



УКРАЇНА

(19) UA (11) 79579 (13) C2
(51) МПК (2006)
A41D 27/02
D06M 10/00
D06M 15/21
D06M 17/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ТЕРМОКЛЕЙКОЇ ПІДКЛАДКИ З ТОЧКАМИ ІЗ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛІМЕРУ

1

(21) 2002119371
(22) 25.11.2002
(24) 10.07.2007
(31) 0115272
(32) 26.11.2001
(33) FR
(46) 10.07.2007, Бюл. № 10, 2007 р.
(72) Лефевр Жан, FR, Месніл Бенуа, FR
(73) ЛАЙНЕР ДЕ ПІКАРДІ БС, FR
(56) EP 0 775 773 A, 28.05.1997
EP 0 855 146 A, 29.07.1998
US 4 908 229 A, 13.03.1990
JP 07 011585 A, 13.01.1995
(57) 1. Спосіб одержання термоклейкої підкладки, в якому на лицеву сторону основи підкладки, що являє собою текстильну основу або основу нетканого типу, наносять у вигляді точок термопластичний полімер і піддають виворітну сторону основи підкладки електронному бомбардуванню, який відрізняється тим, що точки термопластичного полімеру основані на щонайменше одному функціонально заміщеному полімері, який містить функціональні групи, здатні вступати в реакцію з вільними радикалами під дією електронного бомбардування, і/або самі є генераторами вільних

2

радикалів при впливі електронного бомбардування, та тим, що глибину проникнення електронів у точки полімеру регулюють таким чином, щоб досягти на обмеженій глибині e стосовно середньої товщини E точок полімеру самозшивання вищевказаного функціонально заміщеного полімеру.
2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що точки термопластичного полімеру основані на щонайменше одному функціонально заміщеному полімері, який містить функціональні групи, що включають ненасичені етиленові групи, такі як акрилатні, метакрилатні, алільні, акриламідні групи, групу вінілових ефірів, залишки стиrolу, малеїнової або фумарової кислоти.
3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що точки термопластичного полімеру основані на щонайменше одному функціонально заміщеному полімері, який містить функціональні групи, що включають лабільні фрагменти, енергія зв'язків яких менша за енергію звичайних зв'язків вуглець-вуглець або вуглець-водень.
4. Спосіб за п. 3, який відрізняється тим, що лабільний фрагмент містить зв'язок вуглець-хлор C-Cl або тіольну групу S-H.

Даний винахід відноситься до галузі одержання термоклейких підкладок що являють собою текстильні основи або основи нетканого типу, на поверхню яких наносять точками термопластичний полімер, який може надалі прикріплюватися до предмету одягу, з метою його зміцнення, під дією визначеного прикладеного тиску при нагріванні. Винахід, зокрема, відноситься до способу одержання зазначеної підкладки з використанням електронного бомбардування, з метою локальної зміни температури плавлення і/або в'язкості термопластичного полімеру; винахід також відноситься до термопластичного полімеру, спеціально розроб-

леного для використання у вищевказаному способі.

Одна з найбільш складних для рішення проблем, з якими зіштовхуються при виготовленні термоклейкої підкладки, полягає в небезпеці проколу основи підкладки під час нанесення термоклейкої підкладки на предмет одягу, з метою його зміцнення, за допомогою тиску при високій температурі. Фактично температура, вибрана з метою здійснення зазначеного нанесення при нагріванні, повинна бути достатньою для розплавлювання точки полімеру таким чином, щоб розплавлений зазначеним способом полімер міг перерозподіля-

(13) C2

(11) 79579

(19) UA

тися і прилипати до волокон або до ниток на поверхні предмету одягу. Проте часто трапляється, що подібний перерозподіл відбувається не тільки на поверхні, і розплавлений полімер просочується крізь волокна або нитки і виходить на протилежну поверхню основи підкладки. Це не відбивається на зовнішньому вигляді, за винятком тих випадків, коли підкладка є декоративним елементом або утворює внутрішню сторону одягу. У будь-якому разі, наслідком подібного проколу є локальне підвищення жорсткості підкладки і, отже, предмету одягу, що може виявитися протилежним очікуваному ефекту. Він може також призвести в процесі прикріплення підкладки до злипання на зворотній стороні тканини, такий як підкладковий матеріал і декоративна тканина, що призводить до зниження якості одягу.

Щоб вирішити цю проблему, було запропоновано одержувати термоклейку підкладку, точки термопластичного полімеру якої мають два прошарки, накладені один на одний, як-от: перший прошарок прилягає до лицевої сторони основи підкладки, а другий прошарок розташовується точно поверх першого. Безумовно, компоненти двох прошарків вибирають таким чином, щоб під час накладання за допомогою тиску при нагріванні на дію температури реагував би тільки термопластичний полімер другого прошарку. Поширення термопластичного полімеру може в цьому випадку відбуватися тільки на предмет одягу, при цьому перший прошарок виконує роль своєрідного бар'єра, перешкоджаючи поширенню полімеру на основу підкладки.

На практиці зазначений спосіб формування двох прошарків, накладених один на один, має ряд недоліків, зокрема, важко здійснити накладання двох прошарків, а також існує небезпека їх розшарування.

Щоб усунути подібні недоліки, заявником у французькому [патенті FR 2606603] було запропоновано використовувати природні хімічні продукти для впливу на термопластичний полімер, із метою часткової зміни його хімічної структури, принаймні на межі зіткнення з основою підкладки, з тим, щоб попередити приклеювання термопластичного полімеру до основи підкладки під впливом тепла і/або тиску і/або пару. Природні хімічні продукти, які здатні змінити хімічну структуру термопластичного полімера, містять реагент і принаймні одну реакційноздатну сполуку, що може починати, забезпечувати і сприяти проходженню реакції між реагентом і термопластичним полімером.

Здійснення взаємодії між реагентом і термопластичним полімером відбувається або шляхом змішування двох зазначених компонентів, що їх потім рівномірно розміщують у вигляді точок на основу підкладки, або шляхом нанесення реагенту на основу підкладки перед нанесенням точок полімеру (в цьому випадку вони не містять реагент). Серед реакційноздатних способів розглядаються тепловий вплив, ультрафіолетове випромінювання й електронне бомбардування.

Заявником у [європейській заявці EP 0855146 A1] було також запропоновано спосіб, згідно з яким на лицевої поверхню основи підкладки помі-

щають точки термопластичних полімерів із середньою товщиною E, які містять ініціатор радикалів, а одну зі сторін основи піддають електронному бомбардуванню, регулюючи глибину проникнення електронів у точки термопластичного полімеру на товщину e стосовно середнього розміру E, з метою змінити такі фізико-хімічні властивості термопластичного полімеру, як температура плавлення і в'язкість.

Роль ініціатора радикалів полягає у створенні вільних радикалів, що дозволяють здійснити реакцію полімеризації в самому термопластичному полімері. Власне ініціатор радикалів не є реагентом у тому значенні, в якому він розглянутий у [французькому патенті Fr 2606603].

Способи, вказані у двох вищезгаданих документах, мають різноманітні недоліки. Відповідно до [французького патенту FR 2606603], якщо реагент наноситься на основу підкладки перед нанесенням точок полімеру, то реакція, яку здійснюють шляхом подачі тепла, ультрафіолетового випромінювання або електронного бомбардування, відбувається на межі контакту між реагентом і термопластичним полімером. Таким чином, подібна реакція відбувається в дуже тонкому прошарку. В усіх інших випадках реагент, відповідно до [французького патенту FR 2606603], або радикальний агент, відповідно до [європейської заявки EP 0855146 A1], змішують із термопластичним полімером перед нанесенням точок полімеру на основу підкладки. Звичайно цю суміш одержують шляхом диспергування полімеру до одержання тістоподібної маси, а потім додають реагент або радикальний агент, подібно до будь-якої іншої складової частини композиції. Відповідно до європейської [заявки EP 0 855 146 A1], для одержання більш однорідної суміші попередньо змішують термопластичний полімер з ініціатором радикалів і піддають цю суміш послідовно операціям плавлення, екструзії та подрібнення, з тим, щоб одержати порошок, подібний тому, що використовують для нанесення покриття або який розбавляють для наступного приготування водної дисперсії в формі тістоподібної маси, яка служить для нанесення точок полімеру на основу підкладки. Проте, якими б однорідними не були властивості суміші, в кожній нанесеній на вищезгадану основу підкладки точці утримується, з одного боку, термопластичний полімер, що надає здатність до приклеювання, необхідну для з'єднання основи підкладки з предметом одягу, із метою його зміцнення, а з іншого боку, реагент або радикальний агент, що забезпечує реакційну здатність під дією таких реагентів, як тепловий вплив, ультрафіолетове випромінювання або електронне бомбардування; останнє використовується у випадку застосування радикального агента.

В окремому випадку здійснення способу одержання термоклейкої підкладки з використанням електронного бомбардування, із метою зміни хімічної структури термопластичного полімеру, наявність радикального агента призводить до визначених труднощів. Якщо в способі нанесення точок полімеру використовують водяну дисперсію в формі тістоподібної маси, то для отримання доброї

стійкості тістоподібної маси при збереженні важливо, щоб компоненти, які входять до її складу, були розчинні у воді. Проте продукти, що можуть бути використані в якості радикальних агентів, більшою частиною нерозчинні у воді, принаймні в тих пропорціях, у яких вони беруть участь у приготуванні водяної дисперсії, що може призвести до відносної нестійкості тістоподібної маси при збереженні. Крім того, речовини, що можуть бути використані в якості радикальних агентів, являють собою, в загальному випадку, рідини, температури кипіння яких можуть бути, в деяких випадках, не сумісні з робочими температурами, при яких відбувається нанесення точок полімеру на основу підкладки. Таким чином, у цьому випадку може відбуватися частковий випар радикального агента, що призводить до часткової втрати і навіть зникнення реакційної здатності при електронному бомбардуванні. Нарешті, також відзначалося, що оскільки речовини, що можуть бути використані в якості радикальних агентів, являють собою, в загальному випадку, мономері з низькою молекулярною вагою, то їхнє поводження в суміші з термопластичним полімером може бути порівняне з поводженням пластифікатора. Вказане поводження може спричинити собою зміну в'язкості розплаву термопластичного полімеру, викликати проблеми з якістю, із нанесенням покриття і призвести до зміни властивостей механічного опору, властивих полімеру, і, таким чином, уплинути на параметри приклеювання.

Ціллю винаходу є спосіб одержання термочувливої підкладки з використанням електронного бомбардування для зміни хімічної структури термопластичного полімеру, що усуває вищевказані недоліки.

Ця ціль легко досягається за допомогою способу за винаходом, відповідно до якого на лицеву сторону основи підкладки, що являє собою текстильну основу або основу нетканого типу, відомим чином наносять у вигляді точок термопластичний полімер і піддають зворотну сторону основи підкладки електронному бомбардуванню. Відмітною рисою способу за винаходом є те, що точки термопластичного полімеру основою на щонайменше одному функціонально заміщеному полімері, який містить функціональні групи, здатні вступати в реакцію з вільними радикалами, які утворюються під дією електронного бомбардування, і/або самі є генераторами вільних радикалів при впливі електронного бомбардування; крім того, глибину проникнення електронів у точки полімеру регулюють таким чином, щоб, завдяки вищевказаним функціональним групам, досягти на обмеженій глибині є стосовно середньої товщини E точок полімеру самозшивки вищевказаного функціонально заміщеного полімеру.

Таким чином, усі вищевказані суміші термопластичного полімеру і радикального агента усуваються, оскільки власне термопластичний полімер має одночасно здатність до приклеювання і реакційну здатність під дією електронного бомбардування.

Ще однією ціллю винаходу є термопластичний полімер для термочувливої підкладки, спеціально

розроблений для використання у вищевказаному способі. Зазначений термопластичний полімер відрізняється тим, що він містить функціональні групи, здатні вступати в реакцію з вільними радикалами під дією електронного бомбардування, і/або його функціональні групи самі є генераторами вільних радикалів під дією електронного бомбардування.

Відповідно до першого варіанту здійснення винаходу зазначені функціональні групи містять ненасичені етиленові групи, такі як акрилатні, метакрилатні, алільні, акриламідні групи, вінілові ефіри, залишки стиrolу, maleїнової або fumarової кислоти.

У відповідності з другим варіантом здійснення винаходу зазначені функціональні групи містять лабільні фрагменти, тобто такі частини, енергія зв'язків яких менша, ніж енергія звичайних зв'язків вуглець-вуглець або вуглець-водень. Як приклад лабільного фрагменту можна привести зв'язок вуглець-хлор C-Cl або тіольну групу S-H.

Функціональні термопластичні полімери відповідно до винаходу одержують двома можливими способами. Відповідно до першого способу, в реакційну масу в процесі синтезу полімеру безпосередньо додають мономері, що містять одну або декілька функціональних груп, здатних вступати в реакцію з вільними радикалами, що утворюються під дією електронного бомбардування, і/або тих, що є генераторами вільних радикалів, при впливі електронного бомбардування. У відповідності з другим способом у якості вихідної сполуки використовують уже отриманий термопластичний полімер і далі перетворюють його, прищеплюючи до його полімерної структури бажані функціональні групи, при цьому використовують відомі способи одержання прищеплених полімерів.

Розміщення функціональної групи уздовж полімерного ланцюга значно впливає на реакційну здатність функціонально заміщеного полімеру при дії на нього електронного бомбардування, а також на розгалужену структуру, що утвориться в результаті. Функціональна група може розташовуватися на кінці полімерного ланцюга, в тому числі вздовж основного ланцюга, або може також розташовуватися на бічних ланцюжках або прищепленнях уздовж основного полімерного ланцюга.

Відповідно до винаходу функціонально заміщений термопластичний полімер повинен обов'язково мати властивості зчеплення або приклеювання, необхідні для його використання в термочувливій підкладці. Крім того, він повинен бути підданий функціоналізованню або під час синтезу, або за допомогою подальшого перетворення, як це вказано раніше. Таким чином, термопластичний полімер є полімером типу поліетилену (PE), сополімеру поліаміду (coPA), поліефіру (Pes), поліуретану (PU) або блоксополімеру поліаміду і поліефіру (POBAH). Далі наводяться приклади, що не обмежують даний винахід: у випадку скелету поліамідного типу функціональні групи розташовуються на кінці ланцюга; у випадку скелету поліетиленового типу функціональні групи розташовуються на бічних ланцюгах уздовж основного полімерного ланцюга; у випадку скелету поліефірного типу фу-

функціональні групи розташовуються вздовж основного ланцюга; у випадку скелету поліуретанового типу функціональні групи прищеплюють уздовж основного ланцюга.

Безумовно, функціонально заміщений термопластичний полімер відповідно до винаходу вибирають таким чином, щоб він відповідав вимогам до полімерів, використовуваним у термоклейкій підкладці; ці вимоги різняться в залежності від застосовуваних способів.

Зокрема, відповідно до опису даного винаходу, зазначений полімер повинен являти собою порошок, що має гранулометричний склад у діапазоні від 10 до 200 μm, або гранули, якщо його одержують із розплаву.

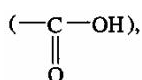
Якщо формування точок полімеру починають із нанесення водяної дисперсії у вигляді тістоподібної маси, то полімер безумовно повинен бути сумісний із зазначеною водяною дисперсією.

Якщо формування відбувається за способом нанесення покриття, то функціональні групи, що їх містить термопластичний полімер, повинні бути стійкі до температури нанесення покриття, при цьому відповідно до зазначеного способу ця температура може складати від 150 до 225°C. Вказана термічна стійкість необхідна для того, щоб уникнути довільного ініціювання функціональними групами самозшивання. Зазначена термічна стійкість може бути підвищена шляхом додавання антиоксиданту до функціонально заміщеного термопластичного полімеру.

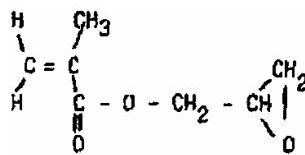
Відповідно до винаходу, температура плавлення термопластичного полімеру, що його ще не піддавали електронному бомбардуванню, повинна, як правило, складати від 70 до 150°C, а полімер із розгалуженою структурою, що формується під дією електронного бомбардування, має більш високу температуру плавлення.

Відповідно до винаходу, функціонально заміщений термопластичний полімер, відповідно до областей його застосування, повинний бути стійкий до машинного прання, до сухого чищення із застосуванням хлорованого розчинника і до дії водяного пару.

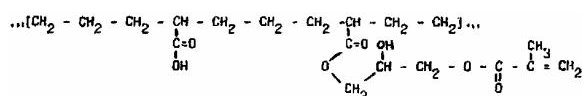
Відповідно до прикладу здійснення винаходу, функціонально заміщений полімер має скелет поліетиленового типу і містить функціональні групи метакрилатного типу. Щоб одержати зазначений функціонально заміщений полімер, беруть вихідний полімер, отриманий сополімеризацією етилену і невеличкої кількості, порядку 3%ваг., акрилової кислоти. Зазначений вихідний полімер містить кислотні групи



прикріплені до вуглецевого ланцюга. Зокрема, йдеться про полімер ЕАА, що випускається фірмою DOW CHEMICAL під назвою Primacor 3150. Вихідний полімер піддають реакції перетворення на складний ефір за допомогою сполуки епоксидного типу формули:



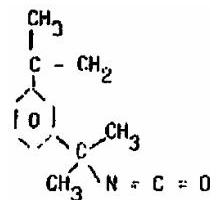
яка випускається фірмою Aldrich за назвою GMA, взятої в стехіометричній кількості. Одержують функціонально заміщений полімер формули:



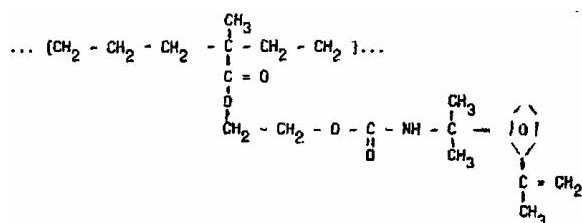
в якому метакрилатні функціональні групи містять ненасичені етиленові зв'язки, здатні здійснювати самозшивання полімеру під дією вільних радикалів, що утворюються при електронному бомбардуванні. Зокрема, йдеться про бомбардування електронами з енергією принаймні 70кеВ і з дозою порядку від 10 до 100кГр вивіротної сторони основи підкладки, лицева сторона якої містить точки функціонально заміщеного полімеру. Енергія і низька доза дозволяють обмежити дію електронів на визначену глибину ε, обмежену середньою товщиною нанесених точок полімеру. Таким чином, формування розгалуженої структури функціонально заміщеного полімеру відбувається тільки на зазначену глибину ε точки полімеру, поблизу основи вищевказаної точки полімеру, тобто тієї його частини, що контактує з основою підкладки. Самозшитий полімер має температуру плавлення вищу, ніж температура плавлення вихідного не самозшитого функціонально заміщеного полімеру, так що під час нанесення підкладки на виріб з метою його зміцнення самозшита основа точки полімеру розтікається гірше, ніж залишок точки полімеру, що дозволяє уникнути утворення проколу.

Можна навести другий і третій приклади функціонально заміщених полімерів, що мають скелет поліетиленового типу.

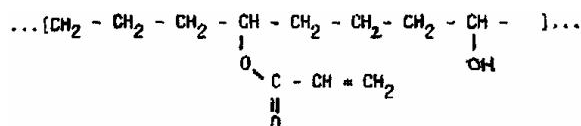
В другому прикладі подані функціональні групи стирольного типу. Вихідний полімер одержують сополімеризацією етилену і приблизно 10%ваг. оксіетилметакрилату. Мова може йти про полімер ЕНЕМА, що випускається фірмою Neste Chemical під назвою NRT 354. Він вступає в реакцію з похідною м-ізопропенілу формули:



яка випускається фірмою American Cyanamid за назвою TMI, з утворенням функціонально заміщеного полімеру загальної формули:



У третьому прикладі подані функціональні групи акрилатного типу. Вихідний полімер одержують сополімеризацією етилену і приблизно 16%ваг. вінілового спирту. Мова може йти про полімер EVOH, що випускається фірмою Bayer під назвою Levasint 5-31. Він вступає в реакцію зі сполуками акрилової кислоти з утворенням функціонально заміщеного полімеру загальної формули:



В усіх випадках умови здійснення різноманітних реакцій визначають так, щоб одержати функціонально заміщений полімер, що містить функціональні групи в необхідній пропорції, що дозволяють одержати бажаний результат, як-от забезпечити під дією електронів локальне збільшення температури плавлення (завдяки формуванню саморозгалуженої структури у вищевказаному функціонально заміщеному полімері), і який, крім того, відповідає режимам нанесення термоклеїкої підкладки основи, на якій розташовуються точки функціонально заміщеного полімеру.