérisé en ce qu'il comprend, en association, les étapes de :

alcalination de la dispersion aqueuse

addition à la dispersion aqueuse d'au moins un catalyseur de réaction choisi entre des hydroxydes métalliques, des phosphates, des sels de calcium et des sels de magnésium, et

chauffage et agitation de la dispersion aqueuse en vue de déclencher une réaction d'élimination du formaldéhyde résiduel de ladite dispersion.

2. - Procédé pour éliminer le formaldéhyde résiduel d'une dispersion aqueuse de microcapsules suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la dispersion aqueuse renferme en outre au moins une substance choisie entre des saccharides, des dérivés de ces saccharides et l'acétoïne.

3. - Procédé pour éliminer le formaldéhyde résiduel d'une dispersion aqueuse de microcapsules suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le pH de la dispersion aqueuse de microcapsules est ajusté à une valeur comprise dans la plage de 11,0 à 13,5.

4. - Procédé pour éliminer le formaldéhyde résiduel d'une dispersion aqueuse de microcapsules suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur réactionnel est utilisé en une quantité de 0,01 à 10 moles par mole de formaldéhyde résiduel contenu dans la dispersion aqueuse de microcapsules.

5. - Procédé pour éliminer le formaldéhyde résiduel d'une dispersion aqueuse de microcapsules suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction d'élimination du formaldéhyde résiduel de la dispersion aqueuse de microcapsules est conduite à une température élevée de 30 à 60°C.