



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 269 635**

51 Int. Cl.:
A41D 27/06 (2006.01)
D06M 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Número de solicitud europea: **02370050 .3**
86 Fecha de presentación : **19.11.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1314366**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **28.05.2003**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de una arpillera termoplegable con puntos de polímero termofusible y polímero termofusible especialmente concebido para la puesta en funcionamiento de dicho procedimiento.**

30 Prioridad: **26.11.2001 FR 01 15272**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

73 Titular/es: **LAINIERE DE PICARDIE BC**
Buire Courcelles
80202 Péronne, FR

72 Inventor/es: **Lefebvre, Jean y**
Mesnil, Benoît

74 Agente: **Ungría López, Javier**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de una arpillera termoplegable con puntos de polímero termofusible y polímero termofusible especialmente concebido para la puesta en funcionamiento de dicho procedimiento.

La presente invención se relaciona con el campo de las arpilleras autopegables que son soportes, textiles o no tejidos, sobre una cara de los cuales se aplican puntos de polímero termofusible, susceptibles de adherirse ulteriormente sobre la pieza de indumentaria que se ha de reforzar bajo el efecto de la aplicación de una cierta presión en caliente. Se relaciona más particularmente con un procedimiento de fabricación de dicha arpillera que emplea un bombardeo electrónico con vistas a modificar localmente la temperatura de fusión y/o la viscosidad del polímero termofusible; se relaciona igualmente con un polímero termofusible especialmente concebido para la práctica de dicho procedimiento.

Entre todos los problemas encontrados en el campo de la arpillera termoplegable, uno de los más delicados de resolver consiste en el riesgo de que el soporte de arpillera se traspase cuando se aplica por presión en caliente la arpillera termoplegable contra la pieza de indumentaria que se ha de reforzar. En efecto, la temperatura que se elige para efectuar esta aplicación en caliente debe permitir realizar la fusión del punto de polímero de tal forma que el polímero así fundido pueda repartirse y adherirse sobre las fibras o filamentos en la superficie de la pieza de indumentaria. Ocurre, sin embargo, con frecuencia que este reparto no se hace únicamente en superficie, sino que el polímero fundido fluye a través de las fibras o filamentos y aparece sobre la cara opuesta del soporte de arpillera. Esto no tiene incidencia sobre el plano estético, salvo si la arpillera está destinada a ser aparente y a formar la cara posterior de la indumentaria. En cualquier caso, este traspaso tiene como efecto aumentar localmente la rigidez de la arpillera y, por lo tanto, de la pieza de indumentaria, lo que puede ser contrario al efecto deseado. Puede también provocar adherencias sobre los tejidos de forro, tales como el forro y parte de los paños del reverso, lo que provoca una degradación de la calidad del vestido.

Para resolver esta dificultad, se ha propuesto ya realizar una arpillera termoplegable cuyos puntos de polímero termofusible llevan dos capas superpuestas, a saber, una primera capa en contacto con la cara derecha del soporte de arpillera y una segunda capa dispuesta precisamente por encima de la primera. Ciertamente, los constituyentes de las dos caras son determinados de forma que, cuando se aplica con presión en caliente la pieza de indumentaria, sólo el polímero termofusible de la segunda capa reacciona a la acción de la temperatura. La difusión del polímero termofusible puede en este caso no hacerse más que hacia la pieza de indumentaria, estando impedida hacia el soporte de arpillera, haciendo función la primera capa de algún modo de barrera.

En la práctica, esta técnica de dos capas superpuestas presenta inconvenientes, especialmente la dificultad de realización de la superposición de las dos capas y el riesgo de delaminación de las dos capas.

Para paliar estos inconvenientes, el solicitante ya ha propuesto, en el documento FR.2.606.603, utilizar medios de naturaleza química que actúan sobre el polímero termofusible para modificar su estructura química, al menos parcialmente, al menos una interfase con el soporte de arpillera, de tal forma que se impida que el polímero termofusible se pegue a través del soporte de arpillera bajo el efecto del calor y/o de la presión y/o del vapor. Los medios, de naturaleza química, propios para modificar la estructura química del polímero termofusible llevan al menos una materia reactiva y al menos un medio reactivo apto para cebar, asegurar o favorecer la reacción entre la materia reactiva y el polímero termofusible.

El contacto entre la materia reactiva y el polímero termofusible se hace por mezcla de estos dos elementos, que se depositan entonces en forma de puntos, en mezcla íntima, sobre el soporte de arpillera, es decir, por aplicación de la materia reactiva sobre el soporte de arpillera antes del depósito de los puntos de polímero (entonces exentos de materia reactiva). Entre los medios reactivos, se citan los aportes de calor, las radiaciones ultravioletas y el bombardeo electrónico.

El solicitante ha propuesto también en el documento EP.0.855.146A1 un procedimiento según el cual se depositan sobre la cara derecha de un soporte de arpillera puntos de polímeros termofusibles de espesor medio E y que contienen un activador de radicales y se somete una de las caras del soporte a un bombardeo electrónico regulando la profundidad de penetración de los electrones en los puntos del polímero termofusible para obtener una modificación de las propiedades fisicoquímicas del polímero termofusible, seleccionadas entre la temperatura de fusión y la viscosidad, sobre un espesor e con respecto al espesor medio E.

El activador de radicales tiene como función crear radicales libres que permiten iniciar la reacción de polimerización sobre sí mismo del polímero termofusible. No es, para hablar con propiedad, una materia reactiva en el sentido que preveía el documento FR.2.606.603.

Las técnicas enseñadas por los dos documentos antes citados presentan diversos inconvenientes. Según el documento FR.2.606.603, cuando se aplica la materia reactiva sobre el soporte de arpillera antes del depósito de los puntos de polímero, la reacción que interviene tras la utilización del aporte de calor, de la irradiación UV o del bombardeo electrónico se hace en la interfase entre la materia reactiva y el polímero termofusible. Esta reacción no interviene, pues, más que sobre un espesor muy reducido. En todos los otros casos, la materia reactiva según el documento FR.2.606.603 o el agente de radicales según el documento EP.0.855.146A1 se mezcla con el polímero termofusible antes del depósito de los puntos sobre el soporte de arpillera. Esta mezcla es habitualmente realizada cuando se dispersa

el polímero en forma de pasta, incorporándose entonces la materia reactiva o el agente de radicales como no importa qué otro producto de la formulación. Para obtener una mezcla aún más íntima, según el documento EP.0.855.146A1, se realiza previamente la mezcla del polímero termofusible y del activador de radicales y se somete esta mezcla a operaciones sucesivas de fusión, extrusión y trituración para obtener un polvo que se utiliza tal cual para la impregnación o que se diluye para la preparación ulterior de la dispersión acuosa en forma de pasta que sirve para el depósito de los puntos de polímero sobre el soporte de arpillera. Sin embargo, sea cual sea el carácter íntimo de la mezcla, siempre hay en cada punto aplicado sobre dicho soporte de arpillera, por una parte, un polímero termofusible que aporta la función de adherencia que es necesaria para adherir el soporte de arpillera sobre la pieza de indumentaria que se ha de reforzar, y, por otra parte, una materia reactiva o un agente de radicales que aporta una función de reactividad bajo la acción de los medios reactivos, tales como un aporte de calor, una irradiación UV o un bombardeo electrónico, tratándose este último, en particular, de un agente de radicales.

En el caso particular de un procedimiento de fabricación de una arpillera termopegable que utiliza un bombardeo electrónico para modificar la estructura química del polímero termofusible, la presencia del agente de radicales induce un cierto número de dificultades. Cuando la técnica de depósito de los puntos de polímero utiliza una dispersión acuosa en forma de pasta, es importante para obtener una buena estabilidad de la pasta en el tiempo que los componentes que entran en la formulación de la pasta sean solubles en agua. Así pues, los productos que convienen como agentes de radicales son en su mayoría insolubles en agua al menos en las proporciones en las cuales intervienen en la preparación de la dispersión acuosa, lo que puede ocasionar una relativa inestabilidad de la pasta en el tiempo. Además, los productos que convienen como agentes de radicales se presentan generalmente en forma líquida, con temperaturas de ebullición que pueden ser eventualmente incompatibles con las temperaturas utilizadas en las condiciones operativas utilizadas en el depósito de los puntos sobre el soporte de arpillera. Así, en este caso, puede haber evaporación parcial del agente de radicales, lo que conlleva una pérdida, incluso una desaparición, de la reactividad al bombardeo electrónico. Finalmente, también se ha señalado que, debido a que los productos que convienen como agentes de radicales son generalmente monómeros de bajo peso molecular, su comportamiento en la mezcla con el polímero termofusible es comparable al de un plastificante. Este comportamiento puede conllevar un cambio de la viscosidad fundida del polímero termofusible, puede plantear problemas de calidad y de impregnación y puede también cambiar las propiedades de resistencia mecánica intrínsecas del polímero y por ello influir sobre los rendimientos del pegado.

El objetivo que se ha fijado el solicitante es proponer un procedimiento de fabricación de una arpillera termopegable que utiliza un bombardeo electrónico para modificar la estructura química del polímero termofusible que palia los inconvenientes antes citados.

Se consigue perfectamente este objetivo mediante el procedimiento de la invención, según el cual se depositan de manera conocida sobre la cara derecha de un soporte de arpillera, seleccionado entre los soportes textiles y los no tejidos, puntos de polímero termofusible y se somete la cara del reverso del soporte de arpillera a un bombardeo electrónico. De forma característica, según la invención, los puntos de polímero termofusible son a base de al menos un polímero funcional que lleva grupos funcionales aptos para reaccionar con radicales libres generados bajo la acción del bombardeo electrónico y/o generadores ellos mismos de radicales libres bajo la acción del bombardeo electrónico; además, se regula la profundidad de penetración de los electrones en los puntos de polímero para obtener, gracias a dichos grupos funcionales, un autoentrecruzamiento de dicho polímero funcional en un espesor limitado e con respecto al espesor medio E de los puntos de polímero.

Así, se eliminan todos los inconvenientes antes citados ligados a la mezcla del polímero termofusible y del agente de radicales, puesto que es el propio polímero termofusible el que lleva a la vez la función de adherencia y la función de reactividad al bombardeo electrónico.

Es otro objeto de la invención proponer un polímero termofusible para arpillera termopegable, especialmente concebido para la práctica del procedimiento antes citado. Este polímero termofusible se caracteriza por llevar grupos funcionales aptos para reaccionar con radicales libres bajo la acción de un bombardeo electrónico y/o generadores ellos mismos de radicales libres bajo la acción del bombardeo electrónico.

Según una primera versión, estos grupos funcionales llevan funciones con insaturación etilénica, por ejemplo del tipo acrilato, metacrilato, alílico, acrilamida, éter vinílico, estirénico, maleico o fumárico.

Según una segunda versión, dichos grupos funcionales llevan entidades lábiles, es decir, entidades cuyas energías de unión son más débiles que las uniones habituales carbono-carbono o carbono-hidrógeno. Como ejemplo de entidad lábil, se pueden citar una unión carbono-cloro C-Cl o una unión tiol S-H.

Los polímeros termofusibles funcionales según la invención son obtenidos según las dos vías posibles. Según la primera vía, se añaden directamente, al medio de reacción de síntesis del polímero, monómeros que llevan el o los grupos funcionales aptos para reaccionar con radicales libres bajo la acción de un bombardeo electrónico y/o generadores ellos mismos de radicales libres bajo la acción del bombardeo electrónico. Según la segunda vía, se parte del polímero termofusible ya constituido y se le transforma ulteriormente injertando sobre su estructura polimérica los grupos funcionales deseados por técnicas de injertación conocidas.

El emplazamiento del grupo funcional a lo largo de la cadena polimérica influye considerablemente en la reactividad del polímero funcional bajo la acción del bombardeo electrónico, así como en la estructura de la red entrecruzada

ES 2 269 635 T3

obtenida. El grupo funcional puede estar situado en el extremo de la cadena, incluido a lo largo de la cadena o también situado sobre ramificaciones o injertos a lo largo de la cadena polimérica principal.

El polímero termofusible funcional según la invención debe necesariamente presentar las propiedades de adherencia o de pegajosidad necesarias para la utilización contemplada, que es la arpillera termopegable. Además, debe poder ser funcionalizado, ya sea en su síntesis, ya sea por transformación posterior, como se ha indicado anteriormente. Es, pues, especialmente del tipo polietileno (PE), copoliamida (coPA), poliéster (Pes), poliuretano (PU) o éter de bloque de copoliamida (PBAX). A modo de ejemplos no limitativos, tratándose de un esqueleto de tipo poliamida, los grupos funcionales se sitúan en el extremo de la cadena; tratándose de un esqueleto de tipo polietileno, los grupos funcionales se sitúan sobre ramificaciones a lo largo de la cadena principal; tratándose de un esqueleto de tipo poliéster, los grupos funcionales están incluidos a lo largo de la cadena principal; tratándose de un esqueleto de tipo poliuretano, los grupos funcionales están injertados a lo largo de la cadena principal.

Ciertamente, el polímero termofusible funcional de la invención es seleccionado de forma que responda a las restricciones de utilización en la arpillera termopegable, restricciones que son variables en función de las técnicas utilizadas.

En particular, tratándose de su presentación, este polímero debe poder ser presentado en forma de polvo resistente a la trituración para granulometrías de 10 a 200 μm o también ser presentable en granulados si la técnica utilizada es de tipo hot-melt.

Cuando el depósito de los puntos de polímero se hace a partir de una dispersión acuosa en forma de pasta, el polímero debe ciertamente ser compatible para dicha dispersión acuosa.

Cuando el depósito se hace en forma de impregnación, los grupos funcionales que lleva el polímero termofusible deben ser estables a la temperatura de impregnación, sabiendo que, según la técnica utilizada, esta temperatura puede ir de 150 a 225°C. Esta estabilidad térmica es indispensable para evitar que los grupos funcionales den lugar a un arranque incontrolado del autoentrecruzamiento. Esta estabilidad térmica puede ser mejorada incorporando al polímero termofusible funcional un antioxidante.

La temperatura de fusión del polímero termofusible funcional de la invención, no sometido al bombardeo electrónico, debe estar generalmente comprendida entre 70 y 150°C, sabiendo que la temperatura de fusión del mismo polímero autoentrecruzado bajo la acción del bombardeo electrónico es superior a ella.

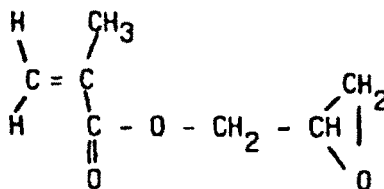
El polímero funcional termofusible de la invención es, según las aplicaciones, resistente al lavado a máquina, resistente a la limpieza en seco con solvente clorado y resistente al vapor.

Según un ejemplo de realización, el polímero funcional tiene un esqueleto de tipo polietileno y lleva grupos funcionales de tipo metacrilato. Para obtener este polímero funcional, se parte de un polímero inicial obtenido a partir de monómeros de etileno y de un bajo porcentaje, del orden del 3% en peso, de ácido acrílico. Este polímero inicial del tipo polietileno lleva funciones ácido (-C-OH) unidas a la cadena carbonada. Especialmente, se trata del polímero

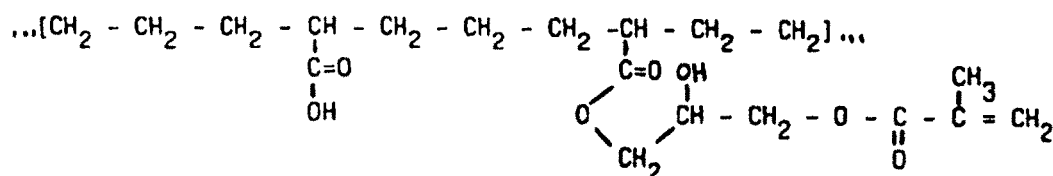


EAA, propuesto por la firma DOW CHEMICAL bajo la denominación Primacor 3150.

Se hace sufrir a este polímero inicial una reacción de esterificación con un compuesto de tipo epóxido de fórmula:



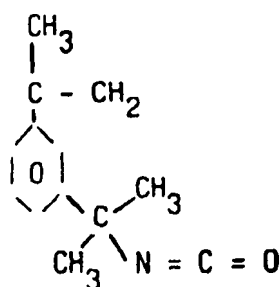
propuesto por la firma Aldrich bajo la denominación GMA, en proporción estequiométrica. Se obtiene el polímero funcional de fórmula:



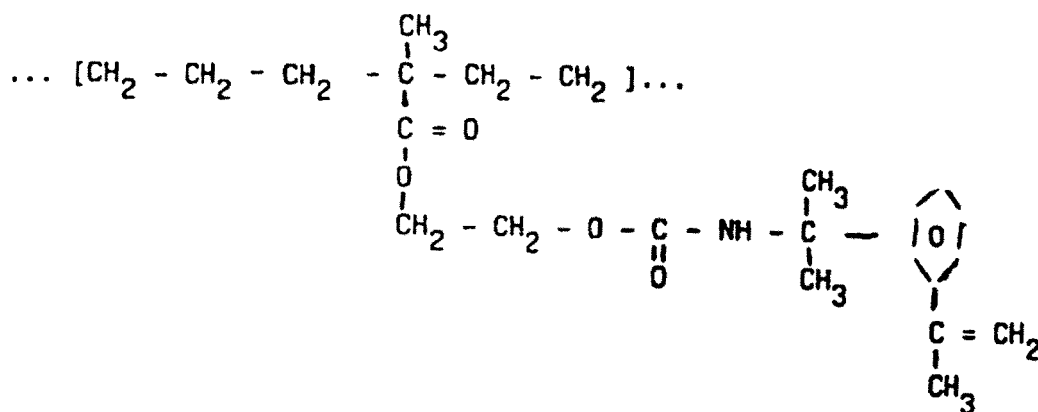
cuyos grupos funcionales metacrilato llevan uniones insaturadas etilénicas aptas para realizar un autoentrecruzamiento del polímero sobre sí mismo, gracias a los radicales libres generados por la acción de las elecciones en el bombardeo electrónico. Se trata especialmente de un bombardeo electrónico realizado con una potencia de al menos 70 kV, con una dosis del orden de 10 a 100 kGray sobre la cara derecha del soporte de arpillera, cuya cara derecha lleva puntos formados con el polímero funcional. La potencia y la dosis retenida permiten limitar la acción de los electrones sobre un espesor limitado del espesor medio de los puntos depositados. Así, el autoentrecruzamiento del polímero funcional no se produce más que sobre este espesor y del punto, a nivel de la base de dicho punto, es decir, la que está en contacto con el soporte de arpillera. El polímero autoentrecruzado tiene una temperatura de fusión más elevada que la del polímero funcional no entrecruzado, de tal forma que, al aplicar la arpillera sobre el artículo que se ha de reforzar, la base autoentrecruzada del punto de polímero fluye menos que el resto del punto, lo que evita el traspase.

Se pueden citar un segundo y un tercer ejemplos de polímeros funcionales con esqueleto de tipo polietileno.

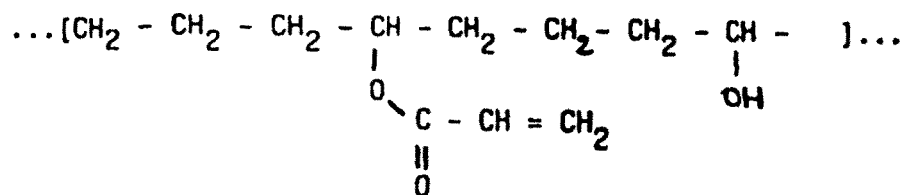
En el segundo ejemplo, los grupos funcionales son de tipo estirénico. Se obtiene el polímero inicial a partir de monómero de etileno y del orden de un 10% en peso de metacrilato de hidroxietilo. Puede tratarse del polímero EHEMA propuesto por la firma Neste Chemical bajo la referencia NRT 354. Reacciona con un compuesto m-isopropenilo de fórmula:



propuesto por la firma American Cyanamid bajo la denominación TMI, para dar el polímero funcional de fórmula general:



En el tercer ejemplo, los grupos funcionales son de tipo acrilato. Se obtiene el polímero inicial a partir de monómero de etileno y del orden de un 16% en peso de alcohol vinílico. Puede tratarse del polímero EVOH propuesto por la firma Bayer bajo la referencia Levasint S-31. Reacciona con un compuesto de ácido acrílico para dar el polímero funcional de fórmula general:



En todos los casos, las condiciones operativas de las diferentes reacciones llevadas a cabo son determinadas de forma que se obtenga un polímero funcional que contenga una proporción adecuada de grupos funcionales, para obtener el resultado buscado, a saber, obtener, bajo la acción de los electrones, un aumento localizado de la temperatura de fusión debido al autoentrecruzamiento de dicho polímero funcional y además que responda a las condiciones impuestas por la aplicación a la arpillera termopegable del soporte sobre el cual se depositan los puntos de polímero funcional.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de fabricación de una arpillera termopegable, según el cual se deposita sobre la cara derecha de un soporte de arpillera, seleccionado entre los soportes textiles y los no tejidos, puntos de polímero termofusible y se
10 somete la cara del reverso del soporte de arpillera a un bombardeo electrónico, **caracterizado** por el hecho de que los puntos de polímero termofusible son a base de al menos un polímero funcional que lleva grupos funcionales aptos para reaccionar con radicales libres bajo la acción de un bombardeo electrónico y/o generadores ellos mismos de radicales libres bajo la acción del bombardeo electrónico, y por regular la profundidad de penetración de los electrones en los puntos de polímero para obtener un autoentrecruzamiento de dicho polímero funcional sobre un espesor limitado e con respecto al espesor medio E de los puntos de polímero.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que los puntos de polímero termofusible son a base de al menos un polímero funcional cuyos grupos funcionales llevan funciones con insaturación etilénica, por ejemplo del tipo acrilato, metacrilato, alílico, acrilamida, éter vinílico, estirénico, maleico o fumárico.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que los puntos de polímero termofusible son a base de al menos un polímero funcional cuyos grupos funcionales llevan entidades lábiles cuyas energías de unión son más débiles que las uniones habituales carbono-carbono o carbono-hidrógeno.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** por el hecho de que la entidad lábil es una unión carbono-cloro C-Cl o una unión tiol S-H.

25

30

35

40

45

50

55

60

65