

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 314 366 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
09.08.2006 Bulletin 2006/32

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

(21) Numéro de dépôt: **02370050.3**

(22) Date de dépôt: **19.11.2002**

(54) **Procédé de fabrication d'un entoilage thermocollant avec points de polymère thermofusible et polymère thermofusible spécialement conçu pour la mise en oeuvre dudit procédé**

Verfahren zur Herstellung eines einbügelbaren Einlagestoffs mit punktformigem thermoschmelzbarem Polymer und dabei verwendetes thermoschmelzbares Polymer

Method for making a fusible interlining with dots of thermally fusible polymer and thermally fusible polymer used thereby

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**
Etats d'extension désignés:
LT RO SI

(30) Priorité: **26.11.2001 FR 0115272**

(43) Date de publication de la demande:
28.05.2003 Bulletin 2003/22

(73) Titulaire: **LAINIERE DE PICARDIE BC
80202 Péronne (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Lefebvre, Jean
80200 Estrees Mons (FR)**

• **Mesnil, Benoît
26320 St. Marcel les Valences (FR)**

(74) Mandataire: **Hennion, Jean-Claude et al
Cabinet Beau de Loménie,
27bis, rue du Vieux Faubourg
59800 Lille (FR)**

(56) Documents cités:
**EP-A- 0 775 773 EP-A- 0 855 146
US-A- 4 908 229**

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no.
04, 31 mai 1995 (1995-05-31) & JP 07 011585 A
(KOTEC KK), 13 janvier 1995 (1995-01-13)**

EP 1 314 366 B1

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).

Description

[0001] La présente invention concerne le domaine des entoilages thermocollants qui sont des supports, textiles ou non-tissés, sur une face desquels sont appliqués des points de polymère thermofusible, susceptibles d'adhérer ultérieurement sur la pièce d'habillement à renforcer sous l'effet de l'application d'une certaine pression à chaud. Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication d'un tel entoilage mettant en oeuvre un bombardement électronique en vue de modifier localement la température de fusion et/ou la viscosité du polymère thermofusible; elle concerne également un polymère thermofusible spécialement conçu pour la mise en oeuvre dudit procédé.

[0002] Parmi tous les problèmes rencontrés dans le domaine de l'entoilage thermocollant, l'un des plus délicats à résoudre consiste dans le risque de transperçement du support d'entoilage lors de l'application par pression à chaud de l'entoilage thermocollant contre la pièce d'habillement à renforcer. En effet la température qui est choisie pour effectuer cette application à chaud doit permettre de réaliser la fusion du point de polymère de manière à ce que le polymère ainsi fondu puisse se répartir et adhérer sur les fibres ou filaments en surface de la pièce d'habillement. Il arrive cependant fréquemment que cette répartition ne se fasse pas uniquement en surface mais que le polymère fondu flue à travers les fibres ou filaments et apparaisse sur la face opposée du support d'entoilage. Ceci n'a pas d'incidence sur le plan esthétique, sauf si l'entoilage est destiné à être apparent et à former la face arrière du vêtement. En tout état de cause ce transperçement a pour effet d'augmenter localement la rigidité de l'entoilage et donc de la pièce d'habillement, ce qui peut être contraire à l'effet souhaité. Il peut également provoquer des collages sur les tissus de doublage tels que doublure et partie de draperies en revers, ce qui provoque une dégradation de la qualité du vêtement.

[0003] Pour résoudre cette difficulté, on a déjà proposé de réaliser un entoilage thermocollant dont les points de polymère thermofusible comportent deux couches superposées, à savoir une première couche en contact avec la face endroit du support d'entoilage et une deuxième couche disposée précisément au-dessus de la première. Bien sûr les constituants des deux couches sont déterminés en sorte que lors de l'application avec pression à chaud de la pièce d'habillement, seul le polymère thermofusible de la seconde couche réagisse à l'action de la température. La diffusion du polymère thermofusible peut dans ce cas ne se faire que vers la pièce d'habillement, étant empêchée vers le support d'entoilage, la première couche faisant office en quelque sorte de barrière.

[0004] En pratique cette technique à deux couches superposées présente des inconvénients, notamment difficulté de réalisation de la superposition des deux couches et risque de délaminage des deux couches.

[0005] Pour pallier ces inconvénients, le demandeur a déjà proposé, dans le document FR.2.606.603 de mettre en oeuvre des moyens de nature chimique, agissant sur le polymère thermofusible en vue de modifier sa structure chimique, au moins partiellement, au moins à l'interface avec le support d'entoilage, de manière à empêcher le polymère thermofusible de coller à travers le support d'entoilage sous l'effet de la chaleur et/ou de la pression et/ou de la vapeur. Les moyens, de nature chimique, propres à modifier la structure chimique du polymère thermofusible comportent au moins une matière réactive et au moins un moyen réactif apte à amorcer, assurer, favoriser la réaction entre la matière réactive et le polymère thermofusible.

[0006] La mise en contact entre la matière réactive et le polymère thermofusible se fait soit par mélange de ces deux éléments qui sont alors déposés sous forme de points, en mélange intime, sur le support d'entoilage, soit par application de la matière réactive sur le support d'entoilage avant le dépôt des points de polymère (alors exempts de matière réactive). Parmi les moyens réactifs, sont cités les apports de chaleur, les radiations ultraviolettes et le bombardement électronique.

[0007] Le demandeur a également proposé dans le document EP.0.855.146A1 un procédé selon lequel on dépose sur la face endroit d'un support d'entoilage des points de polymères thermofusibles d'épaisseur moyenne E et contenant un activateur radicalaire et on soumet l'une des faces du support à un bombardement électronique en réglant la profondeur de pénétration des électrons dans les points du polymère thermofusible pour obtenir une modification des propriétés physico-chimiques du polymère thermofusible, choisies parmi la température de fusion et la viscosité, sur une épaisseur e par rapport à l'épaisseur moyenne E.

[0008] L'activateur radicalaire a pour fonction de créer des radicaux libres permettant d'initier la réaction de polymérisation sur lui-même du polymère thermofusible. Il n'est donc pas à proprement parler une matière réactive au sens où le prévoyait le document FR.2.606.603.

[0009] Les techniques enseignées par les deux documents précités présentent divers inconvénients. Selon le document FR.2.606.603, lorsque la matière réactive est appliquée sur le support d'entoilage avant le dépôt des points de polymère, la réaction qui intervient après la mise en oeuvre de l'apport de chaleur, de l'irradiation UV ou du bombardement électronique se fait à l'interface entre la matière réactive et le polymère thermofusible. Cette réaction n'intervient donc que sur une épaisseur très réduite. Dans tous les autres cas la matière réactive selon le document FR.2.606.603 ou l'agent radicalaire selon le document EP.0.855.146A1 est mélangée au polymère thermofusible avant le dépôt des points sur le support d'entoilage. Ce mélange est habituellement réalisé lors de la mise en dispersion du polymère sous forme d'une pâte, la matière réactive ou l'agent radicalaire étant alors incorporée comme n'importe quel autre produit de la formulation. Pour obtenir un mélange encore plus intime, selon le document EP.0.855.146A1, on réalise préala-

blement le mélange du polymère thermofusible et de l'activateur radicalaire, on soumet ce mélange à des opérations successives de fusion, extrusion et broyage de manière à obtenir une poudre qu'on utilise telle quelle pour l'enduction ou que l'on dilue pour la préparation ultérieure de la dispersion aqueuse sous forme de pâte servant au dépôt des points de polymère sur le support d'entoilage. Cependant quel que soit le caractère intime du mélange, il y a toujours dans

chaque point appliqué sur ledit support d'entoilage d'une part un polymère thermofusible qui apporte la fonction de collage qui est nécessaire pour l'adhérence du support d'entoilage sur la pièce d'habillement à renforcer et d'autre part une matière réactive ou un agent radicalaire qui apporte une fonction de réactivité sous l'action des moyens réactifs tels qu'un apport de chaleur, une irradiation UV ou un bombardement électronique, ce dernier en particulier s'agissant d'un agent radicalaire.

[0010] Dans le cas particulier d'un procédé de fabrication d'un entoilage thermocollant mettant en oeuvre un bombardement électronique pour modifier la structure chimique du polymère thermofusible, la présence de l'agent radicalaire induit un certain nombre de difficultés. Lorsque la technique de dépôt des points de polymère met en oeuvre une dispersion aqueuse sous forme de pâte, il importe pour obtenir une bonne stabilité de la pâte dans le temps que les composants entrant dans la formulation de la pâte soient solubles dans l'eau. Or les produits convenant comme agents radicalaires sont pour la plupart insolubles dans l'eau au moins dans les proportions dans lesquelles ils interviennent dans la préparation de la dispersion aqueuse, ce qui peut occasionner une relative instabilité de la pâte dans le temps. De plus les produits convenant comme agents radicalaires se présentent généralement sous forme liquide, avec des températures d'ébullition qui peuvent éventuellement être incompatibles avec les températures utilisées dans les conditions opératoires mises en oeuvre lors du dépôt des points sur le support d'entoilage. Ainsi dans ce cas il peut y avoir évaporation partielle de l'agent radicalaire, ce qui entraîne une perte voire même une disparition de la réactivité au bombardement électronique. Enfin il a également été remarqué que, du fait que les produits convenant comme agents radicalaires sont généralement des monomères de faible poids moléculaire, leur comportement dans le mélange avec le polymère thermofusible est comparable à celui d'un plastifiant. Ce comportement peut entraîner un changement de la viscosité fondue du polymère thermofusible, peut poser des problèmes de qualité, d'enduction et peut également changer les propriétés de résistance mécanique intrinsèques du polymère et de ce fait influencer sur les performances de collage.

[0011] Le but que s'est fixé le demandeur est de proposer un procédé de fabrication d'un entoilage thermocollant mettant en oeuvre un bombardement électronique pour modifier la structure chimique du polymère thermofusible qui pallie les inconvénients précités.

[0012] Ce but est parfaitement atteint par le procédé de l'invention, selon lequel de manière connue on dépose sur la face endroit d'un support d'entoilage, choisi parmi les supports textiles et les non-tissés, des points de polymère thermofusible et on soumet la face envers du support d'entoilage à un bombardement électronique. De manière caractéristique, selon l'invention, les points de polymère thermofusible sont à base d'au moins un polymère fonctionnel comportant des groupements fonctionnels aptes à réagir avec des radicaux libres générés sous l'action du bombardement électronique et/ou eux-mêmes générateurs de radicaux libres sous l'action du bombardement électronique; de plus on règle la profondeur de pénétration des électrons dans les points de polymère pour obtenir, grâce auxdits groupements fonctionnels une auto-réticulation dudit polymère fonctionnel sur une épaisseur limitée et par rapport à l'épaisseur moyenne E des points de polymère.

[0013] Ainsi tous les inconvénients précités liés au mélange du polymère thermofusible et de l'agent radicalaire sont éliminés puisque c'est le polymère thermofusible lui-même qui comporte à la fois la fonction d'adhérence et la fonction de réactivité au bombardement électronique.

[0014] C'est un autre objet de l'invention que de proposer un polymère thermofusible pour entoilage thermocollant, spécialement conçu pour la mise en oeuvre du procédé précité. Ce polymère thermofusible se caractérise en ce qu'il comporte des groupements fonctionnels aptes à réagir avec des radicaux libres sous l'action d'un bombardement électronique et/ou eux-mêmes générateurs de radicaux libres sous l'action du bombardement électronique.

[0015] Selon une première version, ces groupements fonctionnels comportent des fonctions à insaturation éthylénique, par exemple du type acrylate, méthacrylate, allylique, acrylamide, vinyléther, styrénique, maléique ou fumarique.

[0016] Selon une seconde version, lesdits groupements fonctionnels comportent des entités labiles c'est-à-dire des entités dont les énergies de liaison sont plus faibles que les liaisons usuelles carbone-carbone ou carbone-hydrogène. Comme exemple d'entité labile, on peut citer une liaison carbone-chlore C-Cl ou une liaison thiol S-H.

[0017] Les polymères thermofusibles fonctionnels selon l'invention sont obtenus selon les deux voies possibles. Selon la première voie, on ajoute directement, dans le milieu réactionnel de synthèse du polymère, des monomères portant le ou les groupements fonctionnels aptes à réagir avec des radicaux libres sous l'action d'un bombardement électronique et/ou eux-mêmes générateurs de radicaux libres sous l'action du bombardement électronique. Selon la seconde voie, on part du polymère thermofusible déjà constitué et on le transforme ultérieurement en greffant sur sa structure polymère les groupements fonctionnels désirés par des techniques de greffage connues.

[0018] L'emplacement du groupement fonctionnel le long de la chaîne polymère influence considérablement la réac-

tivité du polymère fonctionnel sous l'action du bombardement électronique ainsi que la structure du réseau réticulé obtenu. Le groupement fonctionnel peut être situé en bout de chaîne, inclus le long de la chaîne ou encore situé sur des ramifications ou greffons le long de la chaîne polymère principale.

[0019] Le polymère thermofusible fonctionnel selon l'invention doit nécessairement présenter les propriétés d'adhérence ou collage nécessaires à l'utilisation visée qui est l'entoilage thermocollant. De plus il doit pouvoir être fonctionnalisé soit lors de sa synthèse soit par transformation ultérieure, comme indiqué précédemment. Il est donc notamment du type polyéthylène (PE), copolyamide (coPA), polyester (Pes), polyuréthane (PU) ou copolyamide bloc éther (PBAX). A titre d'exemples non limitatifs s'agissant d'un squelette du type polyamide, les groupes fonctionnels sont situés en bout de chaîne; s'agissant d'un squelette du type polyéthylène, les groupements fonctionnels sont situés sur des ramifications le long de la chaîne principale; s'agissant d'un squelette du type polyester, les groupements fonctionnels sont inclus le long de la chaîne principale; s'agissant d'un squelette du type polyuréthane, les groupements fonctionnels sont greffés le long de la chaîne principale.

[0020] Bien sûr le polymère thermofusible fonctionnel de l'invention est sélectionné en sorte de répondre aux contraintes d'utilisation dans l'entoilage thermocollant, contraintes qui sont variables en fonction des techniques mises en oeuvre.

[0021] En particulier, s'agissant de sa présentation, ce polymère doit pouvoir être livré sous forme d'une poudre résistante au broyage pour des granulométries de 10 à 200 µm ou encore être livrables en granulés si la technique utilisée est du type hot-melt.

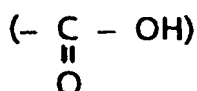
[0022] Lorsque le dépôt des points de polymère se fait à partir d'une dispersion aqueuse sous forme de pâte, le polymère doit bien sûr être compatible pour une telle mise en dispersion aqueuse.

[0023] Lorsque le dépôt se fait sous forme d'une enduction, les groupements fonctionnels que comporte le polymère thermofusible doivent être stables à la température d'enduction, sachant que selon la technique utilisée, cette température peut aller de 150 à 225°C. Cette stabilité thermique est indispensable pour éviter que les groupements fonctionnels donnent lieu à un démarrage incontrôlé de l'auto-réticulation. Cette stabilité thermique peut être améliorée en incorporant au polymère thermofusible fonctionnel un anti-oxydant.

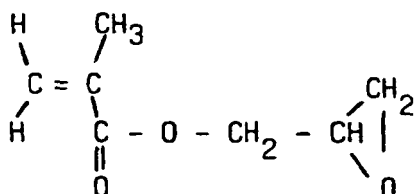
[0024] La température de fusion du polymère thermofusible fonctionnel de l'invention, non soumis au bombardement électronique, doit être généralement comprise entre 70 et 150°C, sachant que la température de fusion du même polymère auto-réticulé sous l'action du bombardement électronique lui est supérieure.

[0025] Le polymère fonctionnel thermofusible de l'invention est, selon les applications, résistant au lavage machine, résistant au nettoyage à sec avec solvant chloré et résistant à la vapeur.

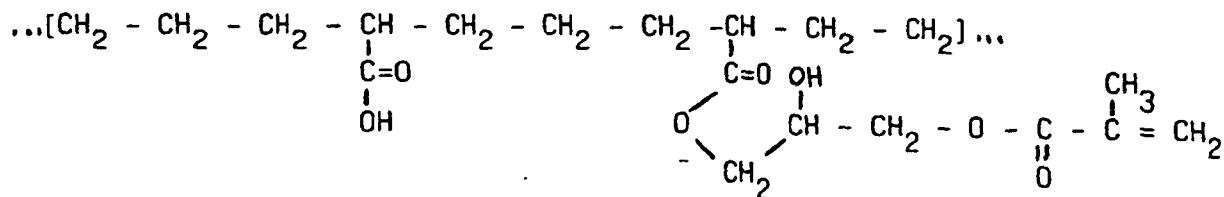
[0026] Selon un exemple de réalisation, le polymère fonctionnel a un squelette de type polyéthylène et comporte des groupements fonctionnels de type méthacrylate. Pour obtenir ce polymère fonctionnel on part d'un polymère initial obtenu à partir de monomères d'éthylène et d'un faible pourcentage, de l'ordre de 3% en poids, d'acide acrylique. Ce polymère initial du type polyéthylène comporte des fonctions acide



attachées à la chaîne carbonée. Il s'agit notamment du polymère EAA, proposé par la firme DOW CHEMICAL sous la dénomination Primacor 3150. On fait subir à ce polymère initial une réaction d'estérification avec un composé de type époxyde de formule :



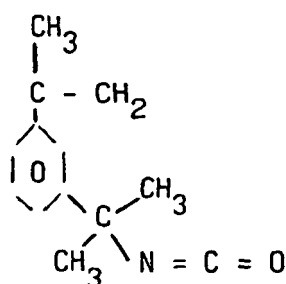
proposé par la firme Aldrich sous l'appellation GMA, en proportion stœchiométrique. On obtient le polymère fonctionnel de formule :



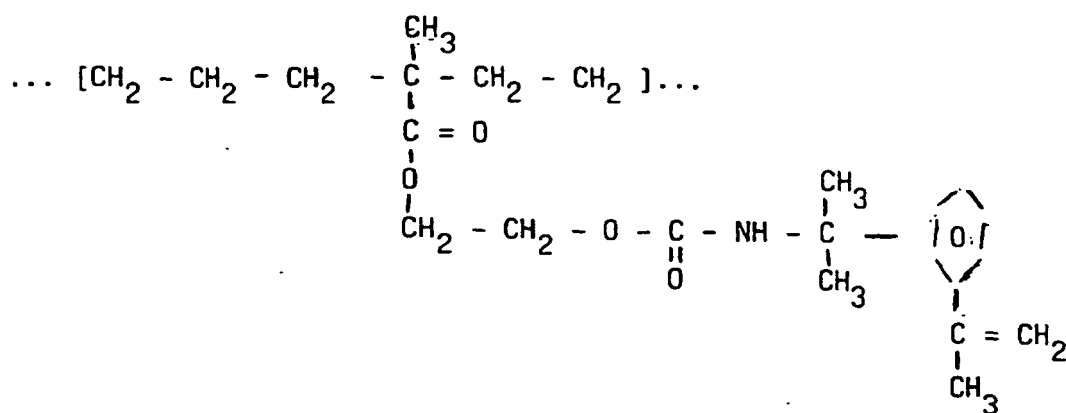
dont les groupements fonctionnels méthacrylates comportent des liaisons insaturées éthyléniques aptes à réaliser une auto-réticulation du polymère sur lui-même, grâce aux radicaux libres générés par l'action des électrons lors du bombardement électronique. Il s'agit notamment d'un bombardement électronique réalisé avec une puissance d'au moins 70kV, avec une dose de l'ordre de 10 à 100 kGray sur la face envers du support d'entoilage dont la face endroit comporte des points formés avec le polymère fonctionnel. La puissance et la dose retenue permettent de limiter l'action des électrons sur une épaisseur e limitée de l'épaisseur moyenne des points déposés. Ainsi l'auto-réticulation du polymère fonctionnel ne se produit que sur cette épaisseur e du point, au niveau de la base dudit point, c'est-à-dire celle qui est en contact avec le support d'entoilage. Le polymère auto-réticulé a une température de fusion plus élevée que celle du polymère fonctionnel non-autoréticulé, de sorte que lors de l'application de l'entoilage sur l'article à renforcer la base auto-réticulée du point de polymère flue moins que le reste du point, ce qui évite le transperçement.

[0027] Un second et un troisième exemples de polymères fonctionnels à squelette de type polyéthylène peuvent être cités.

[0028] Dans le second exemple, les groupements fonctionnels sont de type styrénique. Le polymère initial est obtenu à partir de monomère d'éthylène et de l'ordre de 10% en poids d'hydroxyéthyl méthacrylate. Il peut s'agir du polymère EHEMA proposé par la firme Neste Chemical sous la référence NRT 354. Il réagit avec un composé m.isopropenyl, de formule

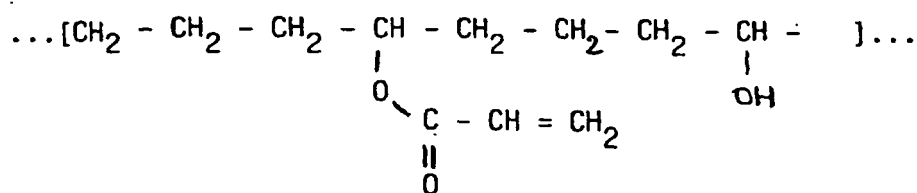


proposé par la firme American Cyanamid sous la dénomination TMI, pour donner le polymère fonctionnel de forme générale :



[0029] Dans le troisième exemple, les groupements fonctionnels sont du type acrylate. Le polymère initial est obtenu à partir de monomère d'éthylène et de l'ordre de 16% en poids de vinyl alcool. Il peut s'agir du polymère EVOH proposé

par la firme Bayer sous la référence Levasint S-31. Il réagit avec un composé acide acrylique pour donner le polymère fonctionnel de formule générale :



[0030] Dans tous les cas, les conditions opératoires des différentes réactions mises en oeuvre sont déterminées en sorte d'obtenir un polymère fonctionnel qui contient une proportion adéquate de groupements fonctionnels, pour obtenir le résultat recherché, à savoir d'obtenir, sous l'action des électrons, une augmentation localisée de la température de fusion due à l'auto-réticulation dudit polymère fonctionnel et qui de plus répond aux conditions imposées par l'application à l'entoilage thermocollant du support sur lequel les points de polymère fonctionnel sont déposés.

Revendications

- Procédé de fabrication d'un entoilage thermocollant, selon lequel on dépose sur la face endroit d'un support d'entoilage, choisi parmi les supports textiles et les non-tissés, des points de polymère thermofusible et on soumet la face envers du support d'entoilage à un bombardement électronique, **caractérisé en ce que** les points de polymère thermofusible sont à base d'au moins un polymère fonctionnel comportant des groupements fonctionnels aptes à réagir avec des radicaux libres sous l'action d'un bombardement électronique et/ou eux-mêmes générateurs de radicaux libres sous l'action du bombardement électronique, et ce qu'on règle la profondeur de pénétration des électrons dans les points de polymère pour obtenir une auto-réticulation dudit polymère fonctionnel sur une épaisseur limitée $\underline{e}$ par rapport à l'épaisseur moyenne $\underline{E}$ des points de polymère.
- Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** les points de polymère thermofusible sont à base d'au moins un polymère fonctionnel dont les groupements fonctionnels comportent des fonctions à insaturation éthylénique, par exemple du type acrylate, méthacrylate, allylique, acrylamide, vinyléther, styrénique, maléique ou fumarique.
- Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** les points de polymère thermofusible sont à base d'au moins un polymère fonctionnel dont les groupements fonctionnels comportent des entités labiles dont les énergies de liaison sont plus faibles que les liaisons usuelles carbone - carbone ou carbone - hydrogène.
- Procédé selon la revendication 3 **caractérisé en ce que** l'entité labile est une liaison carbone - chlore C-Cl ou une liaison thiol S-H.

Claims

- A method of producing a fusible interfacing, in which dots of a hot-melt polymer are deposited on the right side of an interfacing support selected from textile and nonwoven supports and the wrong side of the interfacing support undergoes electron bombardment, **characterized in that** the dots of hot-melt polymer are based on at least one functionalized polymer comprising functional groups that can react with free radicals generated by the action of an electron bombardment and/or which are themselves generators of free radicals under the action of an electron bombardment, and **in that** the penetration depth of the electrons into the polymer dots is adjusted to obtain self-crosslinking of said functionalized polymer over a limited thickness $\underline{e}$ with respect to the mean thickness $\underline{E}$ of the polymer dots.
- A method according to claim 1, **characterized in that** the dots of hot-melt polymer are based on at least one functionalized polymer having functional groups that comprise functions containing an ethylenically unsaturated bond, for example of the acrylate, methacrylate, allyl, acrylamide, vinyl ether, styrene, maleic or fumaric type.

3. A method according to claim 1, **characterized in that** the dots of hot-melt polymer are based on at least one functionalized polymer having functional groups that comprise labile entities with bonding energies that are lower than the usual carbon-carbon or carbon-hydrogen bonds.
- 5 4. A method according to claim 3, **characterized in that** the labile entity is a carbon-chlorine bond, C-Cl, or a thiol bond, S-H.

Patentansprüche

- 10 1. Verfahren zur Herstellung einer wärmeklebenden Bespannung, gemäß dem man auf der Außenseite eines Bespannungsträgers, gewählt unter den textilen und den nicht-gewebten Trägern, Punkte eines wärmeschmelzenden Polymers abscheidet und man die Rückseite des Bespannungsträgers einem Elektronenbeschuß unterzieht, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Punkte mit wärmeschmelzendem Polymer auf wenigstens einem funktionellen Polymer basieren, das funktionelle Gruppen umfaßt, die geeignet sind, mit freien Radikalen unter der Wirkung eines Elektronenbeschusses zu reagieren und/oder selbst Erzeuger von freien Radikalen unter der Wirkung des Elektronenbeschusses sind, und dadurch, daß man die Eindringtiefe der Elektronen in die Polymerpunkte regelt, um eine Selbstvernetzung des funktionellen Polymers über eine begrenzte Dicke $\underline{e}$ im Verhältnis zur mittleren Dicke $\underline{E}$ der Polymerpunkte zu erhalten.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Punkte aus wärmeschmelzendem Polymer auf wenigstens einem funktionellen Polymer basieren, dessen funktionelle Gruppen Funktionen mit ethylenischer Un-
sättigung umfassen, z.B. vom Typ Acrylat, Methacrylat, Allyl, Acrylamid, Vinyläther, Styrol, Maleat oder Fumarat.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Punkte mit wärmeschmelzendem Polymer auf wenigstens einem funktionellen Polymer basieren, dessen funktionelle Gruppen labile Einheiten umfassen, deren Bindungsenergien geringer als die gewöhnlichen Kohlenstoff-Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen sind.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die labile Einheit eine Kohlenstoff-Chlor-Bindung C-Cl oder eine Thiolbindung S-H ist.