

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 697 293 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
09.09.1998 Bulletin 1998/37

(51) Int. Cl.⁶: **B41M 5/165**

(21) Numéro de dépôt: **95401746.3**

(22) Date de dépôt: **24.07.1995**

(54) **Nouveau solvant organique pour microcapsules utiles notamment pour la réalisation de papier autocopiant sensible à la pression et papier sensible à la pression revêtu de telles microcapsules**

Neues organisches Lösungsmittel für Mikroapseln, die besonders für ein druckempfindliches Aufzeichnungspapier geeignet sind, und ein mit diesen Mikroapseln beschichtetes druckempfindliches Aufzeichnungspapier

New organic solvent for microcapsules useful notably for pressure-sensitive copy paper and pressure-sensitive copy coated with such microcapsules

(84) Etats contractants désignés:
BE DE GB

(30) Priorité: **26.07.1994 FR 9409220**

(43) Date de publication de la demande:
21.02.1996 Bulletin 1996/08

(73) Titulaire: **COPIGRAPH**
45330 Malesherbes (FR)

(72) Inventeurs:
• **Habar, Gérard**
F-77780 Bourron Marlotte (FR)
• **Le Pape, Alain**
F-77760 Nanteau sur Essonne (FR)
• **Descusse, Catherine**
F-45300 Pithiviers-le-Vieil (FR)

(74) Mandataire: **Warcoin, Jacques**
Cabinet Régimbeau,
26, avenue Kléber
75116 Paris (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 486 745 **EP-A- 0 520 639**
EP-A- 0 593 192

• **DATABASE WPI Week 7432 Derwent**
Publications Ltd., London, GB; AN 74-57585V &
JP-A-49 031 414 (SUMITOMO CHEM CO LTD)

Remarques:

Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 697 293 B1

Description

La présente invention concerne des microcapsules utiles notamment pour la réalisation de papier autocopiant sensible à la pression, contenant une solution organique d'un colorant hydrophobe dont le solvant est au moins en partie d'origine végétale.

L'invention concerne également le papier sensible à la pression revêtu sur une face d'une couche de telles microcapsules et la liasse de papier sensible à la pression comportant au moins un papier selon l'invention.

Une liasse de papier autocopiant sensible à la pression comprend :

- une feuille émettrice appelée CB, obtenue par enduction au verso de microcapsules contenant une solution d'agents chromogènes hydrophobes,
- une feuille réceptrice appelée CF, obtenue par enduction au recto d'une couche absorbante et réactive vis-à-vis des agents chromogènes,
- une ou plusieurs feuilles intermédiaires comprenant à la fois les microcapsules au verso et la couche réceptrice au recto que l'on appelle CFB.

Il existe aussi des feuilles, dites "autonomes", obtenues par enduction au recto d'un mélange de microcapsules et de couche réceptrice.

L'invention concerne de façon générale les feuillets CB, CFB et autonomes. Le principe de fonctionnement de papier autocopiant sensible à la pression consiste à faire éclater les microcapsules sous la pression d'un stylo ou sous le choc causé par une frappe de machine à écrire ou par les aiguilles d'une imprimante matricielle ou plus généralement par tous les procédés d'impression dits à "impacts". La phase interne contenue dans les microcapsules ainsi libérée s'écoule sur la couche réceptrice CF et les agents chromogènes réagissent avec le révélateur pour former l'image colorée.

Le solvant utilisé pour préparer la phase interne joue un rôle primordial sur la qualité finale du produit. Il doit satisfaire aux exigences suivantes :

- . être incolore et inodore,
- . présenter un bon pouvoir solvant vis-à-vis des agents chromogènes,
- . être inerte chimiquement vis-à-vis des agents chromogènes et vis-à-vis des matériaux utilisés pour former les parois des microcapsules,
- . avoir un point d'ébullition élevé et une très faible tension de vapeur à température ambiante,
- . être liquide à la température d'utilisation du papier autocopiant (jusqu'à -10°C voir -20°C en hiver),
- . présenter la viscosité la plus faible possible afin de faciliter l'écoulement de la phase interne lors de la rupture des capsules,
- . avoir une bonne stabilité à la chaleur et à la lumière,
- . permettre un développement rapide et intense des agents chromogènes sur le réactif du feuillet CF,
- . donner une bonne solidité à la lumière de l'image obtenue sur le feuillet CF,
- . être pratiquement insoluble dans l'eau pour pouvoir être encapsulé,
- être sans danger pour le corps humain et pour l'environnement,
- présenter une biodégradabilité élevée,
- avoir un prix faible compatible avec les prix actuels du papier autocopiant chimique.

Actuellement, parmi les solvants utilisés couramment, on peut citer les terphényles hydrogénés, les alkylnaphtalènes, les alkylbiphényles, les dérivés de diarylméthane, les dérivés de dibenzylbenzène, les paraffines chlorées, etc.

Ces solvants sont le plus souvent mélangés à des diluants tels que les kérosènes, les huiles minérales légères ou les alkylbenzènes (par exemple dodécylbenzène) etc.

Tous ces produits satisfont assez bien à toutes les exigences énoncées ci-dessus sauf les dernières concernant la biodégradabilité et la non toxicité vis-à-vis de l'environnement d'où un risque de pollution lors de l'utilisation et la destruction des papiers autocopiants chimiques.

Pour pallier ces défauts, on a envisagé d'utiliser les solvants d'origine naturelle tels que les huiles végétales (soja, colza, olive, arachide, palmiste, maïs, tournesol, coprah, sésame, ricin, palme, babassu, jojoba etc.) notamment dans les brevets américains n° 2 712 507, 2 730 457, 3 016 308, 4 783 196, 4 923 641 et les demandes de brevets européens n° 86 636, 155 593, 262 569.

Aucune de ces huiles végétales ne donne des résultats satisfaisants, car dans tous les cas on observe :

- 1) une émulsification, de la phase interne dans l'eau, très difficile avec en final une courbe granulométrique très

étalée (présence de particules fines $\leq 1 \mu\text{m}$ et de particules grossières de diamètre supérieur à $8 \mu\text{m}$).

Ce défaut se traduit en pratique par une perte de rendement en duplication liée aux petites capsules et un papier trop sensible au stockage en pile et aux différentes manipulations à cause des grosses capsules (bleuissement ou noircissement prématuré du papier avant utilisation) et en particulier lors du passage sur les machines d'impression,

- 2) une viscosité trop élevée (mauvais écoulement de la phase interne d'où une perte de rendement),
- 3) une révélation insuffisante des agents chromogènes en présence d'huile végétale (duplication d'intensité faible), notamment pour les dérivés de fluorane ou de phtalide.
- 4) des ténues au vieillissement insuffisantes des papiers CB, CFB et autonomes en particulier en atmosphère humide et chaude (coloration bleue ou noire des papiers avant utilisation),
- 5) une tenue insuffisante à la lumière de l'image colorée sur CF,
- 6) une biodégradabilité souvent insuffisante.

Différentes améliorations ont été proposées pour essayer d'utiliser les huiles végétales en minimisant leurs inconvénients, en particulier le brevet européen n° 520 639 préconise des mélanges d'huiles végétales avec des mono- ou di- esters d'acides gras. Cette solution s'avère insuffisante pour les points 1), 2) et 3) et apporte peu d'amélioration sur les points 4) et 5).

On a également proposé dans le brevet EP 593 192 d'utiliser un mono-, di- ou tri-ester fonctionnel saturé ou insaturé comme solvant. Cette réalisation est d'un coût très élevé sur le plan industriel.

Les microcapsules selon l'invention permettent de pallier les inconvénients cités plus haut et sont caractérisées en ce que le solvant de l'agent chromogène hydrophobe comprend un ester susceptible d'être obtenu par transestérification d'une huile végétale.

Parmi les microcapsules, on citera avantageusement, mais non exclusivement, celles formées d'une paroi de gélatine réticulée.

Par "ester", on entend de façon générale le mélange obtenu par transestérification, comprenant au minimum 95 % d'esters d'acides gras d'origine naturelle.

La transestérification est l'opération chimique qui consiste à échanger en milieu acide ou basique le glycérol par un monoalcool, en général à chaîne courte, ce qui conduit à la formation d'ester, puis à éliminer le glycérol.

On a trouvé que cette transformation chimique des huiles végétales, bien que n'éliminant pas les impuretés présentes dans les huiles d'origine, et ne modifiant en rien la composition en acides gras de ces mêmes huiles, permettait d'atteindre les niveaux de performances des esters synthétiques tels que décrits dans le brevet EP 593 192.

Ceci est d'autant plus intéressant que le coût de fabrication d'un tel produit est très inférieur à celui des esters synthétiques.

Ceci est particulièrement vrai pour les mélanges appelés communément "diester", développés pour être utilisés comme carburants, et donc disponibles en grande quantité à un prix concurrentiel.

On a trouvé que cette transformation chimique des huiles végétales permettait d'obtenir à un coût industriel acceptable des microsphères et subséquemment des papiers autocopiants sensibles à la pression présentant des propriétés nettement améliorées par rapport à ceux comportant des microcapsules telles que décrites dans l'art antérieur.

Le solvant doit contenir suffisamment d'ester obtenu par transestérification d'une huile végétale pour satisfaire aux conditions énoncées ci-dessus.

Parmi les huiles végétales de départ convenant dans le cas de la présente invention, on peut citer à titre indicatif et non limitatif, les huiles de palmiste, de colza, de soja, de lin, de coprah, de palme, de maïs, tournesol, olive et arachide. Il est également possible d'utiliser les triglycérides appelés du terme anglo-saxon "tall-oil" comportant une forte proportion de trioléate de glycérol.

Bien entendu, les huiles précitées peuvent être utilisées seules ou en mélange.

Comme indiqué précédemment, il est souhaitable que la partie alcool de l'ester résultant de la transestérification soit un reste alcool linéaire ou ramifié inférieur, c'est-à-dire dont le nombre de carbone va de C_1 à C_{10} .

De préférence, le reste alcool est un reste en C_1 à C_8 .

Parmi les restes alcools, on peut citer les restes des alcools suivants: méthanol, éthanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, t-butanol, 2-éthylhexanol.

Parmi les agents chromogènes utilisés, on peut citer à titre indicatif les dérivés du type phtalique comme le 3,3-bis(4-diméthylaminophényl)-6-diméthylamino-phtalide (CVL) et le 3,3-bis(1-octyl-2-méthylindole-3-yle)phtalide ou des dérivés de fluorane comme les 2-anilino-3 méthyl-6 dialkylamino -2'-(N'-éthyl-N-phénylamino-4'-méthylfluorane) ou le 2'-anilino-3' méthyl-6 diéthylamino fluorane, le 6'-diméthylamino-2'-(N-éthyl-N-phénylamino-4'-méthylfluorane), le 3'-chloro-6'-cyclohexylaminofluorane ou le 3,7-bis(diméthylamino)-10-benzoylphenotiazine (BLMB) et les composés de bisarylcarbazolyméthane. Cette liste étant non limitative et pouvant être étendue à toutes les substances chromogènes couramment utilisées dans l'art considéré.

La solution d'agent chromogène dans le solvant est aux environs de 5 % en poids.

Selon une variante préférée, le solvant comprend au moins 30 % en poids d'ester obtenu par transestérification d'une huile végétale.

Outre lesdits esters, le solvant peut contenir des huiles minérales.

5 Parmi les huiles minérales qu'il est possible d'utiliser en combinaison avec les esters, on peut citer à titre indicatif les kérosènes, les huiles paraffiniques ou naphthéniques.

On utilisera de préférence les huiles naphthéniques ou paraffiniques légères.

La partie alcool de ces esters est la plupart du temps choisie parmi les restes alcool déjà précités pour les esters obtenus par transestérification d'une huile végétale.

10 Selon une réalisation préférée, la microcapsule est caractérisée en ce que le solvant comprend en pourcentage en poids :

- mélange obtenu par transestérification d'une huile végétale 30 à 100 %
- huile minérale 0 à 70 %

15 De préférence encore, le solvant comprend en pourcentage en poids :

- mélange obtenu par transestérification d'une huile végétale 30 à 50%
- huile minérale 50 à 70%.

20 Selon un mode de réalisation avantageux, on préférera les huiles minérales.

L'invention est également relative à un procédé de préparation de telles microcapsules.

25 Selon un procédé général, on forme une émulsion d'une phase hydrophobe constituée d'une solution organique telle que décrite précédemment d'une substance chromogène, dans une phase aqueuse basique comportant plusieurs colloïdes dont la gélatine et un ou plusieurs autres colloïdes anioniques parmi lesquels on peut citer la carboxyméthylcellulose (CMC) et un copolymère de l'anhydride maléïque tel qu'un copolymère de l'éthervinylméthylique et de l'anhydride maléïque (PVMA) ou un copolymère de l'éthylène et de l'anhydride maléïque (EMA).

30 On élève ensuite la température et l'on procède à la coacervation de l'émulsion par ajout d'un acide approprié notamment l'acide acétique afin de régler le pH aux environs de 4. Des microcapsules à paroi liquide se constituent ainsi par formation du coacervat autour des gouttelettes d'huile émulsionnée. Le refroidissement du mélange jusqu'à environ 10°C provoque la solidification des parois de coacervat liquide.

On ajoute ensuite un agent de durcissement comme le formol ou le glutaraldéhyde afin de réticuler lesdites parois solides de coacervat et obtenir les microcapsules souhaitées.

Il est ensuite possible d'ajouter des liants et d'autres ingrédients classiques adaptés à la suspension de microcapsules pour obtenir une composition de revêtement pour papier sensible à la pression.

35 Selon un procédé particulier décrit dans le brevet FR-A-2718059 (= EP-B-0674942), on effectue les étapes suivantes :

- formation d'une suspension dans une phase aqueuse acide de particules constituées de gouttelettes de la solution organique décrite précédemment, lesdites gouttelettes étant revêtues d'un coacervat formé de gélatine, d'un premier colloïde anionique constitué par l'acide polyacrylique et d'un second colloïde anionique constitué par de la carboxyméthylcellulose, et lesdites particules ayant un diamètre de 1 à 12 µm environ, de préférence de 3 à 8 µm.
- refroidissement pour solidifier la paroi,
- réticulation de la gélatine pour fixer la structure et rendre le processus irréversible,
- réchauffement et neutralisation.

45 On a noté qu'avec les solutions organiques d'agents chromogènes selon l'invention, les émulsions obtenues étaient plus stables et présentaient une courbe granulométrique plus resserrée que les émulsions préparées avec des solvants à base d'huile vierge.

50 L'émulsion obtenue est du type huile dans l'eau et comporte des gouttelettes de la phase hydrophobe dont le diamètre est compris entre 1 et 12 micromètres (de préférence 3 à 8 micromètres).

Bien entendu, d'autres procédés peuvent également être utilisés sans sortir du cadre de la présente invention.

Parmi ces autres procédés on peut citer :

- Un procédé à base de gélatine par coacervation complexe tel que celui décrit dans l'exemple 1 ou dans les brevets US 4 402 856, FR 2 458 313, EP 339866,
- un procédé à base de résines mélamine-formol comme ceux décrits dans les brevets US 4 406 816, 4 444 699, 4 898 696, ou EP 319 337 et 444559,
- un procédé à base de polyurées ou polyuréthanes comme ceux décrits dans les brevets FR 2 591 124 ou US 4

668 580, 4 785 048, 4 898 780 et 5 075 279,

- ou tout autre procédé d'encapsulation connu pour la fabrication de microcapsules servant à la fabrication du papier autocopiant chimique.

5 Les microcapsules obtenues sont mélangées avec des liants amylacés ou des latex, un distanceur, généralement de l'amidon de blé calibré et divers additifs tels que azurant optique, rétenteur d'eau etc.

Elles sont ensuite couchées sur un support papier.

L'invention a également pour objet un papier sensible à la pression revêtu sur une face d'une couche de microcapsules telles qu'elles ont été décrites précédemment.

10 Ce support papier constituant la feuille émettrice, appelée CB, d'un grammage généralement compris entre 40 à 90 g/m² a été revêtu par couchage de la suspension de microcapsules, puis ces microcapsules ont été séchées pour obtenir le papier selon l'invention.

Le mode d'enduction ainsi que la formulation du bain de couchage ne sont pas critiques pour l'invention.

15 L'invention a également pour objet une, liasse de papier sensible à la pression comportant comme cela a été décrit dans le préambule de la présente description une feuille émettrice et une feuille réceptrice, et éventuellement une ou plusieurs feuilles intermédiaires (CFB) et également des feuilles dites autonomes obtenues par enduction au recto d'un mélange de microcapsules et de couches réceptrices.

20 Le papier récepteur CF associé à la feuille CB est de préférence du type "argile activé" tel que décrit dans les brevets français 2 581 350 ou US 4 422 670, mais on peut aussi utiliser un CF de type phénolique tel que ceux décrits dans les brevets US 4 559 242 ou 4 769 305, ou un CF du type salicylate de zinc.

L'utilisation du solvant selon l'invention permet d'améliorer outre la viscosité et la qualité de l'émulsion, le taux d'encapsulation d'une manière tout à fait surprenante mais aussi l'intensité et la tenue à la lumière de l'écriture.

Par ailleurs les tests de vieillissement accéléré des feuillets CB, soit en chaleur sèche, soit en chaleur humide sont améliorés.

25 L'invention est illustrée par les exemples suivants :

Exemple 1

30 Dans 1,2 l d'eau désionisée à 40°C, on introduit sous agitation 55 g de gélatine d'une valeur bloom d'environ 160. On chauffe entre 40 et 50 C jusqu'à dissolution totale de la gélatine puis on ajoute 18 g d'une solution à 50 % de polyacrylate de sodium (de masse molaire $\approx$ 1800) en goutte de soude.

En parallèle, on prépare une phase organique hydrophobe, par chauffage entre 100 et 130°C pendant une heure, du mélange suivant :

- 35 - 500 g d'ester méthylique de colza fabriqué par la société Novamont (MATROL BI 141), obtenu par transestérification,
- 345 g d'huile naphénique légère,
- 21 g de noir ODB2
- 9 g de noir S205 (Yamada)
- 40 - 3,8 g de bleu CVL
- 3,5 g de bleu Pergascript SRB (Ciba Geigy)
- 4,2 g d'orange Pergascript I5R (Ciba Geigy).

45 On mélange la phase organique et la phase aqueuse sous agitation et on émulsionne à l'aide d'un appareil du type Ultra-TURRAX jusqu'à obtention de particules ayant un diamètre moyen compris entre 5 et 6 μ m (la mesure du diamètre est réalisée à l'aide d'un granulomètre à laser Coulter LS 100).

50 Ensuite on mélange dans un réacteur thermostatique, muni d'un agitateur, l'émulsion obtenue précédemment et une solution de 17 g de carboxyméthylcellulose dans 625 ml d'eau désionisée. La carboxyméthylcellulose a un degré de substitution de l'ordre de 0,8 et une viscosité en solution aqueuse à 3 % à 20°C comprise entre 60 et 100 mPas mesurée à l'aide d'un viscosimètre Haake VT 181 à cylindres coaxiaux MVI à 180 t/min.

On élève la température à 60°C et on ajoute de l'acide acétique en 30 minutes pour ajuster le pH à 4,3.

On refroidit le coacervat à 8°C et on maintient cette température pendant 10 heures.

Le durcissement des parois est effectué en deux étapes :

55 1ère étape : addition de 17 g de glutaraldéhyde à 50 % sous forte agitation,

2ème étape : addition 4 heures plus tard de 66 g d'une solution à 26 % d'alun de chrome. On maintient la température à 8°C pendant 16 heures ainsi qu'une bonne agitation avant de remonter le pH à 7 à la température de 20°C.

Exemple 2

On reproduit l'exemple 1 en remplaçant l'ester méthylique de colza obtenu par transestérification fabriqué par Novamont par le même type de produit fabriqué par la société Robbe sous la marque Estorob ou Lubrirob 926.

Exemple 3

On reproduit l'exemple 2 mais avec l'ester méthylique du colza fabriqué par la société Henkel.

Exemple 4

On reproduit l'exemple 1 en remplaçant l'ester méthylique de colza par un ester isopropylique de soja obtenu par transestérification fabriqué par la société Stéarinerie Dubois et Fils.

Exemple 5

On reproduit l'exemple 4 en remplaçant l'huile de soja par un "tall oil" (produit fabriqué par la société Stéarinerie Dubois et Fils) issu du bois.

Exemple 6

On reproduit l'exemple 1 en remplaçant le mélange solvant par 400 g d'ester méthylique de colza de Novamont + 445 g de palmitate d'isopropyle purifié (marque Kessco IPP de la société Akzo).

Exemple 7

On reproduit l'exemple 1 en remplaçant le mélange solvant par 400 g d'ester méthylique de colza de Novamont + 445 g de stéarate de méthyle purifié (marque Edenol W750 de la société Henkel).

Exemple 8 (comparatif)

On reproduit l'exemple 1 en remplaçant l'ester méthylique de colza par de l'huile de colza vierge raffinée (produit par la société CEREOL).

Résultats

Les contrôles effectués sur les microcapsules ainsi que sur les papiers CB obtenus par couchage de ces microcapsules sont réunis dans le tableau ci-après.

- . Le contrôle de la granulométrie est effectué à l'aide d'un granulomètre à laser (Coulter LS 100). On détermine le diamètre moyen et la dispersion en taille caractérisée par la variance.
- . La viscosité est mesurée à l'aide d'un viscosimètre HAAKE VT 181 avec mobile MV1,
- . Le taux de matières sèches à l'aide d'un dessicateur à infrarouge (la phase interne est comptée comme matière sèche),
- . Le taux d'encapsulation est mesuré par couchage des microcapsules sur un papier CF puis écrasement sous 500 bars de pression sur la moitié de la feuille. On mesure ensuite la différence de densité optique entre la partie écrasée et la partie non écrasée à l'aide d'un densitomètre MACBETH RD914.

Ces contrôles sont complétés par une série de tests complémentaires :

- . La sensibilité au maculage sous faible pression. On écrase une liasse (CB + CF) sous 50 bars puis on mesure la perte de blancheur du CF à l'aide d'un réflectomètre Docteur Lange.
- . La réactivité du CB par écrasement à la calandre d'une liasse (CB + CF) et mesure de la densité optique de la coloration obtenue après une heure d'attente à l'abri de la lumière.
- . La résistance à la lumière de l'écriture par exposition aux UV (lampe à mercure de 400 W). On mesure la chute de la densité optique après 3 heures d'exposition.
- . Les tests de vieillissement accélérés des feuillets CB

EP 0 697 293 B1

- soit en chaleur sèche : 72 heures à 140°C sous un poids de 5 kg,
- soit en chaleur humide : 5 jours à 80°C et 80 % d'humidité relative sous un poids de 5 kg ; feuillet CB contre feuillet CF.

5 Dans les deux cas, on mesure la perte de réactivité du CB par écrasement à la calandre avant et après vieillissement. De plus, dans le cas du test en chaleur humide, on mesure la perte de blancheur du CF due à la migration d'une partie des agents chromogènes présents dans les microcapsules par rapport à un essai à blanc sur le même CF.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EXEMPLES

	1	2	3	4	5	6	7	8
Préparation de l'émulsion	21 5,2 6,0	22 5,3 5,2	26 5,1 5,4	21 4,9 5,3	20 5,1 6,1	18 4,8 6,4	12 5,1 6,0	45 5,4 7,7
Viscosité à 20 °C en mPas	22	23	21	19	25	18	24	29
Teneur en matières sèches %	30,2 %	30,1 %	30,2 %	30,3 %	30,1 %	30,2 %	30,0 %	30,1 %
Taux d'encapsulation	0,66	0,68	0,68	0,69	0,48	0,71	0,60	0,30
Réactivité sur CF densité optique	0,80	0,82	0,85	0,83	0,77	0,79	0,72	0,60
Sensibilité au maculage Δ BI %	- 10 %	- 11 %	- 12 %	- 11 %	- 14 %	- 13 %	- 11 %	- 10 %
Résistance à la lumière UV Δ DO	- 0,18	- 0,19	- 0,18	- 0,21	- 0,26	- 0,17	- 0,22	- 0,41
Vieillessement accéléré en chaleur sèche Δ DO	- 0,22	- 0,29	- 0,27	- 0,28	- 0,35	- 0,20	- 0,19	- 0,45
Vieillessement accéléré en chaleur humide Δ DO	- 0,04	- 0,02	- 0,03	- 0,02	- 0,06	+ 0,03	- 0,02	- 0,17
Δ BI %	- 9 %	- 8 %	- 9 %	- 8 %	- 11 %	- 6 %	- 7 %	- 16 %

Revendications

1. Microcapsule utile notamment pour papier copiant sensible à la pression, contenant une solution organique d'un agent chromogène hydrophobe, caractérisée en ce que le solvant comprend un mélange susceptible d'être obtenu par transestérification d'une huile végétale.
2. Microcapsule selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'huile végétale est choisie dans le groupe constitué par les huiles de colza, soja, lin, coprah, palme, maïs, tournesol, olive, arachide, palmiste.
3. Microcapsule selon la revendication 1, caractérisée en ce que le reste alcool de l'ester du mélange est un reste alcool linéaire ou ramifié de C₁ à C₁₀.
4. Microcapsule selon la revendication 3, caractérisée en ce que le reste alcool est le reste des alcools suivants : méthanol, éthanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, t-butanol.
5. Microcapsule selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le solvant comprend au moins 30 % en poids d'ester obtenu par transestérification d'une huile végétale.
6. Microcapsule selon la revendication 5, caractérisée en ce que le solvant comprend en pourcentage en poids :
 - mélange obtenu par transestérification d'une huile végétale 30 à 100 %
 - huile minérale 0 à 70 %
7. Microcapsule selon la revendication 6, caractérisée en ce que le solvant comprend en pourcentage en poids :
 - mélange obtenu par transestérification d'une huile végétale 30 à 50 %
 - huile minérale 50 à 70 %
8. Microcapsule selon la revendication 6 ou 7, caractérisée en ce que l'huile minérale est choisie parmi les kérosènes, les huiles paraffiniques ou naphthéniques.
9. Microcapsule selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que l'agent chromogène est choisie dans le groupe constitué par les dérivés du type phtalique comme le 3,3-bis(4-diméthylamino-phényl)-6-diméthylamino-phtalide (CVL) et le 3,3-bis(1-octyl-2-méthylindole-3-yl)phtalide ou des dérivés de fluorane comme les 2-anilino-3-méthyl-6-dialkylamino-2'-(N'-éthyl-N-phénylamino-4'-méthylfluorane) ou le 2'-anilino-3-méthyl-6-diéthylamino-fluorane, le 6'-diméthylamino-2'-(N'-éthyl-N-phénylamino-4'-méthylfluorane), le 3'-chloro-6'-cyclohexylaminofluorane ou le 3,7-bis(diméthylamino)-10-benzoylphenotiazine (BLMB) et les composés de bisarylcarbazolylméthane.
10. Papier sensible à la pression revêtu sur une face d'une couche de microcapsule selon l'une des revendications 1 à 9.
11. Liasse de papier sensible à la pression comportant au moins un papier selon la revendication 10.
12. Procédé de préparation de microcapsules utiles pour papier copiant sensible à la pression, contenant une solution organique d'un agent chromogène hydrophobe, caractérisé en ce que :
 - on forme une émulsion d'une phase hydrophobe constituée d'une solution organique d'une substance chromogène dans un solvant consistant en au moins 30 % d'une huile végétale obtenue par transestérification et une huile minérale, dans une phase aqueuse basique comportant plusieurs colloïdes,
 - on procède à la formation d'un coacervat autour des gouttelettes d'huile émulsionnée, on réticule le coacervat.
13. Procédé de préparation selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'on effectue les étapes suivantes :
 - formation d'une suspension dans une phase aqueuse acide de particules constituées de gouttelettes de la solution organique décrite précédemment, lesdites gouttelettes étant revêtues d'un coacervat formé de gélatine, d'un premier colloïde anionique constitué par l'acide polyacrylique et d'un second colloïde anionique constitué par de la carboxyméthylcellulose, et lesdites particules ayant un diamètre de 1 à 12 µm environ, de préférence de 3 à 8 µm.

- refroidissement pour solidifier la paroi,
- réticulation de la gélatine pour fixer la structure et rendre le processus irréversible,
- réchauffement et neutralisation.

5 Claims

1. Microcapsule of use in particular for pressure-sensitive copy paper, comprising an organic solution of a hydrophobic chromogenic agent, characterized in that the solvent comprises a mixture capable of being obtained by transesterification of a vegetable oil.
2. Microcapsule according to Claim 1, characterized in that the vegetable oil is chosen from the group consisting of rapeseed, soybean, linseed, coconut, palm, maize, sunflower, olive, groundnut and palm kernel oils.
3. Microcapsule according to Claim 1, characterized in that the alcohol residue of the ester of the mixture is a linear or branched C₁ to C₁₀ alcohol residue.
4. Microcapsule according to Claim 3, characterized in that the alcohol residue is the residue of the following alcohols: methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol or t-butanol.
5. Microcapsule according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the solvent comprises at least 30% by weight of ester obtained by transesterification of a vegetable oil.
6. Microcapsule according to Claim 5, characterized in that the solvent comprises, as percentage by weight:
 - mixture obtained by transesterification of a vegetable oil 30 to 100%
 - mineral oil 0 to 70%
7. Microcapsule according to Claim 6, characterized in that the solvent comprises, as percentage by weight:
 - mixture obtained by transesterification of a vegetable oil 30 to 50%
 - mineral oil 50 to 70%
8. Microcapsule according to Claim 6 or 7, characterized in that the mineral oil is chosen from kerosenes, paraffin oils or naphthene oils.
9. Microcapsule according to one of Claims 1 to 8, characterized in that the chromogenic agent is chosen from the group consisting of derivatives of the phthalic type, such as 3,3-bis(4-(dimethylamino)phenyl)-6-(dimethylamino)phthalide (CVL) and 3,3-bis(1-octyl-2-methylindole-3-yl)phthalide, or fluorane derivatives, such as 2-anilino-3-methyl-6-dialkylamino-2'-(N'-ethyl-N-phenylamino-4'-methylfluorane) or 2'-anilino-3'-methyl-6-(diethylamino)fluorane, 6'-dimethylamino-2'-(N'-ethyl-N-phenylamino-4'-methylfluorane), 3'-chloro-6'-(cyclohexylamino)fluorane or 3,7-bis(dimethylamino)-10-benzoylphenotiazine (BLMB), and bisarylcarbazolymethane compounds.
10. Pressure-sensitive paper coated on one face with a layer of microcapsule according to one of Claims 1 to 9.
11. Pressure-sensitive paper bundle comprising at least one paper according to Claim 10.
12. Process for the preparation of microcapsules of use in pressure-sensitive copy paper, comprising an organic solution of a hydrophobic chromogenic agent, characterized in that:
 - an emulsion is formed of a hydrophobic phase, composed of an organic solution of a chromogenic substance in a solvent comprising at least 30% of a vegetable oil obtained by transesterification and a mineral oil, in a basic aqueous phase comprising several colloids,
 - a coacervate is formed around the droplets of emulsified oil and the coacervate is crosslinked.
13. Preparation process according to Claim 12, characterized in that the following stages are carried out:
 - formation of a suspension, in an acidic aqueous phase, of particles composed of droplets of the organic solution described above, the said droplets being coated with a coacervate formed from gelatin, a first anionic colloid consisting of polyacrylic acid and a second anionic colloid consisting of carboxymethylcellulose and the

said particles having a diameter of 1 to 12 μm approximately, preferably of 3 to 8 μm ,

- cooling in order to solidify the wall,
- crosslinking the gelatin in order to fix the structure and to render the process irreversible,
- heating and neutralization.

5

Patentansprüche

10

1. Mikrokapsel, die besonders für druckempfindliches Aufzeichnungspapier geeignet ist, enthaltend eine organische Lösung eines hydrophoben chromogenen Mittels, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel eine Mischung enthält, die durch Umesterung eines Pflanzenöls erhalten werden kann.

15

2. Mikrokapsel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Pflanzenöl um Raps-, Soja-, Lein-, Kopra-, Palm-, Mais-, Sonnenblumen-, Oliven-, Erdnuß- und/oder Zwergpalmenöl handelt.

20

3. Mikrokapsel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkoholrest des Esters der Mischung ein linearer oder verzweigter Alkoholrest von C_1 bis C_{10} ist.

4. Mikrokapsel gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Alkoholrest um einen Rest der folgenden Alkohole handelt: Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol.

25

5. Mikrokapsel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel wenigstens 30 Gew.% des durch die Umesterung eines Pflanzenöls erhaltenen Esters enthält.

6. Mikrokapsel gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel

- 30 bis 100 Gew.-% einer durch Umesterung eines Pflanzenöls erhaltenen Mischung
- 0 bis 70 Gew.-% eines Mineralöls enthält.

30

7. Mikrokapsel gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel

- 30 bis 50 Gew.-% einer durch Umesterung eines Pflanzenöls erhaltenen Mischung
- 50 bis 70 Gew.-% eines Mineralöls enthält.

35

8. Mikrokapsel gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Mineralöl um ein Kerosin, ein paraffinisches und/oder ein naphthenisches Öl handelt.

40

9. Mikrokapsel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem chromogenen Mittel um ein Derivat des phtalischen Typs, wie 3,3-Bis(4-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid (CVL) oder 3,3-Bis(1-octyl-2-methylindol-3-yl)phtalid, und/oder ein Fluoranderivat, wie 2-Anilin-3-methyl-6-dialkylamino-2'-(N-ethyl-N-phenylamino-4'-methylfluoran) oder 2'-Anilin-3'-methyl-6-diethylaminofluoran, 6'-Dimethylamino-2'-(N-ethyl-N-phenylamino-4'-methylfluoran), 3'-Chlor-6'-cyclohexyl-aminofluoran oder 3,7-Bis(dimethylamino)-10-benzoylphenotiazin (BLMB) und/oder die Verbindungen des Bisarylcarbazonmethans handelt.

45

10. Druckempfindliches Papier, welches auf einer Seite mit einer Schicht aus Mikrokapseln gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 beschichtet ist.

11. Papierblock, welcher wenigstens ein Papier gemäß Anspruch 10 enthält.

50

12. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln, die für druckempfindliches Aufzeichnungspapier geeignet sind, enthaltend eine organische Lösung eines hydrophoben chromogenen Mittels, dadurch gekennzeichnet, daß:

- man eine Emulsion einer hydrophoben Phase, welche aus einer organischen Lösung einer chromogenen Substanz in einem Lösungsmittel, welches aus wenigstens 30 % eines durch Umesterung eines Mineralöls erhaltenen Pflanzenöls besteht, gebildet wird, in einer basischen wäßrigen Phase, welche mehrere Kolloide enthält, herstellt
- um die emulgierten Öltröpfchen herum ein Koazervat bildet und das Koazervat vernetzt.

55

13. Herstellungsverfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man folgende Stufen durchführt:

EP 0 697 293 B1

- Bildung einer Suspension in einer sauren wäßrigen Phase von Partikeln, welche aus Tröpfchen der zuvor beschriebenen organischen Lösung gebildet wird, wobei die Tröpfchen mit einem aus Gelatine gebildeten Koazervat umhüllt sind, aus einem ersten anionischen Kolloid, welches durch eine Polyacrylsäure gebildet wird, und einem zweiten anionischen Kolloid, welches durch Carboxymethylzellulose gebildet wird, wobei die Partikel einen Durchmesser von etwa 1 bis 12 μm , bevorzugt von 3 bis 8 μm , aufweisen,
- Abkühlung zum Verfestigen der Hülle,
- Vernetzung der Gelatine zur Fixierung der Struktur und Irreversibelmachen des Verfahrens,
- Wiedererwärmung und Neutralisation.