

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 781 359 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

06.05.1998 Patentblatt 1998/19

(51) Int Cl.⁶: **D06M 15/29**, D04H 1/64

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP95/03623

(21) Anmeldenummer: **95932751.1**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 96/08597 (21.03.1996 Gazette 1996/13)

(22) Anmeldetag: **14.09.1995**

(54) **VERWENDUNG VON LÖSUNGSMITTELFESTEN TEXTILBINDERN**

USE OF SOLVENT-RESISTANT TEXTILE BINDERS

UTILISATION D'UN LIANT TEXTILE RESISTANT AUX SOLVANTS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL SE

(30) Priorität: **15.09.1994 DE 4432945**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.07.1997 Patentblatt 1997/27

(73) Patentinhaber: **WACKER-CHEMIE GMBH**
D-81737 München (DE)

(72) Erfinder:
• **LUMPP, Andreas**
D-84489 Burghausen (DE)

• **KÖGLER, Gerhard**
D-84508 Burgkirchen (DE)

(74) Vertreter: **Schuderer, Michael et al**
Wacker-Chemie GmbH
Zentralabteilung Patente
Marken und Lizenzen
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
CH-A- 351 940 **FR-A- 1 260 307**

EP 0 781 359 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 die Verwendung von N-(Alkoxyethyl)(meth)acrylamid-funktionellen Textilbindemitteln zur Verbesserung der Lösungsmittel festigkeit bei der Ausrüstung und Verfestigung von Fasermaterialien, sowie ein Verfahren zur Herstellung von lösungsmittelfesten Fasergebildnen.

Die Verwendung von wäßrigen Copolymerdispersionen als Bindemittel zur Verfestigung und Beschichtung von Fasergebildnen wie Geweben, Vliesen und Watten aus Textilfaser oder Textilgarnen ist bekannt. Häufig werden dabei Copolymerdispersionen von (Meth)acrylat- oder Vinylester-Copolymerisaten eingesetzt, welche zur Verbesserung der Festigkeit selbstvernetzende Comonomereinheiten mit N-Methylol- oder N-Methylolether-Funktionen enthalten. Üblicherweise werden bis zu 10 Gew% N-Methylol-(Meth)acrylamid (NMA bzw. NMMA) copolymerisiert. Nachteilig bei diesen Bindemitteln ist die Formaldehydfreisetzung durch hydrolytische Spaltung der N-Methylol-Funktion sowie die geringe Lösungsmittelbeständigkeit der damit verfestigten oder beschichteten Materialien. Die Verbesserung der Lösungsmittelbeständigkeit durch Einbau von vorvernetzenden, mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomer-Einheiten ist bekannt. Diese Maßnahme führt jedoch häufig zu Problemen bei der Herstellung der Copolymerisate.

Aus der DE-A 2512589 (US-A 4044197) sind thermisch selbstvernetzende Copolymere bekannt, welche 2 bis 10 Gew% N-Methylol-(meth)acrylamid oder deren N-Methylolether enthalten. Nachteilig ist, daß bei den darin verwendeten N-Methylolacrylamid-haltigen Copolymeren zwar die getemperten Copolymerfilme gute Lösungsmittelbeständigkeit zeigen, nicht aber die damit gebundenen Vliese.

Die EP-B 205862 betrifft Textilbinder auf der Basis von Vinylacetat-Ethylen-Copolymerisaten, welche 1 bis 5 Gew% N-Methylol(meth)acrylamid-Einheiten bzw. deren Ether enthalten. Zur Verbesserung der Naßfestigkeit, bei Verwendung eines Copolymerbinders mit niederem NMA-Gehalt, wird vorgeschlagen zusätzlich Melaminformaldehyd-Harze einzusetzen.

Die EP-A 261378 lehrt, die Hitzebeständigkeit von mit N-Methylol-funktionellen Copolymerisaten gebundenen Fasermatten dadurch zu verbessern, daß als Bindemittel solche Copolymerisate eingesetzt werden, bei denen die N-Methylol-Funktionen ganz oder teilweise verethert sind.

In der WO-A 92/08835 werden Textilbindemittel auf der Basis von Vinylacetat/Ethylen-Copolymeremulsionen beschrieben, welche zur Verminderung der Formaldehyd-Freisetzung anstelle von N-Methylol-(meth)acrylamid-Einheiten ausschließlich N-(n-butoxymethyl)-acrylamid-Einheiten enthalten.

Die EP-A 86889 (AU-A 8310718) betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Textilbeschichtungsmittels, welches unter Einwirkung von Wasser keine Weißquellung und keinen Weißbruch zeigt. Das Beschichtungsmittel besteht aus einer wäßrigen Copolymeremulsion, welche durch Emulsionscopolymerisation von (Meth)acrylaten mit N-Methylol-(meth)acrylamid erhalten werden, wobei die N-Methylol-(meth)acrylamide zu mindestens 20 Mol% mit einem Alkohol verethert sind und die Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines Fettalkohols mit 10 bis 20 C-Atomen erfolgt. Die Lösungsmittelbeständigkeit von Textilbindern wird nicht diskutiert.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Bindemittel auf der Basis von wäßrigen Copolymerdispersionen oder Copolymerpulvern zur Verfügung zu stellen, welche damit ausgerüsteten Textilien neben hoher Trocken- und Naßfestigkeit eine hohe Lösungsmittelfestigkeit verleihen.

Überraschenderweise ist dies dadurch gelungen, daß anstelle von N-Methylol-funktionellen Copolymerisaten solche verwendet werden, in denen die N-Methylolfunktionen teilweise verethert sind, wobei aufgrund des hydrophoberen Charakters der N-Methylolether-haltigen Copolymerisate eher der gegenteilige Effekt zu erwarten war.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von N-(Alkoxyethyl)(meth)acrylamid-funktionellen Textilbindemitteln zur Verbesserung der Lösungsmittelfestigkeit bei der Ausrüstung und Verfestigung von Fasermaterialien mit Textilbindemitteln, dadurch gekennzeichnet, daß als Textilbindemittel eine wäßrige Copolymerdispersion oder ein dispergierbares Copolymerpulver von Copolymeren mit einer T_g von -60°C bis $+60^\circ\text{C}$, enthaltend

a) ein oder mehrere Monomereinheiten aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, der Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, Vinylaromaten, Vinylhalogenide und α -Olefine und

b) 0.3 bis 10 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers, eines Gemisches von Monomereinheiten aus ein oder mehreren N-(Alkoxyethyl)acrylamide oder N-(Alkoxyethyl)methacrylamide mit einem C_1 - bis C_6 -Alkylrest mit N-Methylolacrylamid und/oder N-Methylolmethacrylamid in einem gewichtsverhältnis von N-Methylolverbindung zu N-(Alkoxyethyl)-Verbindung von höchstens 5 : 1,

verwendet wird.

Bevorzugte N-(Alkoxyethyl)(meth)acrylamide sind N-(isobutoxymethyl)-acrylamid (IBMA), N-(isobutoxymethyl)-methacrylamid (IBMMA), N-(n-butoxymethyl)-acrylamid (NBMA) und N-(n-butoxymethyl)-methacrylamid (NBMMA).

Vorzugsweise enthalten die Copolymere 0.5 bis 3.0 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers,

eines Gemisches von Monomereinheiten aus N-(Alkoxymethyl)acrylamiden oder N-(Alkoxymethyl)methacrylamiden mit einem C₁- bis C₆-Alkylrest mit N-Methylolacrylamid (NMA) und/oder N-Methylolmethacrylamid (NMMA). Besonders bevorzugt werden Copolymere, welche in den genannten Gewichtsanteilen, Gemische der N-(Alkoxymethyl)-(meth)acrylamide mit N-Methylolacrylamid oder N-Methylolmethacrylamid in einem Gewichtsverhältnis von N-Methylolverbindung zu N-(Alkoxymethyl)-Verbindung von 5 : 1 bis 1 : 10 enthalten. Am meisten bevorzugt werden Copolymere, welche 0.5 bis 3.0 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers, eines Gemisches von NMA und IBMA (IBMMA) in einem Gewichtsverhältnis von NMA/IBMA (IBMMA) von 3 : 1 bis 1 : 5, insbesondere von 1 : 1 bis 1 : 5 enthalten.

Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylaurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 10 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^R oder VeoVa10^R. Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Die Vinylester-Copolymerisate können gegebenenfalls 1.0 bis 50 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomerphase, α -olefine wie Ethylen oder Propylen und/oder Vinylaromaten wie Styrol und/oder Vinylhalogenide wie Vinylchlorid und/oder Acrylsäureester bzw. Methacrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und/oder ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureester bzw. deren Derivate wie Diisopropylfumarat, die Dimethyl-, Dibutyl- und Diethylester der Maleinsäure bzw. Fumarsäure, oder Maleinsäureanhydrid enthalten. Die Auswahl aus den genannten Monomeren wird dabei vorzugsweise so getroffen, daß Copolymerisate mit einer Glasübergangstemperatur T_g von -30°C bis +30°C erhalten werden.

Die (Meth)acrylsäureester-Copolymerisate können gegebenenfalls 1.0 bis 50 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomerphase, α -Olefine wie Ethylen oder Propylen und/oder Vinylaromaten wie Styrol und/oder Vinylhalogenide wie Vinylchlorid und/oder ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureester bzw. deren Derivate wie Diisopropylfumarat, die Dimethyl-, Dibutyl- und Diethylester der Maleinsäure bzw. Fumarsäure, oder Maleinsäureanhydrid enthalten. Die Auswahl aus den genannten Monomeren wird dabei vorzugsweise so getroffen, daß Copolymerisate mit einer Glasübergangstemperatur T_g von -30°C bis +30°C erhalten werden.

Gegebenenfalls enthalten die Vinylester-Copolymerisate und die (Meth)acrylsäureester-Copolymerisate noch 0.05 bis 3.0 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomergemisches, ein oder mehrere Hilfsmonomere aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure oder Methacrylsäure, aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Carbonsäureamide, vorzugsweise Acrylamid und 2-Acrylamidopropansulfonsäure, aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, und/oder aus der Gruppe der mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomeren, beispielsweise Divinyladipat, 1,9-Decadien, Allylmethacrylat, Triallylcyanurat und vernetzende Comonomere wie Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), Polyglykoldimethacrylat.

Bevorzugte Vinylester-Copolymerisate enthalten als Comonomereinheiten a), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers:

90 bis 99.7 Gew% Vinylester, insbesondere Vinylacetat; 49.7 bis 89.7 Gew% Vinylester, insbesondere Vinylacetat sowie 10 bis 50 Gew% α -Olefin, insbesondere Ethylen;
 50 bis 75 Gew% Vinylacetat, 1 bis 30 Gew% Vinylester einer α -verzweigten Carbonsäure, insbesondere VeoVa9^R und/oder VeoVa10^R, sowie 10 bis 40 Gew% Ethylen;
 70 bis 98.7 Gew% Vinylacetat und 1 bis 30 Gew% Vinylester einer α -verzweigten Carbonsäure, insbesondere VeoVa9^R und/oder VeoVa10^R,
 70 bis 98.7 Gew% Vinylester, insbesondere Vinylacetat, und 1 bis 30 Gew% Acrylsäureester, insbesondere n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat;
 50 bis 75 Gew% Vinylacetat, 1 bis 30 Gew% Acrylsäureester, insbesondere n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, sowie 10 bis 40 Gew% Ethylen;
 30 bis 75 Gew% Vinylacetat, 1 bis 30 Gew% Vinylester einer α -verzweigten Carbonsäure, insbesondere VeoVa9^R und/oder VeoVa10^R, 1 bis 30 Gew% Acrylsäureester, insbesondere n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, sowie 10 bis 40 Gew% Ethylen;

Bevorzugte (Meth)acrylsäureester-Copolymerisate enthalten als Comonomereinheiten a), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers:

90 bis 99.7 Gew% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.
 40 bis 59.7 Gew% Methylmethacrylat, 59.7 bis 40 Gew% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat;

40 bis 59.7 Gew% Styrol und 59.7 bis 40 Gew% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

Die Herstellung der Vinylester-Copolymerisate bzw. der (Meth)acrylsäureester-Copolymerisate erfolgt vorzugsweise nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren. Die Polymerisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich, mit oder ohne Verwendung von Saatlatices, unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder unter teilweiser Vorlage und Nachdosierung der oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder nach dem Dosierverfahren ohne Vorlage durchgeführt werden. Alle Dosierungen erfolgen vorzugsweise im Maße des Verbrauchs der jeweiligen Komponente.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden 10 bis 25 Gew% der Comonomeren a) vorgelegt und der Rest zusammen mit den Comonomeren b) in Emulsion zudosiert. Bei der Copolymerisation mit Ethylen wird vorzugsweise bei einem Druck von 20 bis 100 bar abs. gearbeitet.

Die Polymerisation wird in einem Temperaturbereich von 40°C bis 80°C durchgeführt und mit den für die Emulsionspolymerisation üblicherweise eingesetzten Methoden eingeleitet. Die Initiierung erfolgt mittels der üblichen wasserlöslichen Radikalbildner, die vorzugsweise in Mengen von 0.01 bis 1.0 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Ammonium- und Kaliumpersulfat, Alkylhydroperoxide, wie tert.-Butylhydroperoxid; Wasserstoffperoxid. Gegebenenfalls können die genannten radikalischen Initiatoren auch in bekannter Weise mit 0.01 bis 0.5 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, Reduktionsmittel kombiniert werden. Geeignet sind zum Beispiel Formaldehydsulfoxylat-Salze, Natriumbisulfit oder Ascorbinsäure. Bei der Redoxinitiierung werden dabei vorzugsweise eine oder beide Redox-Katalysatorkomponenten während der Polymerisation dosiert.

Als Dispergiermittel können alle üblicherweise bei der Emulsionspolymerisation verwendeten Emulgatoren und Schutzkolloide eingesetzt werden. Vorzugsweise werden 1 bis 4 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, an Emulgator eingesetzt. Geeignet sind beispielsweise anionische Tenside, wie Alkylsulfate mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- und Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und bis zu 40 Ethylen- oder Propylenoxideinheiten, Alkyl- oder Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Ester und Halbestere der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen. Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise Alkylpolyglykoether oder Alkylarylpolyglykoether mit 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten.

Gegebenenfalls können Schutzkolloide, vorzugsweise in Mengen von bis zu 4 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Vinylalkohol/Vinylacetat-Copolymere mit einem Gehalt von 80 bis 100 Mol% Vinylalkoholeinheiten, Polyvinylpyrrolidone mit einem Molekulargewicht von 5000 bis 400000, Hydroxyethylcellulosen mit einem Substitutionsgradbereich von 1.5 bis 3.

Der für die Polymerisation gewünschte pH-Bereich, der im allgemeinen zwischen 3 und 7 liegt, kann in bekannter Weise durch Säuren, Basen oder übliche Puffersalze, wie Alkaliphosphate oder Alkalicarbonat, eingestellt werden. Zur Molekulargewichtseinstellung können bei der Polymerisation die üblicherweise verwendeten Regler, zum Beispiel Mercaptane, Aldehyde und Chlorkohlenwasserstoffe, zugesetzt werden.

Der Feststoffgehalt der wäßrigen Dispersionen beträgt vorzugsweise 30 bis 65 Gew%.

Zur Herstellung der Dispersionspulver wird die Dispersion getrocknet, vorzugsweise sprühgetrocknet oder gefriergetrocknet, besonders bevorzugt sprühgetrocknet. Hierbei kann auf die bekannten Vorrichtungen, wie zum Beispiel Versprühen durch Mehrstoffdüsen oder mit der Scheibe, in einem gegebenenfalls erhitzten Trockengasstrom, zurückgegriffen werden. Im allgemeinen werden Temperaturen über 250°C nicht angewandt. Die optimale Temperatur des Trockengases kann in wenigen Versuchen ermittelt werden; oft haben sich Temperaturen über 60°C besonders bewährt.

Zur Erhöhung der Lagerfähigkeit und um zum Beispiel bei Pulvern mit niedriger Glasübergangstemperatur T_g ein Verbacken und Verblocken zu verhindern, wird bei der Trocknung gegebenenfalls Antiblockmittel, beispielsweise Aluminiumsilikate, Kieselgur, Calciumcarbonat, zugegeben. Des weiteren können gegebenenfalls noch Entschäumer, beispielsweise auf Silikon- oder Kohlenwasserstoffbasis, oder Verdüsungshilfen, beispielsweise Polyvinylalkohole oder wasserlösliche Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, der Dispersion zugegeben werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Dispersionspulver noch 0 bis 30 Gew%, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew%, bezogen auf das Basispolymerisat, Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 85 bis 94 Mol%, und/oder 0 bis 10 Gew% Vinylalkoholcopolymerisate mit 5 bis 35 Gew% 1-Methylvinylalkoholeinheiten, und/oder 0 bis 30 Gew%, besonders bevorzugt 4 bis 20 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht polymerer Bestandteile, Antiblockmittel und gegebenenfalls bis zu 2 Gew%, bezogen auf das Basispolymerisat, Entschäumer.

Die wäßrigen Copolymerdispersionen bzw. die redispersierbaren Dispersionspulver eignen sich zur Ausrüstung und Verfestigung von natürlichen oder synthetischen Fasermaterialien. Beispiele hierfür sind Holzfasern, Cellulosefasern, Wolle, Baumwolle, Mineralfasern, Keramikfasern, Kunstfasern auf der Basis von faserbildenden Polymeren wie Viskosefaser, Polyethylen-, Polypropylen-, Polyester-, Polyamid-, Polyacrylnitril- oder Carbonfaser, Fasern von Homo- oder Copolymerisaten des Vinylchlorids oder Fasern von Homo- oder Copolymerisaten des Tetrafluorethylens. Besonders geeignet sind die wäßrigen Copolymerdispersionen bzw. die Dispersionspulver zur Ausrüstung und Verfestigung

von Cellulosefaser-Materialien.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von lösungsmittelfesten Fasergebildn, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Copolymerdispersion oder ein redispersierbares Copolymerpulver von Copolymeren mit einer T_g von -60°C bis $+60^\circ\text{C}$, enthaltend

- a) ein oder mehrere Monomereinheiten aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, der Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, Vinylaromaten, Vinylhalogenide und α -Olefine und
- b) 0.3 bis 10 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers eines Gemisches von ein oder mehreren N-(Alkoxyethyl)acrylamiden oder N-(Alkoxyethyl)methacrylamiden mit einem C_1 - bis C_6 -Alkylrest mit N-Methylolacrylamid und/oder N-Methylolmethacrylamid in einem Gewichtsverhältnis von N-Methylolverbindung zu N-(Alkoxyethyl)-Verbindung von höchstens 5 : 1,

in einer Menge von 5 bis 50 Gew% Bindemittel, bezogen auf das Fasergewicht, auf das flächenhaft ausgebreitete Fasermaterial aufgetragen wird und bei einer Temperatur von 80 bis 200°C getrocknet wird.

Vor der Verfestigung werden die Fasern flächenhaft ausgebreitet. Die Verfahren hierzu sind bekannt und primär von der Anwendung, in die das verfestigte Fasermaterial geht, abhängig. Die Fasern können mittels einer Luftlege-, Naßlege-, Direktspinn- oder Krempelvorrichtung ausgelegt werden. Gegebenenfalls können die Flächengebilde vor der Verfestigung mit Bindemittel noch mechanisch verfestigt werden, beispielsweise durch Kreuzlegen, Nadeln oder Wasserstrahlverfestigung.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung werden die wäßrigen Copolymerdispersionen in üblicher Weise durch Imprägnieren, Schaumimprägnieren, Sprühen, Pflatschen, Streichen oder Bedrucken aufgetragen. Gegebenenfalls nach Abtrennen des überschüssigen Bindemittels durch beispielsweise Abquetschen, werden die textilen Gebilde bei Temperaturen von 80 bis 200°C , vorzugsweise zwischen 120 und 180°C , getrocknet. Je nach Anwendungsbereich liegt die für die Verfestigung des Fasermaterials notwendige Menge an Bindemittel zwischen 5 und 50 Gew% Bindemittel, bezogen auf das Fasergewicht.

Werden Copolymerpulver verwendet, wird das pulverförmige Bindemittel in an sich bekannter Weise auf das, gegebenenfalls mechanisch vorverfestigte, Fasermaterial aufgestreut, eingestreut (beispielsweise bei Krempelwatzen), eingerüttelt oder direkt mit der Faser vermischt. Die textilen Gebilde werden bei Temperaturen von 80 bis 200°C , vorzugsweise zwischen 120 und 180°C , getrocknet. Je nach Anwendungsbereich liegt die für die Verfestigung des Fasermaterials notwendige Menge an Bindemittel zwischen 5 und 50 Gew% Bindemittel, bezogen auf das Fasergewicht.

Zu dem erfindungsgemäßen Bindemittel können noch Pigmente, Antioxidantien, Farbstoffe, Weichmacher, Filmbildungsmittel, Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Schaumbildungsmittel, Schauminhibitoren, Netzmittel, Thermosensibilisierungsmittel, Antistatika, Biozide, Griffverbesserungsmittel, zusätzliche Vernetzer oder Katalysatoren zur eventuell notwendigen Beschleunigung der Vernetzungsreaktion in dazu üblichen Mengen zugegeben werden.

Der lösungsmittelfeste Textilbinder eignet sich vorzugsweise für die Verfestigung von Vliesstoffen, beispielsweise im Haushalts- und Hygienebereich und für Industrier Wischtücher. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Schiebefestausrüstung von Geweben.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

Herstellung der Copolymerdispersionen:

Beispiel 1:

In einem Druckreaktor wurden 192 kg Wasser, 1.46 kg einer 10 %-igen wäßrigen Ameisensäurelösung, 14.7 kg einer wäßrigen Lösung eines Isotridecylethoxylats mit 15 EO-Einheiten (Genapol X150) und 2.02 kg einer 25 %-igen wäßrigen Lösung von Vinylsulfonat zusammen mit 27.3 kg Butylacrylat und 17.6 kg Vinylacetat vorgelegt. Es wurde auf 50°C aufgeheizt und Ethylen mit einem Druck von 60 bar aufgepreßt. Nach Erreichen des Temperaturgleichgewichts wurden eine Lösung von 619 g Ammoniumpersulfat in 24.2 kg Wasser und eine Lösung von 309 g Ascorbinsäure in 24.5 kg Wasser zudosiert. Nach Auspolymerisation der Vorlage wurden 187 kg Vinylacetat zudosiert. Nach Beendigung der Vinylacetat-Dosierung wurde ein Gemisch aus 12.6 kg Wasser, 10.5 kg einer 30 %-igen wäßrigen Acrylamid-Lösung, 2.4 kg N-Methylolacrylamid und 2.4 kg N-(isobutoxymethyl)-acrylamid zusammen mit einem Gemisch aus 16.7 kg Butylacrylat und 16.7 kg Vinylacetat zudosiert. Nach Beendigung der Polymerisation resultierte eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 53 Gew% und einer Copolymerzusammensetzung von 11.0 % Ethylen, 72.0 % Vinylacetat, 14.2 % Butylacrylat, 1.0 % Acrylamid, 0.8 % N-Methylolacrylamid und 0.8 % N-(isobutoxymethyl)-acrylamid und 0.2 % Vinylsulfonat.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel):

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, mit dem Unterschied, daß anstelle des NMA/IBMA-Gemisches 4.8 kg N-(isobutoxymethyl)-acrylamid copolymerisiert wurden.

Nach Beendigung der Polymerisation resultierte eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 53 Gew% und einer Copolymerzusammensetzung von 11.0 % Ethylen, 72.0 % Vinylacetat, 14.2 % Butylacrylat, 1.0 % Acrylamid, 1.6 % N-(isobutoxymethyl)-acrylamid und 0.2 % Vinylsulfonat.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel):

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen mit dem Unterschied, daß nur N-Methylolmethacrylamid und kein N-(isobutoxymethyl)-acrylamid verwendet wurde.

Nach Beendigung der Polymerisation resultierte eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 53 Gew% und einer Copolymerzusammensetzung von 11.0 % Ethylen, 72.0 % Vinylacetat, 14.2 % Butylacrylat, 1.0 % Acrylamid, 1.6 % N-Methylolacrylamid und 0.2 % Vinylsulfonat.

Beispiel 4:

In einem Laborreaktor wurden 542 g Wasser, 0.5 g einer 10 %-igen wäßrigen Fe(II)sulfatlösung, 11.9 g einer wäßrigen Lösung eines Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymers (Genapol PF40) und 3.1 g einer 25 %-igen wäßrigen Lösung von Vinylsulfonat zusammen mit 8.2 g Butylacrylat und 70.5 g Vinylacetat vorgelegt. Es wurde auf 45°C aufgeheizt. Nach Erreichen des Temperaturgleichgewichts wurden eine Lösung von 9.8 g Ammoniumpersulfat in 187 g Wasser und eine Lösung von 4.9 g Rongalit in 192 g Wasser zudosiert. Nach Auspolymerisation der Vorlage wurden 776 g Vinylacetat und 39.6 g Butylacrylat zudosiert. Nach Beendigung der Vinylacetat/Butylacrylat-Dosierung wurde ein Gemisch aus 86 g Wasser, 9.21 g Acrylsäure, 20.7 g N-Methylolacrylamid und 9.9 g N-(isobutoxymethyl)-acrylamid zusammen mit 76.8 g einer 40 %-igen wäßrigen Lösung eines Isotridecylethoxylats mit 15 EO-Einheiten (Genapol X150) und 21.9 g einer 28 %-igen wäßrigen Lösung eines sulfatisierten Alkylethoxylats mit ca. 3 EO-Einheiten (Genapol ZRO) zudosiert.

Nach Beendigung der Polymerisation resultierte eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew% und einer Copolymerzusammensetzung von 91.0 % Vinylacetat, 5.1 % Butylacrylat, 1.7 % N-Methylolacrylamid, 0.8 % N-(isobutoxymethyl)acrylamid, 1.0 % Acrylsäure und 0.01 % Vinylsulfonat.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel):

Es wurde analog Beispiel 4 vorgegangen mit dem Unterschied, daß nur N-Methylolmethacrylamid und kein N-(isobutoxymethyl)-acrylamid verwendet wurde.

Nach Beendigung der Polymerisation resultierte eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew% und einer Copolymerzusammensetzung von 91.0 % Vinylacetat, 5.1 % Butylacrylat, 2.5 % N-Methylolacrylamid, 1.0 % Acrylsäure und 0.01 % Vinylsulfonat.

Anwendungstechnische Prüfung:

Herstellung der Vliese:

Zur Herstellung der Vliesstoffe wurde ein Zellwollfaservlies mittels Vollbadimprägnierung mit 20 Gew% Copolymerdispersion (Feststoff bezogen auf Faser) verfestigt. Der überschüssige Binder wurde zwischen zwei Walzen abgequetscht und das Vlies 3 Minuten bei 150°C in einem Trommeltrockner getrocknet.

Bestimmung der Festigkeit der Vliese gemäß DIN 53857:

Die Trockenfestigkeit, Naßfestigkeit und Lösungsmittel festigkeit der Vliese wurde mittels Vermessung der Höchstzugkraft (HZK) von Vliesstreifen mit einer Breite von 1.5 cm und einer Länge von 15 cm bestimmt. Vor der Messung wurden die Vliese mindestens 24 Stunden lang in Normklima bei T = 23°C und 50 % RLF (DIN 50014) gelagert.

Zur Bestimmung der Naßfestigkeit wurden die Vliese unmittelbar vor der Messung 1 Minute in Wasser gelagert. Zur Bestimmung der Lösungsmittel festigkeit wurden die Vliese unmittelbar vor der Messung 1 Minute in Isopropanol gelagert.

Die Messung der Höchstzugkraft erfolgte mit einer Zwick-Zugprüfmaschine, wobei die Zugmessung mit einer kon-

stanten Dehnungsgeschwindigkeit von 100 mm/min erfolgte. Bei jeder Messung wird die Höchstzugkraft festgestellt und die Messung beendet, wenn die Kraft auf 40 % der Höchstzugkraft gefallen ist. Jeweils 5 Vliesstreifen pro Probe wurden gemeinsam eingespannt. Es wurde der Mittelwert aus zwei Meßreihen bestimmt.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1:

Beispiel	NMA (%)	IBMA (%)	HZK (N) trocken	HZK (N) naß	HZK (N) Isopropanol
1	0.8	0.8	20.4	9.5	8.5
2*	0	1.6	19.1	8.4	8.1
3*	1.6	0	19.1	9.2	5.1
4	1.7	0.8	25.5	11.3	13.3
5*	2.5	0	23.0	10.2	10.0

* = Vergleichsbeispiele

Patentansprüche

1. Verwendung von N-(Alkoxymethyl)-(meth)acrylamid-funktionellen Textilbindemitteln zur Verbesserung der Lösungsmittelfestigkeit bei der Ausrüstung und Verfestigung von Fasermaterialien mit Textilbindemitteln, dadurch gekennzeichnet, daß als Textilbindemittel eine wäßrige Copolymerdispersion oder ein redispersierbares Copolymerpulver von Copolymeren mit einer T_g von -60°C bis $+60^\circ\text{C}$, enthaltend

a) ein oder mehrere Monomereinheiten aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, der Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, Vinylaromaten, Vinylhalogenide und α -Olefine und

b) 0.3 bis 10 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers, eines Gemisches von Monomereinheiten aus ein oder mehreren N-(Alkoxymethyl)acrylamiden oder N-(Alkoxymethyl)methacrylamiden mit einem C_1 - bis C_6 -Alkylrest mit N-Methylolacrylamid und/oder N-Methylolmethacrylamid in einem Gewichtsverhältnis von N-Methylolverbindung zu N-(Alkoxymethyl)-Verbindung von höchstens 5 : 1, verwendet wird.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 0.5 bis 3.0 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers, Gemische der N-(Alkoxymethyl)-(meth)acrylamide mit N-Methylolacrylamid oder N-Methylolmethacrylamid in einem Gewichtsverhältnis von N-Methylolverbindung zu N-(Alkoxymethyl)-Verbindung von 5 : 1 bis 1 : 10 enthalten sind.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als N-(Alkoxymethyl)-(meth)acrylamide N-(isobutoxymethyl)-acrylamid (IBMA), N-(isobutoxymethyl)methacrylamid (IBMMA), N-(n-butoxymethyl)-acrylamid (NBMA) und/oder N-(n-butoxymethyl)-methacrylamid (NBMA) enthalten sind.

4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß 0.5 bis 3.0 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers, eines Gemisches von NMA und IBMA (IBMMA) in einem Gewichtsverhältnis von NMA/IBMA (IBMMA) von 3 : 1 bis 1 : 5 enthalten sind.

5. Verwendung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Vinylester-Copolymerisate verwendet werden, welche als Comonomereinheiten a), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers,

90 bis 99.7 Gew% Vinylester, insbesondere Vinylacetat, oder

49.7 bis 89.7 Gew% Vinylester, insbesondere Vinylacetat sowie 10 bis 50 Gew% α -Olefin, insbesondere Ethylen, oder

50 bis 75 Gew% Vinylacetat, 1 bis 30 Gew% Vinylester einer α -verzweigten Carbonsäure, insbesondere VeoVa9^R und/oder VeoVa10^R, sowie 10 bis 40 Gew% Ethylen, oder

70 bis 98.7 Gew% Vinylacetat und 1 bis 30 Gew% Vinylester einer α -verzweigten Carbonsäure, insbesondere VeoVa9^R und/oder VeoVa10^R, oder

70 bis 98.7 Gew% Vinylester, insbesondere Vinylacetat, und 1 bis 30 Gew% Acrylsäureester, insbesondere n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, oder

50 bis 75 Gew% Vinylacetat, 1 bis 30 Gew% Acrylsäureester, insbesondere n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, sowie 10 bis 40 Gew% Ethylen, oder

30 bis 75 Gew% Vinylacetat, 1 bis 30 Gew% Vinylester einer α -verzweigten Carbonsäure, insbesondere VeoVa9^R und/oder VeoVa10^R, 1 bis 30 Gew% Acrylsäureester, insbesondere n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, sowie 10 bis 40 Gew% Ethylen, enthalten.

6. Verwendung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet daß (Meth)acrylsäureester-Copolymerisate verwendet werden, welche als Comonomereinheiten a), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers,

90 bis 99.7 Gew% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat, oder

40 bis 59.7 Gew% Methylmethacrylat, 59.7 bis 40 Gew% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat, oder

40 bis 59.7 Gew% Styrol und 59.7 bis 40 Gew% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat, enthalten.

7. Verfahren zur Herstellung von lösungsmittelfesten Fasergebilden, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Copolymerdispersion oder ein redispersierbares Copolymerpulver von Copolymeren mit einer T_g von -60°C bis +60°C, enthaltend

a) ein oder mehrere Monomereinheiten aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, der Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, Vinylaromaten, Vinylhalogenide und α -Olefine und

b) 0.3 bis 10 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers, eines Gemisches von ein oder mehreren N-(Alkoxymethyl)acrylamiden oder N-(Alkoxymethyl)methacrylamiden mit einem C₁- bis C₆-Alkylrest mit N-Methylolacrylamid und/oder N-Methylolmethacrylamid in einem Gewichtsverhältnis von N-Methylolverbindung zu N-(Alkoxymethyl)-Verbindung von höchstens 5 : 1,

in einer Menge von 5 bis 50 Gew% Bindemittel, bezogen auf das Fasergewicht, auf das flächenhaft ausgebreitete Fasermaterial aufgetragen wird und bei einer Temperatur von 80 bis 200°C getrocknet wird.

Claims

1. Use of an N-(alkoxymethyl)(meth)acrylamide-functional textile binder for improving the resistance to solvents in the finishing and bonding of fibre materials with a textile binder, characterized in that the textile binder used is an aqueous copolymer dispersion or a redispersible copolymer powder of copolymers having a T_g of -60°C to +60°C comprising

a) one or more monomer units from the group consisting of vinyl esters of unbranched or branched carboxylic acids having 1 to 12 C atoms, esters of acrylic acid and methacrylic acid with unbranched or branched alcohols having 1 to 12 C atoms, vinylaromatics, vinyl halides and α -olefins and

b) 0.3 to 10% by weight, based on the total weight of the copolymer, of a mixture of monomer units of one or more N-(alkoxymethyl)acrylamides or N-(alkoxymethyl)methacrylamides with a C₁- to C₆-alkyl radical with N-methylolacrylamide and/or N-methylolmethacrylamide in a weight ratio of N-methylol compound to N-(alkoxymethyl) compound of not more than 5:1.

2. Use according to Claim 1, characterized in that the copolymer comprises 0.5 to 3.0% by weight, based on the total weight of the copolymer, of a mixture of N-(alkoxymethyl)(meth)acrylamides with N-methylolacrylamide or N-methylolmethacrylamide in a weight ratio of N-methylol compound to N-(alkoxymethyl) compound of 5:1 to 1:10.

3. Use according to Claim 1 or 2, characterized in that the copolymer comprises N-(isobutoxymethyl)acrylamide (IBMA), N-(isobutoxymethyl)methacrylamide (IBMMA), N-(n-butoxymethyl)acrylamide (NBMA) and/or N-(n-bu-

toxymethyl)methacrylamide (NBMA) as N-(alkoxymethyl) (meth)acrylamides.

4. Use according to Claim 3, characterized in that the copolymer comprises 0.5 to 3.0% by weight, based on the total weight of the copolymer, of a mixture of NMA and IBMA (IBMA) in a weight ratio of NMA/IBMA (IBMA) of 3:1 to 1:5.

5. Use according to Claims 1 to 4, characterized in that a vinyl ester copolymer which comprises as comonomer units a), in each case based on the total weight of the copolymer,

90 to 99.7% by weight of vinyl ester, in particular vinyl acetate;
49.7 to 89.7% by weight of vinyl ester, in particular vinyl acetate and 10 to 50% by weight of α -olefin, in particular ethylene;
50 to 75% by weight of vinyl acetate, 1 to 30% by weight of vinyl ester of an α -branched carboxylic acid, in particular VeoVa9^R and/or VeoVa10^R, and 10 to 40% by weight of ethylene;
70 to 98.7% by weight of vinyl acetate and 1 to 30% by weight of vinyl ester of an α -branched carboxylic acid, in particular VeoVa9^R and/or VeoVa10^R;
70 to 98.7% by weight of vinyl ester, in particular vinyl acetate, and 1 to 30% by weight of acrylic acid ester, in particular n-butyl acrylate or 2-ethylhexyl acrylate; 50 to 75% by weight of vinyl acetate, 1 to 30% by weight of acrylic acid ester, in particular n-butyl acrylate or 2-ethylhexyl acrylate, and 10 to 40% by weight of ethylene;
or
30 to 75% by weight of vinyl acetate, 1 to 30% by weight of vinyl ester of an α -branched carboxylic acid, in particular VeoVa9^R and/or VeoVa10^R, 1 to 30% by weight of acrylic acid ester, in particular n-butyl acrylate or 2-ethylhexyl acrylate, and 10 to 40% by weight of ethylene,

is used.

6. Use according to Claims 1 to 4, characterized in that a (meth)acrylic acid ester copolymer which comprises as comonomer units a), in each case based on the total weight of the copolymer,

90 to 99.7% by weight of n-butyl acrylate and/or 2-ethylhexyl acrylate;
40 to 59.7% by weight of methyl methacrylate and 59.7 to 40% by weight of n-butyl acrylate and/or 2-ethylhexyl acrylate; or
40 to 59.7% by weight of styrene and 59.7 to 40% by weight of n-butyl acrylate and/or 2-ethylhexyl acrylate,
is used.

7. Process for the preparation of a solvent-resistant fibre structure, characterized in that an aqueous copolymer dispersion or a redispersible copolymer powder of copolymers having a T_g of -60°C to +60°C comprising

a) one or more monomer units from the group consisting of vinyl esters of unbranched or branched carboxylic acids having 1 to 12 C atoms, esters of acrylic acid and methacrylic acid with unbranched or branched alcohols having 1 to 12 C atoms, vinylaromatics, vinyl halides and α -olefins and
b) 0.3 to 10% by weight, based on the total weight of the copolymer, of a mixture of one or more N-(alkoxymethyl)acrylamides or N-(alkoxymethyl)methacrylamides with a C₁ - to C₆-alkyl radical with N-methylolacrylamide and/or N-methylolmethacrylamide in a weight ratio of N-methylol compound to N-(alkoxymethyl) compound of not more than 5:1,

is applied in an amount of 5 to 50% by weight of binder, based on the fibre weight, to the fibre material spread out in a flat form, and the fibre structure is dried at a temperature of 80 to 200°C.

Revendications

1. Utilisation de liants textiles à fonctions N-(alcoxyméthyl) (méth)acrylamide pour l'amélioration de la résistance aux solvants lors du finissage et de la consolidation de matériaux fibreux avec des liants textiles, caractérisée en ce que le liant textile utilisé est une dispersion aqueuse de copolymères ou une poudre de copolymères redispersible formée de copolymères ayant une T_g de -60°C à +60°C, contenant:

a) une ou plusieurs unités de monomères du groupe des esters vinyliques d'acides carboxyliques non ramifiés

ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes C, des esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec des alcools non ramifiés ou ramifiés avec 1 à 12 atomes C, des vinylaromatiques, des halogénures de vinyle et des α -oléfines, et

b) 0,3 à 10% en poids, par rapport au poids total du copolymère, d'un mélange d'unités monomères d'un ou plusieurs N-(alcoxyméthyl)acrylamides ou N-(alcoxyméthyl)méthacrylamides, avec un radical alcoyle en C₁₋₆, avec le N-méthylolacrylamide et/ou le N-méthylolméthacrylamide en un rapport pondéral du composé N-méthylol au composé N-(alcoxyméthyl) de 5:1 au plus.

2. Utilisation suivant la revendication 1, caractérisée en ce que 0,5 à 3,0% en poids, par rapport au poids total du copolymère, des mélanges du N-(alcoxyméthyl) (méth)acrylamide et du N-méthylolacrylamide ou du N-méthylolméthacrylamide sont présents dans un rapport pondéral du composé N-méthylol au composé N-(alcoxyméthyl) de 5:1 à 1:10.

3. Utilisation suivant la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les N-(alcoxyméthyl) (méth)acrylamides contenus sont le N-(isobutoxyméthyl)acrylamide (IBMA), le N-(isobutoxyméthyl)méthacrylamide (IBMMA), le N-(n-butoxyméthyl)acrylamide (NBMA) et/ou le N-(n-butoxyméthyl)méthacrylamide (NBMMA).

4. Utilisation suivant la revendication 3, caractérisée en ce que 0,5 à 3,0% en poids, par rapport au poids total du copolymère, d'un mélange de NMA et de IBMA (IBMMA) sont présents en un rapport pondéral NMA/IBMA (IBMMA) de 3:1 à 1:5.

5. Utilisation suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'on utilise des copolymères d'esters vinyliques qui contiennent comme unités comonomères a), dans chaque cas par rapport au poids total du copolymère,

90 à 99,7% en poids d'ester vinylique, en particulier d'acétate de vinyle,

ou

49,7 à 89,7% en poids d'ester vinylique, en particulier d'acétate de vinyle, et 10 à 50% en poids d' α -oléfine, en particulier d'éthylène,

ou

50 à 75% en poids d'acétate de vinyle, 1 à 30% en poids d'ester vinylique d'un acide carboxylique α -ramifié, en particulier VeoVa9^R et/ou VeoVa10^R, ainsi que 10 à 40% en poids d'éthylène,

ou

70 à 98,7% en poids d'acétate de vinyle et 1 à 30% en poids d'ester vinylique d'un acide carboxylique α -ramifié, en particulier VeoVa9^R et/ou VeoVa10^R,

ou

70 à 98,7% en poids d'ester vinylique, en particulier d'acétate de vinyle, et 1 à 30% en poids d'ester de l'acide acrylique, en particulier d'acrylate de n-butyle ou d'acrylate de 2-éthylhexyle,

ou

50 à 75% en poids d'acétate de vinyle, 1 à 30% en poids d'ester de l'acide acrylique, en particulier d'acrylate de n-butyle ou d'acrylate de 2-éthylhexyle, ainsi que 10 à 40% en poids d'éthylène,

ou

30 à 75% en poids d'acétate de vinyle, 1 à 30% en poids d'ester vinylique d'un acide carboxylique α -ramifié, en particulier VeoVa9^R et/ou VeoVa10^R, 1 à 30% en poids d'ester de l'acide acrylique, en particulier d'acrylate de n-butyle ou d'acrylate de 2-éthylhexyle, ainsi que 10 à 40% en poids d'éthylène.

6. Utilisation suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'on utilise des copolymères d'esters de l'acide (méth)acrylique qui contiennent, comme unités comonomères a), dans chaque cas par rapport au poids total du copolymère,

90 à 99,7% en poids d'acrylate de n-butyle, et/ou d'acrylate de 2-éthylhexyle,

ou

40 à 59,7% en poids de méthacrylate de méthyle, 59,7 à 40% en poids d'acrylate de n-butyle et/ou d'acrylate de 2-éthylhexyle,

ou

40 à 59,7% en poids de styrène et 59,7 à 40% en poids d'acrylate de n-butyle et/ou d'acrylate de 2-éthylhexyle.

7. Procédé de préparation d'un produit fibreux résistant aux solvants, caractérisé en ce que l'on applique une dis-

EP 0 781 359 B1

persion aqueuse de copolymères ou une poudre de copolymères redispersibles formée de copolymères ayant une T_g de -60°C à $+60^{\circ}\text{C}$, contenant:

5 a) une ou plusieurs unités de monomères du groupe des esters vinyliques d'acides carboxyliques non ramifiés ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes C, des esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec des alcools non ramifiés ou ramifiés avec 1 à 12 atomes C, des vinylaromatiques, des halogénures de vinyle et des α -oléfines, et

10 b) 0,3 à 10% en poids, par rapport au poids total du copolymère, d'un mélange d'un ou plusieurs N-(alcoxy-méthyl)acrylamides ou N- (alcoxyméthyl)méthacrylamides, avec un radical alcoyle en C_{1-6} , avec le N-méthylolacrylamide et/ou le N-méthylolméthacrylamide en un rapport pondéral du composé N-méthylol au composé N-(alcoxyméthyl) de 5:1 au plus,

15 en une quantité de 5 à 50% en poids de liant, par rapport au poids du produit fibreux, sur le matériau fibreux étalé en nappe et en ce qu'on la sèche à une température de 80 à 200°C .