

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 306 716 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **27.05.92**

51 Int. Cl.⁵: **D06M 15/327**, D04H 1/64,
D06M 15/643, D06M 15/29

21 Anmeldenummer: **88112928.2**

22 Anmeldetag: **09.08.88**

54 **Bindemittel für textile Fasergebilde.**

30 Priorität: **14.08.87 DE 3727181**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.03.89 Patentblatt 89/11

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
27.05.92 Patentblatt 92/22

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB IT NL SE

56 Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 121 864
DE-A- 2 551 556
DE-A- 3 105 148
DE-A- 3 227 090
DE-C- 2 747 182

73 Patentinhaber: **WACKER-CHEMIE GMBH**
Hanns-Seidel-Platz 4
W-8000 München 83(DE)

72 Erfinder: **Schilling, Bernd, Dr., Dipl.-Chem**
Schopenhauerweg 10
W-8263 Burghausen(DE)
Erfinder: **Brink, Gerhard, Dr., Dipl.-Chem.**
In den Gruben Nr. 131/32
W-8263 Burghausen(DE)
Erfinder: **Harder, Ingo, Dr., Dipl.-Chem.**
Kollmünzerstrasse 21 a
W-8261 Mehring/Öd(DE)
Erfinder: **Wiest, Hubert, Dr., Dipl.-Chem.**
Wettersteinstrasse 26
W-8023 Pullach(DE)

EP 0 306 716 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft selbstvernetzende Vinylesterdispersionen, die als vernetzende Komponente Silanolalkoxy-und/oder Silanoloxy-funktionelle Comonomere, gegebenenfalls in Kombination mit ethylenisch ungesättigten N-Methylolamid-und/oder N-Methyloletheramid-Comonomeren enthalten.

Die Verwendung von selbstvernetzenden Vinylesterdispersionen bei der Herstellung von Vliesstoffen - den sogenannten non-wovens - ist bekannt. Selbstvernetzende polymere Binder erhöhen die Naß- und Trockenfestigkeit bei mechanischer Beanspruchung und verbessern die Reinigungsbeständigkeit gegenüber Wasser und Lösungsmitteln. Bei den in der Praxis eingesetzten Vernetzern handelt es sich vorwiegend um N-Methylolgruppenhaltige Monomere; wie N-Methylolderivate ungesättigter organischer Säureamide (N-Methylol-acrylamid) oder deren Ether (N-(iso-butoxy-methyl)-acrylamid). Bei Verwendung dieser Verbindungen als Vernetzer liegen in der Dispersion freie Methylolgruppen vor bzw. werden diese durch Hydrolyse der Derivate im wäßrigen Medium gebildet. N-Methylolverbindungen spalten im wäßrigen Milieu Formaldehyd ab, wobei allerdings das Gleichgewicht stark auf der Seite der unzersetzten N-Methylolgruppe liegt. Wäßrige Dispersionen selbstvernetzender N-Methylol-gruppenhaltiger Copolymere enthalten daher stets Formaldehyd, wenn auch nur in geringen Mengen. Aufgrund der seit längerem diskutierten toxikologischen Bedenken gegenüber Formaldehyd und der Auflage, daß für Vliesstoffe im Sanitär- und Hygienebereich nur formaldehydfreie Kunststoffdispersionssysteme verwendet werden dürfen, besteht die Notwendigkeit, den Formaldehydgehalt in selbstvernetzenden Polymer-Dispersionen zu reduzieren bzw. formaldehydfreie selbstvernetzende Polymer-Dispersionen zur Verfügung zu stellen.

Aus der Fachliteratur sind verschiedene Wege zur Reduzierung des Formaldehydgehaltes bzw. zur Herstellung formaldehydfreier Bindemittel für non-wovens bekannt.

In der DE-A-32 02 122 US-A-4 476 182 werden formaldehydfreie Acrylesterdispersionen mit Hydroxyl- und Carboxylgruppen beschrieben. Die mit diesen Systemen verfestigten Faservliese weisen zwar gute mechanische Werte auf, doch ist die Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln nicht ausreichend, so daß zur Erzielung guter Reinigungsbeständigkeit Vernetzungsmittel wie beispielsweise Glyoxal zugesetzt werden müssen.

In der DE-A-33 28 456 EP-A-143 175 werden formaldehydfreie, vernetzbare Polymersysteme mit Vernetzerkomponenten auf Basis von N-Methylolamid- und/oder N-Methyloletheramidgruppen beansprucht. Die Formaldehydreduktion wird hier durch Zusatz eines Formaldehydakzeptors auf Basis cyclischer Harnstoffe wie beispielsweise Ethylenharnstoff, der entstehenden freien Formaldehyd bindet, erreicht. Der Nachteil dieser Vorgehensweise besteht darin, daß durch den Zusatz wasserlöslicher organischer Substanzen speziell die Naßfestigkeitswerte der gebundenen Vliesstoffe herabgesetzt werden und nach wie vor Formaldehyd, wenn auch in gebundener Form, vorliegt, der beispielsweise bei thermischer Belastung freigesetzt werden kann.

Ein der DE-A-33 28 456 analoger Weg mit den eben erwähnten Nachteilen wird in der EP-B1 80 635 beschritten. Hier wird der Dispersion Harnstoff als Formaldehydfänger zugesetzt.

Ein weiteres Verfahren zur Reduktion des Gehalts an freiem Formaldehyd in der Binderdispersion wird in der EP-A-121 864 US-A-4 449 978 beansprucht. Hier wird die Formaldehydemission durch den Austausch von N-Methylolacrylamid-Einheiten durch Acrylamideinheiten reduziert. Formaldehydfreie Dispersionen sind mit diesem Vorgehen nicht zu erhalten, vor allem aber werden durch diese Substitution die Festigkeitseigenschaften und die Reinigungsbeständigkeit der mit diesem Binder behandelten Vliese stark reduziert.

Formaldehydfreie Acrylesterdispersionen werden in der EP-A-193 107 beansprucht. Als Vernetzerkomponenten werden hier Derivate der Acrylamidoglykolsäure mit (Meth)acrylsäureester copolymerisiert. Die mit diesen Dispersionen verfestigten Faservliese zeichnen sich zwar durch hohe Naßfestigkeit sowie durch hohe Wasser- und Waschlaugenbeständigkeit aus; die Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln ist aber auch hier unbefriedigend -zusätzliche Vernetzungsmittel müssen in die Dispersion eingebracht werden.

Die EP-A-184 153 beschreibt formaldehydfreie Binder für non-wovens auf der Basis von Copolymeren, die ungesättigte Dicarbonsäuren und (Meth)acrylamid als vernetzbare Comonomere enthalten. Die damit verfestigten Faservliese haben wegen der fehlenden Selbstvernetzbarkeit ungenügende mechanische Festigkeitswerte und eine schlechte Lösungsmittelbeständigkeit.

Die beschriebenen Verfahren zeigen, daß es zwar prinzipiell möglich ist, formaldehydfreie bzw. formaldehydreduzierte Bindemittelsysteme zur Verfestigung von non-wovens zur Verfügung zu stellen, wobei aber die Festigkeitswerte und speziell die Lösungsmittelbeständigkeit, vor allem bei vollständiger Substitution, noch nicht das Niveau der Bindersysteme mit N-Methylolgruppen erreichen.

Es bestand daher die Aufgabe, vernetzbare vor allem Vinylester enthaltende wäßrige Copolymerdisper-

sionen als Bindemittel für non-wovens, mit stark reduzierten bzw. ohne Gehalt an freiem Formaldehyd, zu entwickeln, die verfestigte Faservliese mit guten mechanischen werten und Lösungsmittelbeständigkeiten ergeben.

Überraschenderweise ist die Aufgabe dadurch gelöst worden, daß die vernetzend wirkenden Monomeren mit N-Methylolamid-bzw. N-Methyloletheramidgruppen partiell oder vollständig durch Silanolalkoxygruppen bzw. Silanoloxygruppen enthaltende Monomere substituiert worden sind.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung selbstvernetzender Vinylesterdispersionen mit reduziertem, beziehungsweise ohne Formaldehydgehalt zur Verfestigung textiler Fasergebilde auf der Basis von Copolymeren folgender Zusammensetzung:

- | | | |
|----|------------------|---|
| 10 | a) 40 - 99 Gew.% | Vinylester verzweigter oder unverzweigter Carbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, |
| | b) 1 - 6 Gew.% | Vinyltrialkoxo und/oder Alkylvinyltrialkoxysilane mit verzweigten oder unverzweigten Alkyl- bzw. Alkoxyresten mit 1 bis 4 C-Atomen, |
| | c) 0 - 40 Gew.% | Ethylen, |
| | d) 0 - 10 Gew.% | ethylenisch ungesättigte hydroxyalkylfunktionelle Verbindungen, |
| 15 | e) 0 - 10 Gew.% | ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, |
| | f) 0 - 5 Gew.% | Amide, N-Alkylamide und/oder N-Alkoxyalkylamide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, |
| | g) 0 - 1 Gew.% | mehrfach ethylenisch ungesättigte Verbindungen. |

Die Gewichtsmengen sind auf das Gesamtgewicht des Copolymeren bezogen, die einzelnen Anteile ergänzen sich insgesamt auf 100 Gew.%.
20

Als Komponenten a) können z. B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylisobutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylversat, Vinylaurat, vorzugsweise Vinylacetat eingesetzt werden. Für harte Bindersysteme wird a) vorzugsweise zu 70 bis 98 Gew.%, für weiche Bindersysteme vorzugsweise zu 40 bis 80 Gew.% eingesetzt.

Die in Mengen von 1 - 6 Gew.% eingesetzte Komponente b) enthält als Alkylrest bevorzugt Methyl-, als Alkoxyrest bevorzugt Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen-, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykolether-, Ethoxypropylenglykoletherreste. Insbesondere werden Vinyltrimethoxysilan und Vinyltriethoxysilan verwendet. Vorzugsweise wird b) in Mengen von 1 - 4 Gew.% einpolymerisiert.

Komponente c), Ethylen wird vorzugsweise in weichen Bindersystemen zu 5 bis 35 Gew.% eingesetzt.

Als Komponente d) wird bevorzugt Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxymethacrylat eingesetzt. Vorzugsweise wird d) zu 0 - 7,5 Gew.% einpolymerisiert.

Komponenten e) umfaßt vorzugsweise Monocarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren und deren Halbesten, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure. Der bevorzugte Gehalt an e) im Polymeren beträgt 0 bis 5 Gew.%.
30

Als Komponente f) sind Acrylamid, N-Methylolacrylamid und N-(iso-Butoxy-methyl)-acrylamid bevorzugt; vorzugsweise wird f) in Mengen von 0,5 bis 2,5 Gew.% eingesetzt. Insbesondere enthalten formaldehydfreie Polymerdispersionen keine Komponente f).
35

Als Komponente g) werden vorzugsweise di- und trifunktionelle ungesättigte Verbindungen wie Allylmethacrylat, Divinyladipat und Triallylcyanurat eingesetzt. Vorzugsweise wird g) bis zu 0,75 Gew.% eingesetzt.

Trotz der hohen Reaktivität der Silanoloxy- bzw. Silanolalkoxygruppen sind die, die erfindungsgemäßen Copolymere enthaltenden Dispersionen koagulatfrei und haben einen niedrigen Vorvernetzungsgrad und dementsprechend hohe Lagerungsstabilität. Überraschenderweise erhält man bei Verwendung von Vinylsilanen einen sehr hohen Grad an Selbstvernetzung, der sogar den von N-Methylolamidhaltigen Copolymeren übertrifft, so daß man bei wesentlich niedrigeren Gehalten als mit N-Methylolamidhaltigen Comonomeren extrem hohe Vernetzungsgrade und dementsprechend gute Werte bezüglich der mechanischen Festigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit erhält. Dies macht die weitgehende bzw. vollständige Substitution von N-Methylolamidhaltigen Comonomeren durch Vinylsilaneinheiten erst möglich. Ein weiterer Vorteil ist die wesentlich mildere Vernetzungstemperatur von Vinylsilanen verglichen mit den üblichen selbstvernetzenden Comonomeren, die eine erhebliche Erniedrigung der thermischen Belastung bei Vernetzung und Trocknung der Faservliese bewirkt. Schließlich läßt sich bei Substitution von N-Methylolamid-Comonomeren durch Vinylsilane aufgrund der vorteilhafteren Copolymerisationsparameter bei non-woven-Binder auf Vinylacetatbasis die Polymerisation unter wesentlich wirtschaftlicheren Bedingungen durchführen.
40
45
50

Für das breite Anwendungsspektrum der durch vernetzende Bindemittelsysteme verfestigten Faservliese werden an die Härte der Polymersysteme, was dem Fachmann unter "hartem und weichem Griff" bekannt ist und in direkter Korrelation zur sogenannten Glasübergangstemperatur der verwendeten Grundpolymere steht, unterschiedliche Anforderungen gestellt. So sind beispielsweise zur Verfestigung von Wattenvliesen und Polyestervliesen für Dachbahnenbeschichtungen harte Polymersysteme erwünscht, was durch Verwendung hoher Vinylacetatmengen für die Copolymeren erreicht werden kann. Weiche Systeme
55

sind erwünscht für die Herstellung von Vliesstoffen für den Hygienesektor wie beispielsweise Putztücher und Windeln, was durch Verwendung von Copolymersystemen mit Glasübergangstemperaturen $< 0^{\circ}\text{C}$ erreicht werden kann. Dies ist beispielsweise möglich mit Vinylestern von Carbonsäure mit $> \text{C}_4$ wie Vinylversat und Vinyllaurat als Hauptcopolymerkomponente oder durch Copolymerisation von Ethylen mit Vinylestern von Carbonsäuren mit $< \text{C}_4$.

Die erfindungsgemäß beanspruchten Vinylestercopolymerisatdispersionen können nach den üblichen Verfahren der Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Die Monomeren können zu Beginn der Polymerisation im wässrigen Dispergiermittel vorgelegt werden; sie können aber auch teilweise oder völlig im Verlauf der Polymerisation zudosiert werden. Die eingesetzten Dispergiermittel können alle üblicherweise bei der Emulsionspolymerisation verwendeten Emulgatoren und Schutzkolloide sein. Es können Gemische aus Schutzkolloiden und Emulgatoren, aber auch Schutzkolloid und Emulgator jeweils allein eingesetzt werden. An Emulgatoren können anionische, kationische und nichtionische eingesetzt werden. Die Polymerisation kann in einem Temperaturbereich von 0 bis 100°C unter Verwendung von in der Emulsionspolymerisation gebräuchlichen wasserlösliche Radikale bildender Katalysatoren, gegebenenfalls zusammen mit Reduktionsmittel, durchgeführt werden. Der Feststoffgehalt der Dispersionen beträgt 45 bis 60 Gew.%.
 10
 15

Mit den erfindungsgemäß beanspruchten Comonomerzusammensetzungen mit einpolymerisierten Vinylsilaneinheiten lassen sich nach der Applikation und Trocknung verfestigte Faservliese mit guten mechanischen Eigenschaften und Lösungsmittelbeständigkeiten herstellen. Gegenüber den herkömmlichen Polymerzusammensetzungen mit beispielsweise N-Methylolacrylamideinheiten weisen sie nicht nur den Vorteil der Formaldehydfreiheit auf, sondern aufgrund der mildereren Vernetzungsbedingungen über die Silanolkondensation - die Vernetzung findet bei der Verfilmung auch schon bei niedrigen Temperaturen um 50°C statt - können schonendere Trocknungsbedingungen bei der Vliesverfestigung gewählt werden, was die in der Praxis unerwünschte Vergilbung der Vliese durch die bisher übliche hohe thermische Belastung für die Vernetzung und Trocknung herabsetzt.

Das Aufbringen der Bindemittel auf die Vliese kann in an sich üblicher Weise durch Imprägnieren, Schaumimprägnieren, Sprühen, Pflatschen oder Bedrucken erfolgen. Nach Abquetschen des Bindemittels wird das imprägnierte Vlies bei $100 - 150^{\circ}\text{C}$ getrocknet. Der Bindemittelgehalt auf dem getrockneten und getemperten Vlies beträgt in der Regel 20 -40 Gew.%.
 25
 30

Beispiel 1:

Bestimmung des Vernetzungsgrades der getemperten Filme

Die getemperten Filme werden 6 h in Ethylacetat auf Rückfluß erhitzt. Danach wird das Ethylacetat abgedampft und der verbleibende Rückstand ausgewogen.

Vernetzungsgrad: Anteil des unlöslichen Rückstands, bezogen auf die Gesamteinwaage in Ethylacetat.

Copolymere	Vernetzungsgrad
96 % VAc 4 % NMA	92 %
98 % VAc 2 % ViSi	96 %
96 % VAc 4 % ViSi	98,5 %
98 % VAc 1 % NMA 1 % ViSi	96 %
VAc: Vinylacetat NMA: N-Methylolacrylamid ViSi: Vinyltrimethoxysilan	

Beispiel 2:

EP 0 306 716 B1

Lösungsmittelbeständigkeit der vernetzten Binder

Vliese aus Zellwolle und Polyester werden mit den die unten beschriebenen Copolymeren enthaltenden Dispersionen verfestigt. Der Bindemittelauftrag beträgt 30 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Faser und Binder. Die Höchstzugkräfte (N) werden in trockenem und nassem Zustand in Wasser und Perchlorethylen bestimmt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Beispiel 2

Copolymerzusammensetzung	Zellwollvlies			Polyestervlies		
	Original	1 min. H ₂ O	Per trocken	Original	1 min. H ₂ O	Per trocken
Harte Bindersysteme						
VAC 96 %	17	7	17	8	14	11
NMA 4 %						
VAC 98 %						
NMA 1 %	20	8	17	8	12	8
Visi 1 %						
VAC 97 %						
HEA 1 %	14	6	17	7	11	7
Visi 2 %						
Weiche Bindersysteme						
VAC 71 %						
E 25 %	13	8	11	2	15	11
NMA 4 %						
VAC 83 %						
E 15 %	13	6	13	2	14	9
Visi 2 %						
E = Ethylen						
HEA = Hydroxyethylacrylat						

Patentansprüche

1. Verwendung selbstvernetzender Vinylesterdispersionen mit reduziertem beziehungsweise ohne Formaldehydgehalt zur Verfestigung textiler Fasergebilde, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere

- 5 a) 40 - 99 Gew.% Vinylester verzweigter oder unverzweigter Carbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen,
b) 1 - 6 Gew.% Vinyltrialkoxysilyl- und/oder Alkylvinyltrialkoxysilane mit verzweigten oder unverzweigten Alkyl- bzw. Alkoxyresten mit 1 bis 4 C-Atomen,
c) 0 - 40 Gew.% Ethylen,
d) 0 - 10 Gew.% ethylenisch ungesättigte hydroxyalkylfunktionelle Verbindungen,
e) 0 - 10 Gew.% ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren,
f) 0 - 5 Gew.% Amide, N-Alkylamide und/oder N-Alkoxyalkylamide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren,
10 g) 0 - 1 Gew.% mehrfach ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthält.

2. Verwendung selbstvernetzender Vinylesterdispersionen ohne Formaldehydgehalt zur Verfestigung textiler Fasergebilde, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere

- 15 a) 40 - 99 Gew.% Vinylester verzweigter oder unverzweigter Carbonsäuren mit 1 - 12 C-Atomen,
b) 1 - 6 Gew.% Vinyltrialkoxysilyl- und/oder Alkylvinyltrialkoxysilane mit verzweigten oder unverzweigten Alkyl- bzw. Alkoxyresten mit 1 bis 4 C-Atomen,
c) 0 - 40 Gew.% Ethylen,
d) 0 - 10 Gew.% ethylenisch ungesättigte hydroxyalkylfunktionelle Verbindungen,
20 e) 0 - 10 Gew.% ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren
f) 0 - 1 Gew.% mehrfach ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthält.

Claims

- 25 1. Use of a self-crosslinking vinyl ester dispersion having a reduced formaldehyde content or containing no formaldehyde for strengthening textile fibre structures, characterised in that the copolymer contains
a) 40-99% by weight of vinyl esters of branched or linear carboxylic acids having 1 to 12 carbon atoms,
30 b) 1- 6% by weight of vinyltrialkoxysilanes and/or alkylvinyltrialkoxysilanes containing branched or linear alkyl or alkoxy radicals having 1 to 4 carbon atoms,
c) 0-40% by weight of ethylene,
d) 0-10% by weight of ethylenically unsaturated, hydroxyalkyl-functional compounds,
e) 0-10% by weight of ethylenically unsaturated carboxylic acids,
35 f) 0- 5% by weight of amides, N-alkylamides and/or N-alkoxyalkylamides of ethylenically unsaturated carboxylic acids, and
g) 0- 1% by weight of ethylenically polyunsaturated compounds.
- 40 2. Use of a self-crosslinking vinyl ester dispersion containing no formaldehyde for strengthening textile fibre structures, characterised in that the copolymer contains
a) 40-99% by weight of vinyl esters of branched or linear carboxylic acids having 1 to 12 carbon atoms,
b) 1- 6% by weight of vinyltrialkoxysilanes and/or alkylvinyltrialkoxysilanes containing branched or linear alkyl or alkoxy radicals having 1 to 4 carbon atoms,
45 c) 0-40% by weight of ethylene,
d) 0-10% by weight of ethylenically unsaturated, hydroxyalkyl-functional compounds,
e) 0-10% by weight of ethylenically unsaturated carboxylic acids, and
f) 0- 1% by weight of ethylenically polyunsaturated compounds.

50 Revendications

1. Utilisation de dispersions d'esters vinyliques à auto-réticulation, à teneur réduite ou nulle en formaldéhyde, pour consolider des objets en fibres textiles, utilisation caractérisée en ce que le copolymère contient:
55 a) 40 à 99 % en poids d'un ester vinylique d'acide carboxylique ramifié ou non ramifié ayant 1 à 12 atomes de carbone,
b) 1 à 6 % en poids de vinyl trialcoxysilanes et/ou d'alkylvinyltrialcoxysilanes comportant des restes alkyles ou alcoxy ramifiés ou non ramifiés ayant 1 à 4 atomes de carbone,

- c) 0 à 40 % en poids d'éthylène,
- d) 0 à 10 % en poids de composés à insaturation éthylénique contenant des groupes hydroxyalkyles fonctionnels,
- e) 0 à 10 % en poids d'acides carboxyliques à insaturation éthylénique,
- f) 0 à 5 % en poids d'amides, de N-alkylamides et/ou de N-alcoxyalkylamides d'acides carboxyliques à insaturation éthylénique,
- g) 0 à 1 % en poids de composés comportant plusieurs insaturations éthyléniques

2. Utilisation de dispersions d'esters vinyliques à autoréticulation, ne contenant pas de formaldéhyde, pour consolider des articles en fibres textiles, caractérisée en ce que le copolymère contient :

- a) 40 à 99 % en poids d'un ester vinylique d'acides carboxyliques ramifiés ou non ramifiés ayant 1 à 12 atomes de carbone,
- b) 1 à 6 % en poids de vinyltrialcoxysilanes et/ou d'alkylvinylidialcoxysilanes comportant des restes alkyles ou alcoxy ramifiés ou non ramifiés, ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- c) 0 à 40 % d'éthylène,
- d) 0 à 10 % en poids de composés à insaturation éthylénique contenant des groupes fonctionnels hydroxyalkyles,
- e) 0 à 10 % en poids d'acides carboxyliques à insaturation éthylénique,
- f) 0 à 1 % en poids de composés comportant plusieurs insaturations éthyléniques.