



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 166**

51 Int. Cl.:  
**C08F 220/24** (2006.01)  
**D06M 15/277** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08758500 .6**  
96 Fecha de presentación : **14.05.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2160420**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.03.2010**

54 Título: **Copolímeros que contienen grupos perfluoroalquilo y dispersiones acuosas de los mismos.**

30 Prioridad: **27.06.2007 EP 07012551**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.05.2011**

73 Titular/es:  
**HUNTSMAN TEXTILE EFFECTS (Germany) GmbH**  
**Rehlinger Strasse 1**  
**86462 Langweid A. Lech, DE**

72 Inventor/es: **Moors, Rolf;**  
**Artner, Wilhelm;**  
**Rettenbacher, Isabella y**  
**Schidek, Edeltraud**

74 Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

ES 2 358 166 T3

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).

# ES 2 358 166 T3

## DESCRIPCIÓN

Copolímeros que contienen grupos perfluoroalquilo y dispersiones acuosas de los mismos.

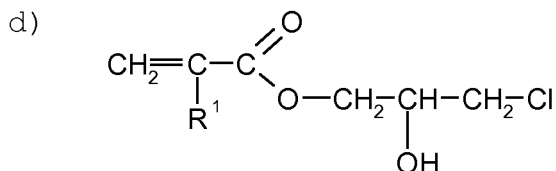
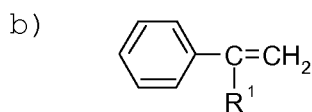
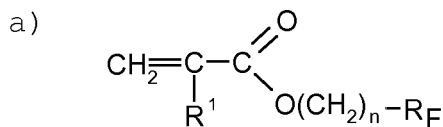
5 La invención se refiere a copolímeros novedosos que contienen grupos perfluoroalquilo ( $R_F$ ). Se refiere además a dispersiones acuosas de estos copolímeros y su uso.

10 Se conocen copolímeros que contienen grupos perfluoroalquilo ( $R_F$ ) y el uso de estos copolímeros para el tratamiento de materiales de fibra. Esto es evidente, por ejemplo, a partir de los documentos FR-A 2 213 333, DE-A 27 02 632 y EP-A 234 724.

15 Los copolímeros conocidos de la técnica anterior y las dispersiones acuosas de los mismos tienen desventajas así como ventajas. Esto es particularmente cierto si éstos sirven para el tratamiento de materiales de fibra hechos de poliolefinas, especialmente polipropileno. Esto se debe a que se ha encontrado que tienen que aplicarse temperaturas relativamente altas con el fin de lograr los efectos deseados en los materiales de fibra. Estos efectos son, por ejemplo, propiedades impermeables al agua/aceite y propiedades impermeables al alcohol. Con frecuencia se requiere que los artículos hechos de polipropileno que van a usarse en el sector médico sean impermeables de manera eficaz a alcoholes de bajo peso molecular tales como isopropanol. Para otros campos de uso, tal como, por ejemplo, en el sector automovilístico, por otro lado, no es el efecto impermeable hacia los alcoholes que es de importancia fundamental, sino un efecto impermeable al aceite. Esto también es cierto para materiales de fibra hechos de otros polímeros, tales como, por ejemplo, poliéster y mezclas de poliéster/celulosa. Con el fin de lograr tales propiedades impermeables al alcohol y/o impermeables al agua/aceite, los materiales de fibra tratados con copolímeros  $R_F$  tienen que someterse a temperaturas elevadas. En el caso de copolímeros  $R_F$  conocidos de la técnica anterior, con frecuencia se requieren temperaturas de más de 130 a 140°C para esto. Por consiguiente estos copolímeros no son adecuados, o sólo son adecuados en una medida limitada, para materiales de fibra que se dañan a las temperaturas específicas. Particularmente en el caso de materiales de fibra hechos de polipropileno, existe el riesgo de que, tras el tratamiento con copolímeros  $R_F$  conocidos y calentando hasta más de 130°C, se dañe el material de polipropileno.

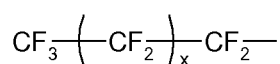
30 El objeto de la presente invención era proporcionar copolímeros novedoso que contienen grupos perfluoroalquilo, y dispersiones acuosas de los mismos, en los que debe ser posible calentar los materiales de fibra tratados con los copolímeros hasta temperaturas de no más de 130 a 140°C y sin embargo lograr excelentes propiedades con respecto a la impermeabilidad al aceite, agua y alcoholes de bajo peso molecular.

35 Se logró el objeto mediante un copolímero que comprende unidades copolimerizadas que se originan a partir de monómeros de fórmulas de a) a d)



60 en las que todos de los radicales  $R^1$ , independientemente unos de otros, son hidrógeno o el grupo metilo,

$R_F$  es un radical perfluoroalquilo de la fórmula



## ES 2 358 166 T3

en el que x es un número desde 2 hasta 22,

n es un número desde 2 hasta 6, en el que n tiene preferiblemente el valor 2, y mediante una dispersión acuosa de un copolímero de este tipo.

5

Es posible tratar materiales de fibra con dispersiones acuosas de copolímeros según la invención, secarlos opcionalmente en una operación separada y entonces calentarlos hasta una temperatura de desde 80°C hasta 140°C y haciendo esto lograr excelentes propiedades impermeables al agua/aceite y también excelentes propiedades con respecto a la impermeabilidad a alcoholes de bajo peso molecular tales como, en particular, isopropanol. Esto es de gran importancia si los materiales de fibra, por ejemplo materiales no tejidos, consisten en poliolefinas, en particular polipropileno, y van a usarse en el sector médico. Además, el efecto impermeable al aceite es, entre otros, de importancia si los materiales de fibra, por ejemplo de poliéster o mezclas de poliéster, van a usarse en el sector automovilístico. Los copolímeros según la invención son por tanto sumamente adecuados para procedimientos (métodos de curado a baja temperatura) que tienen que realizarse a temperaturas de no más de 140°C con el fin de evitar daño al material de fibra, por ejemplo hecho de polipropileno. Para el experto en la técnica, esto es una ventaja sorprendente e inesperada sobre copolímeros conocidos de la técnica anterior, tanto con respecto a aspectos económicos como también ecológicos. Además, se ha encontrado que cuando se usan copolímeros según la invención, es posible conferir un tacto excepcionalmente suave a los materiales de fibra tratados.

20

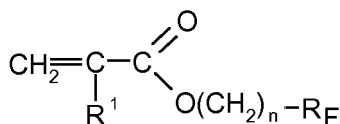
Debido a la aplicabilidad a temperaturas relativamente bajas, una ventaja adicional de copolímeros según la invención es también que el tratamiento de materiales de fibra con estos copolímeros hace posible conferir propiedades favorables con respecto al amarilleamiento inducido por la temperatura y la termomigración a los materiales de fibra.

25

Los copolímeros según la invención comprenden unidades copolimerizadas que se originan a partir de monómeros de a) a d).

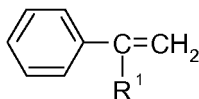
30

a)



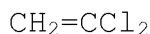
35

b)



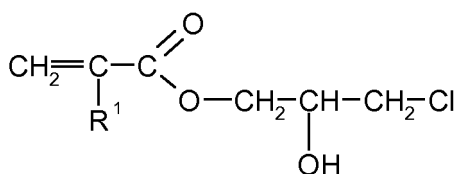
40

c)



45

d)



50

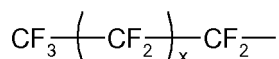
Todas estas 4 unidades deben estar presentes con el fin de lograr las ventajas de los copolímeros según la invención.

55

En las fórmulas de a) a d), todos los radicales R<sup>1</sup>, independientemente unos de otros, son hidrógeno o el grupo metilo,

R<sub>F</sub> es un radical perfluoroalquilo de la fórmula

60



en la que x es un número desde 2 hasta 22,

65

n es un número desde 2 hasta 6, en la que n tiene preferiblemente el valor 2.

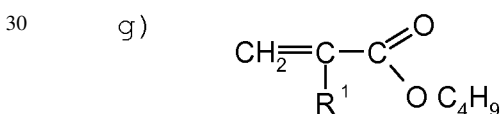
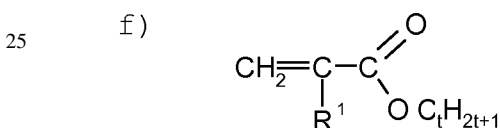
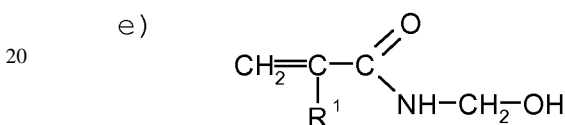
## ES 2 358 166 T3

Los copolímeros no tienen que estar compuestos en cada caso sólo por un único tipo de monómeros de a) a d). En vez de eso, en su preparación, también es posible que se hayan usado mezclas de monómeros a) y/o monómeros b) y/o monómeros d), por ejemplo mezclas cuyos componentes difieren en la longitud de cadena de  $R_F$  o en la naturaleza del radical  $R^1$ ; por ejemplo pueden usarse mezclas de acrilatos y metacrilatos como monómeros a) y/o como monómeros d), y pueden usarse estireno,  $\alpha$ -metilestireno o una mezcla de estos dos monómeros como monómero b).

Las mismas afirmaciones también se aplican con respecto a las unidades simplemente opcionales que se originan a partir de monómeros de e) a h), que se describen a continuación. De idoneidad en el presente documento son principalmente mezclas con diferentes longitudes de cadena de los radicales  $C_tH_{2t+1}$ .

En el monómero a),  $R_F$  es preferiblemente un radical perfluoroalquilo que tiene de 8 a 18 átomos de carbono. En el monómero b), el radical  $R^1$  es preferiblemente hidrógeno. El monómero b) es por tanto preferiblemente estireno.

Dependiendo del uso pretendido de los materiales de fibra tratados, puede ser ventajoso si los copolímeros según la invención comprenden adicionalmente una o más unidades copolimerizadas que se originan a partir de monómeros de e) a h)



en los que  $R^1$  tiene el significado dado en la reivindicación 1 y t es un número desde 8 hasta 24.

En la fórmula f), el radical  $C_tH_{2t+1}$  es preferiblemente un radical hidrocarbonado no ramificado que tiene de 12 a 20 átomos de carbono.

Las ventajas que pueden obtenerse cuando se usan adicionalmente monómeros de fórmulas e), f) y g) son que, en el caso del uso de un monómero e), puede lograrse una mejor humectación de los copolímeros según la invención, o bien por sí mismos o bien con fibras, tales como, por ejemplo, fibras de celulosa; en el caso del uso de un monómero f), puede lograrse una mejor sensación de tacto suave de los materiales de fibra tratados con copolímeros según la invención, así como mejores propiedades impermeables al agua; en el caso del uso de monómeros g), pueden lograrse mejores propiedades impermeables al aceite de materiales de fibra terminados.

Preferiblemente, los radicales  $C_tH_{2t+1}$  y  $C_4H_9$  en monómeros f) y g) son radicales alquilo lineal.

El monómero h) es sumamente adecuado como componente en la preparación de los copolímeros. Sirve como terminador de cadena durante la polimerización por radicales libres.

Los monómeros de a) a h) son productos comercialmente disponibles, habituales y/o pueden prepararse mediante métodos generalmente conocidos. El monómero e), por ejemplo, puede prepararse haciendo reaccionar (met)acrilamida con formaldehído, el monómero d) puede adquirirse de SHIN-NAKAMURA CHEMICALS Co., Ltd, o de Aldrich Chemicals (CAS: 13159-52-9); el monómero a) puede adquirirse de Du Pont.

La preparación de los copolímeros según la invención a partir de monómeros de a) a d), opcionalmente con uso simultáneo de uno o más monómeros de e) a h), puede tener lugar mediante métodos generalmente conocidos. Normalmente, la copolimerización avanza como polimerización por radicales libres a temperaturas en el intervalo de desde 20°C hasta 70°C o bien en un dispersante o disolvente adecuado o bien sin uso de un disolvente/dispersante. Si los copolímeros según la invención van a usarse en forma de dispersiones acuosas para el tratamiento de materiales de fibra, a menudo es ventajoso prepararlos en medio acuoso como dispersante. Los dispersantes conocidos se usan habitualmente de manera conjunta en el presente documento. Por ejemplo, los alcoholes etoxilados, opcionalmente en combinación con tensioactivos con catión activo habituales, son adecuados.

## ES 2 358 166 T3

La copolimerización por radicales libres para la preparación de copolímeros según la invención avanza normalmente usando compuestos conocidos que, a temperaturas elevadas, forman radicales libres que entonces inician la copolimerización. Ejemplos de formadores de radicales libres adecuados son compuestos azoicos, ácidos sulfínicos y peróxidos comerciales convencionales y sales de los mismos.

Durante la preparación de los copolímeros según la invención, los monómeros de a) a g) se usan preferiblemente en cantidades tales que los copolímeros formados comprenden las unidades que se originan a partir de los monómeros de a) a g) en las siguientes cantidades relativas:

del 35 al 55% en moles de unidades que se originan a partir de a), en particular del 42 al 50% en moles de al 8% en moles de unidades que se originan a partir de b), en particular de al menos 20% en moles del 8 al 42% en moles de unidades que se originan a partir de c), en particular de al menos 8% en moles del 4 al 18% en moles de unidades que se originan a partir de d), en particular del 4 al 12% en moles del 3 al 16% en moles de unidades que se originan a partir de e), en particular del 5 al 12% en moles del 4 al 16% en moles de unidades que se originan a partir de f), en particular del 6 al 13% en moles del 3 al 16% en moles de unidades que se originan a partir de g), en particular del 5 al 11% en moles.

Las unidades que se originan a partir del monómero h) están presentes preferiblemente en el copolímero en una cantidad de desde el 0,5 hasta el 1,5% en peso.

La designación “% en moles” mencionada anteriormente de unidades que se originan a partir de a) se caracteriza según el siguiente ejemplo:

Si un copolímero contiene 10 unidades que se originan a partir del monómero a), y además un total de 50 unidades que se originan a partir de los monómeros de b) a g), entonces contiene  $\frac{10}{10 + 50} \times 100$  % en moles,

es decir el 16,6% en moles de unidades que se originan a partir de a).

Las afirmaciones análogas se aplican para las fracciones de unidades que se originan a partir de los monómeros de b) a g).

Las cantidades individuales de los monómeros de a) a g) usadas se eligen preferiblemente en el presente documento de manera que el copolímero tiene un contenido en flúor en el intervalo de desde el 30 hasta el 50% en peso.

Los copolímeros según la invención son particularmente bien adecuados para el tratamiento de materiales de fibra. Preferiblemente, se usan para este fin en forma de dispersiones acuosas. Estas dispersiones acuosas comprenden un copolímero según la invención o una mezcla de tales copolímeros, preferiblemente en una concentración en el intervalo de desde el 5 hasta el 50% en peso, de manera particularmente preferible desde el 5 hasta el 25% en peso. Antes de usarse para el tratamiento de fibra, estas dispersiones se diluyen de manera acelerada con agua. Además, las dispersiones comprenden habitualmente productos tensioactivos conocidos como dispersantes. Además, también pueden comprender constituyentes adicionales que son deseados para el tratamiento de materiales de fibra, tales como, por ejemplo, retardadores de la llama, poliorganosiloxanos, etc. Estos constituyentes adicionales pueden seleccionarse de los grupos de productos conocidos por el experto en la técnica.

Tal como se mencionó anteriormente, la preparación de las dispersiones acuosas puede, por ejemplo, tener lugar llevando a cabo la copolimerización de los monómeros en un medio acuoso en presencia de dispersantes. Si los copolímeros se preparan de otra manera, entonces pueden dispersarse posteriormente en agua con el uso conjunto de dispersantes, lo que va opcionalmente seguido por homogenización mecánica a temperatura ambiente o temperatura elevada.

Los materiales de fibra que se tratan con copolímeros según la invención o sus dispersiones acuosas son preferiblemente materiales textiles en forma de materiales tejidos, materiales de punto o materiales no tejidos.

Los copolímeros según la invención son particularmente bien adecuados para el tratamiento de materiales textiles que son materiales no tejidos hechos de poliolefinas, en particular polipropileno.

Los materiales de polipropileno tratados de tal manera pueden usarse ventajosamente en el sector médico.

## ES 2 358 166 T3

El tratamiento de los materiales de fibra con dispersiones acuosas de copolímeros según la invención conduce a excelentes propiedades impermeables al agua y al aceite también en el transcurso de métodos de curado a baja temperatura que se llevan a cabo a una temperatura relativamente baja. Además, pueden lograrse buenos efectos impermeables hacia los alcoholes de bajo peso molecular tales como isopropanol en los materiales de fibra, y, si se desea, un tacto suave agradable de los materiales.

La invención se ilustrará ahora mediante ejemplos de realización.

### Ejemplo 1

10 (Según la invención)

Se mezclaron los siguientes productos juntos

- 15 - disolución de 20 g de un alcohol isotridecílico etoxilado (12 EO) en 330 g de agua
- 55 g de dipropilenglicol
- 20 - 170 g de un éster acrilato que contiene grupos perfluoroalquilo en el componente alcohol (ZONYL TAN, Du Pont), correspondiente al monómero a) según la reivindicación 1
- 15 g de de metacrilato de un alcohol de cadena relativamente larga
- 2 g de n-dodecil-mercaptano (monómero h) según la reivindicación 2
- 25 - 19 g de una disolución con una concentración al 10% en peso de N-metilolacrilamida en agua (monómero e) según la reivindicación 2
- 5 g de acrilato de n-butilo (monómero g) según la reivindicación 2
- 30 - 5 g de un diéster de un alcohol dihidroxilado (Eastman TXIB)
- 10 g de estireno (monómero b) según la reivindicación 1
- 35 - 11 g de un aceite de silicona (aceite de silicona L 080 de Wacker)
- 5 g de metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo (monómero d) según la reivindicación 1.

Se agitó la mezcla resultante a una temperatura de como máximo 60°C durante 1 minuto y entonces se sometió a una homogenización a alta presión a 250 bar y 60°C. Tras enfriar, se transfirió la mezcla resultante a un autoclave, entonces se añadieron en primer lugar 3 g de un compuesto azoico (iniciador para la polimerización por radicales libres), seguido de 10 g de cloruro de vinilideno (monómero c) según la reivindicación 1.

Entonces se calentó la mezcla hasta 65°C en el autoclave en un plazo de 30 minutos y se agitó a esta temperatura durante 8 horas.

45 Esto dio una dispersión transparente estable con un contenido en flúor del 13,9% en peso.

### Ejemplo 2

50 (Según la invención)

Se repitió el ejemplo 1, la única diferencia es que se usaron 15 g de estireno en lugar de 10 g.

### Ejemplo 3

(Según la invención)

60 Se repitió el ejemplo 1, la única diferencia es que se usaron 20 g de estireno en lugar de 10 g.

### Ejemplo 4

65 (Ejemplo comparativo no según la invención)

El procedimiento fue como en el ejemplo 1 pero sin usar cloruro de vinilideno (monómero c) según la reivindicación 1.

## ES 2 358 166 T3

### Ejemplo 5

(Ejemplo comparativo no según la invención)

5 El procedimiento fue como en el ejemplo 1 pero sin usar estireno (monómero b) según la reivindicación 1.

### Ejemplo 6

10 (Ejemplo comparativo no según la invención)

El procedimiento fue como en el ejemplo, 1 pero sin usar el metacrilato de clorohidroxipropilo (monómero d) según la reivindicación 1 especificado en el mismo.

15

### Ejemplo 7

(Ejemplo comparativo no según la invención)

20 Se preparó un copolímero según el ejemplo 1 del documento EP-A 234 724.

Durante la preparación de este copolímero, no se usó monómero b) y monómero d) según el tipo mencionado anteriormente.

25 Para preparar el copolímero, se mezclaron juntos

10 g de alcohol isotridecílico etoxilado (15 EO)

1 g de dispersante catiónico

30

32 g de metacrilato de estearilo

1 g de disolución de ácido acético concentrada

35 116 g de éster acrilato que contiene grupos perfluoroalquilo (Zonyl TAN como en el ejemplo 1)

10 g de N-metilolacrilamida

2 g de n-dodecil-mercaptano

40

y

590 g de agua

45 y se agitaron a 50°C, entonces se sometieron a homogenización a alta presión a de 100 a 150 bar y a una temperatura de 45-50°C.

Tras aclarar con nitrógeno y añadir 50 g de cloruro de vinilideno, 1,6 g de iniciador de radicales libres y 10 g de agua, se calentó la mezcla, durante lo cual la temperatura aumentó lentamente durante el transcurso de 12 horas desde 20°C hasta 50°C. Se obtuvo una dispersión lechosa.

50

### Ejemplo 8

55

(Según la invención)

Se repitió el ejemplo 7, con 7 g de estireno (monómero b)) y añadiéndose también 3,5 g de metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo (monómero d)) a la mezcla antes de la homogenización a alta presión.

60

Se usaron las dispersiones obtenidas en los ejemplos de 1 a 8 para tratar materiales hechos de poliéster tafetán en cada caso por medio de un procedimiento de relleno. Se ajustaron las concentraciones de las dispersiones individuales en los baños acuosos de relleno de manera que cada baño tenía un contenido en flúor de aproximadamente 1,2 g de F/l. Además, antes de tratar el poliéster tafetán, también se añadieron 1 g/l de ácido acético con una concentración del 60% y 5 g/l de un agente humectante a cada baño.

65

Durante el relleno, las muestras individuales absorbieron aproximadamente el 40-60% de su propio peso de baño, estas cifras se refieren a valores tras el escurrido.

## ES 2 358 166 T3

Entonces se secaron las muestras de tafetán durante 8 minutos a 40°C y se curaron durante 1 minuto a 60°C. Se determinaron el denominado “valor de pulverización”, la absorción de agua en %, el “efecto de perlado” en las muestras resultantes, y también se llevó a cabo la prueba de EDANA.

5 Se usaron los siguientes métodos en este caso:

### 1. Prueba de EDANA

10 Esta prueba proporciona la información sobre qué propiedades de impermeabilidad al alcohol tienen los materiales textiles hechos de materiales de fibra hacia los alcoholes de bajo peso molecular. En el caso de las presentes muestras a partir de los 8 ejemplos, se llevó a cabo la prueba tal como se describe en el documento “Standard Test: WSP 80.8 (05), Standard Test Method for Alcohol Repellency of Nonwoven Fabrics”, edición 2005, de la “European Disposables and Nonwovens Association” (asociación europea de materiales desechables y no tejidos). La descripción de este método de prueba se proporciona en “World Wide Strategic Partner: Standard Test Methods for Nonwovens Industry. 15 Autor: INDA y EDANA”. Las disoluciones de prueba usadas fueron mezclas de isopropanol/agua con diversas proporciones de mezclado. El resultado de la prueba se expresa en grados desde 0 hasta 10, indicando grados superiores una impermeabilidad a isopropanol más eficaz.

### 2. Absorción de agua en %

20 En este caso se realiza la determinación de cuánto % en peso de agua absorbe la muestra de material textil terminado en las condiciones del método de prueba “Bundesmann: Rain, DIN EN 29865 = ISO 9865”, (edición noviembre de 1993). Los valores superiores para los resultados indican por tanto una absorción de agua superior, es decir peor efecto impermeable al agua.

### 3. Efecto de perlado

25 Esta prueba también se lleva a cabo según el método descrito en el n.º 2 (Bundesmann DIN ISO). Se expresan los resultados en grados desde 1 hasta 5, siendo el grado 5 el mejor y siendo el grado 1 el peor efecto impermeable hacia el agua.

### 4. “Prueba de pulverización”

30 Se lleva a cabo esta prueba según el método indicado en AATCC TM 22/ISO 4920 (2005). El principio del método consiste en pulverizar la muestra con agua y valorar visualmente la humectación.

Se expresan los resultados en grados, siendo 100 la mejor y siendo 0 la peor evaluación.

40 Los resultados determinados en las muestras de los ejemplos 1 a 8 se proporcionan en la tabla siguiente. Se llevó a cabo la prueba de pulverización tres veces, y en el caso de la prueba de perlado, se determinaron un total de 3 valores en diferentes puntos de tiempo, por tanto en cada caso 3 grados para cada muestra.

Ejemplo	EDANA	Absorción de agua (% en peso)	Grado de efecto de perlado	Grado de pulverización
1	1 - 2	18	5/5/5	100/100/100
2	3 - 4	15	4/4/4	100/100/100
3	3 - 4	6	5/5/5	100/100/100
4	0	31	1/1/1	50/0/0
5	0 - 1	24	1/1/1	80/70/50
6	1	22	1/1/1	70/50/50
7	0	20	1/1/1	70/50/0
8	1 - 2	12	5/5/5	100/100/100



## ES 2 358 166 T3

La tabla muestra que las dispersiones obtenidas en los ejemplos 1, 2, 3 y 8 según la invención condujeron a una impermeabilidad al agua/alcohol más eficaz de las muestras de tafetán terminadas que las dispersiones de los ejemplos 4 a 7 que no son según la invención.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

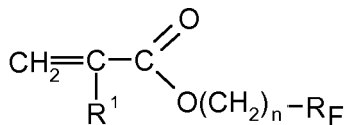
65

# ES 2 358 166 T3

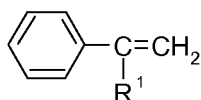
## REIVINDICACIONES

1. Copolímero que comprende unidades copolimerizadas que se originan a partir de monómeros de fórmulas de a) a d)

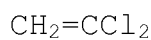
a)



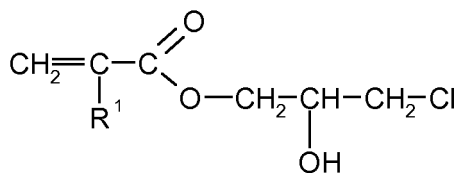
b)



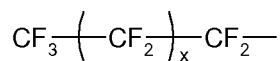
c)



d)



en las que todos de los radicales  $\text{R}^1$ , independientemente unos de otros, son hidrógeno o el grupo metilo,  $\text{R}_F$  es un radical perfluoroalquilo de fórmula

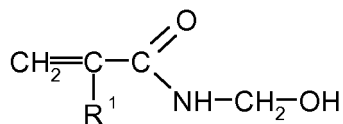


en la que x es un número desde 2 hasta 22,

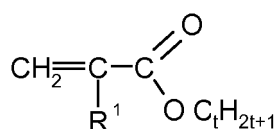
n es un número desde 2 hasta 6, en el que n tiene preferiblemente el valor 2.

2. Copolímero según la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende adicionalmente una o más unidades copolimerizadas que se originan a partir de monómeros de e) a h)

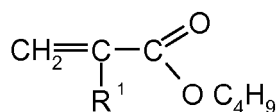
e)



f)



g)



h)  $\text{C}_t\text{H}_{2t+1}-\text{SH}$

en los que  $\text{R}^1$  tiene el significado dado en la reivindicación 1 y t es un número desde 8 hasta 24.

## ES 2 358 166 T3

3. Copolímero según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque comprende las unidades que se originan a partir de los monómeros de a) a g) en las siguientes cantidades relativas:

5 del 35 al 55% en moles de unidades que se originan a partir de a), en particular del 42 al 50% en moles  
de al menos 8% en moles de unidades que se originan a partir de b), en particular de al menos 20% en moles  
del 8 al 42% en moles de unidades que se originan a partir de c), en particular de al 8 % en moles  
10 del 4 al 18% en moles de unidades que se originan a partir de d), en particular del 4 al 12% en moles  
del 3 al 16% en moles de unidades que se originan a partir de e), en particular del 5 al 12% en moles  
15 del 4 al 16% en moles de unidades que se originan a partir de f), en particular del 6 al 13% en moles  
del 3 al 16% en moles de unidades que se originan a partir de g), en particular del 5 al 11% en moles.

4. Dispersión acuosa que comprende uno o más copolímeros según una o más de las reivindicaciones 1 a 3.

5. Uso de una dispersión acuosa según la reivindicación 4 para el tratamiento de materiales de fibra.

6. Uso según la reivindicación 5, **caracterizado** porque los materiales de fibra son materiales textiles en forma de materiales tejidos, materiales de punto o materiales no tejidos.

7. Uso según la reivindicación 6, **caracterizado** porque los materiales textiles son materiales no tejidos hechos de poliolefinas, en particular hechos de polipropileno.