



PATENTE DE INVENCION

Ref: 22.748.

358331

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COPOLIMEROS DE ACRILO-
NITRILO IGNIFUGOS".-

SECCION TECNICA
* ASOCIACION I.P.G.
C 08
F

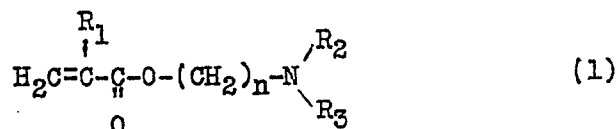
Solicitante: AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana,
residente en Berdan Avenue, Township of Wayne, New
Jersey, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con un método de
producción de copolímeros de acrilonitrilo ignifugos, ál-
tamente receptivos a los tintes ácidos, cuando se forman
al estado de fibras. Más particularmente, esta invención

5. se relaciona con un método de producción de polímeros



compuestos de, por lo menos, tres componentes que incluyen acrilonitrilo, cloruro de vinilideno y un monómero de fórmula general (I):

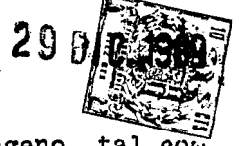


5. en la que R_1 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R_2 y R_3 son individualmente un grupo metilo o etilo y n es un número entero de 2 a 4, y opcionalmente uno o más compuestos neutros etilénicamente insaturados.

10. Como las fibras de polímeros de acrilonitrilo y ciertos copolímeros son intrínsecamente inflamables, no son enteramente satisfactorias para ciertas aplicaciones, tales como fabricación de alfombras, tapicerías y otros aditamentos para el hogar, así como para su uso como prendas de vestir, en las que su combustibilidad puede resultar peligrosa.

15. Para remediar esta deficiencia en ignifugacidad, se han propuesto varios métodos. Uno de ellos implica la producción de un polímero de acrilonitrilo mediante copolimerización de acrilonitrilo con un monómero capaz de comunicar ignifugacidad al copolímero producido. Un
20. método alternativo consiste en hilar polímeros de acrilonitrilo inflamables o copolímeros como una mezcla que contenga sustancias ignifugas. Un tercer método comprende el hilado de polímeros o copolímeros de acrilonitrilo inflamables en forma filamentosa y el subsiguiente tratamiento de las fibras formadas con agentes ignifugos.
25.

El primer método referido es satisfactorio para producir fibras ignifugas, cuando el comonómero em



pleado es un monómero que contiene halógeno, tal como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo o cloruro de vinilideno. Sin embargo, las fibras obtenidas de tales polímeros tienen deficiente capacidad de teñido, característica por otro lado notable en las fibras de acrilonitrilo inflamables.

5. El segundo método referido forma fibras con los agentes ignífugos físicamente entremezclados con aquellas. Como los agentes son sólo físicamente entremezclados en lugar de unirse químicamente con los polímeros que forman las fibras, son fácilmente separados en procedimientos tales como hilado, tratamiento térmico y teñido. Como consecuencia, la fibra producida de esta manera dista por lo general mucho de ser satisfactoria en cuanto a ignifugacidad y los agentes separados durante el tratamiento de la fibra pueden causar la corrosión del equipo de tratamiento. Además, cuando los agentes ignífugos empleados son sólidos, estos agentes causan problemas adicionales, tales como atascos en los orificios de las toberas en el hilado de las fibras. Además, las fibras que contienen agentes sólidos ignífugos presentan deficiencias en sus propiedades, tales como pérdida de lustre, reducción de estabilidad a la luz, reducida resistencia a la abrasión y reducida capacidad de teñido.

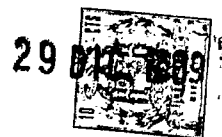
10. De acuerdo con la presente invención, se obtienen copolímeros ignífugos, útiles en la formación de fibras sin las citadas deficiencias, mediante copolimerización de un 65 a un 94% de acrilonitrilo, de un 15 a un 5 a un 15% de cloruro de vinilideno, de un 1 a un 5% de



un monómero básico de fórmula general (1) anteriormente indicada y, opcionalmente, de un 1 a un 15% de, por lo menos, un compuesto neutro etilénicamente insaturado, totalizando los porcentajes el 100% y expresándose en peso respecto al peso total de la composición polímera.

5. Típicos monómeros básicos de fórmula general (1) que pueden usarse en la presente invención, incluyen entre otros a los ésteres dimetilaminoetílicos y dietilaminoetílicos de ácidos acrílicos y metacrílicos, los correspondientes ésteres aminopropílico N-sustituído, ésteres aminobutílico N-sustituído y similares. Si los monómeros básicos se usan en proporciones inferiores al 1% en peso de la composición copolímera, el copolímero resultante no poseerá una adecuada capacidad de teñido con tintes ácidos, mientras que el uso de más del 5% sobre la misma base tendrá un efecto adverso sobre otras propiedades de la fibra; estos monómeros básicos confieren una capacidad de teñido con tintes ácidos a las fibras en los niveles de pH de 2 a 7, debido a su capacidad de disociación en esta amplia gama de pH.

10. Si la proporción de cloruro de vinilideno empleada en el copolímero es inferior al 5% en peso aproximadamente de la composición copolímera, el copolímero no tendrá una ignifugacidad adecuada. Por otra parte, si se emplea más del 15% aproximadamente de cloruro de vinilideno sobre la misma base, las fibras tendrán una inadecuada resistencia a la luz solar y/o una inadecuada capacidad de teñido. En las proporciones usadas de acuerdo con la presente invención, el cloruro de vinilideno afecta a la ignifugacidad sin un efecto adverso sobre las



propiedades térmicas de la fibra. Sin embargo, si se desea, se comprenderá que la ignifugacidad comunicada por el cloruro de vinilideno puede suplementarse mezclando agentes ignifugos, tales como trióxido de antimonio, fosfato de tricresilo, etc., durante el curso de la polimerización o en la preparación de la solución hilable.

Ventajosamente, como el cloruro de vinilideno es líquido a temperatura ambiente, no es necesario emplear ningún método o equipo especial de polimerización para la copolimerización de la mezcla monómera de acuerdo con la presente invención. Así, la requerida polimerización puede efectuarse a presión atmosférica mediante técnicas de polimerización en suspensión acuosa adoptadas para la polimerización o copolimerización de acrilonitrilo.

El empleo de uno o más compuestos neutros etilénicamente insaturados como opcionales componentes adicionales en el copolímero, consigue unas mejoras en la contracción térmica de las fibras producidas a partir de copolímeros que contienen sólo los tres componentes requeridos. Para obtener mejoras deseables en la contracción térmica, los componentes opcionales deberán emplearse en proporciones tales que su peso total sea del 1 al 15% del peso total del copolímero formado. Si el contenido en componente opcional es inferior al 1%, la contribución a la contracción térmica de la fibra en una operación de relajamiento térmico será casi insignificante. Por otra parte, si el contenido es superior al 15% sobre la misma base, resultarán adversamente afectadas otras propiedades de las fibras.

Los compuestos neutros etilénicamente insaturados que pueden emplearse en la presente invención incluyen,



- por ejemplo, a los ésteres alquílicos (por ejemplo, metílico, etílico, propílico, butílico, etc.) de ácidos acrílico y metacrílico, los ésteres arílicos (por ejemplo fenilo, bencilo, etc.) y aril-alquilos de dichos ácidos, estireno y sus derivados, tales como alfa-metilestireno, p-cianoestireno, etc., monómeros que contienen aldehídos, tales como acroleína, metacroleína, etc., acrilamida y metacrilamida, así como sus derivados, acrilonitrilo alfa-alquil-sustituído, tal como metacrilonitrilo, los monómeros insaturados que no contienen grupos ácidos disociables, tales como carboxilo, sulfonato, etc., en las respectivas moléculas, tales como metilvinilcetona, fenilvinilcetona y similares.
- 5.
- 10.

- Puede emplearse satisfactoriamente cualquier técnica de polimerización deseada, tal como la de polimerización en masa, polimerización en emulsión, polimerización en solución y polimerización en suspensión, para obtener los copolímeros de la presente invención. Los iniciadores de polimerización que pueden emplearse incluyen compuestos azo, tales como azobisisobutironitrilo, peróxidos tales como peróxido de benzoílo, persulfato potásico, etc., y catalizadores redox, tales como sulfito sódico-clorato sódico. Es también posible iniciar la polimerización por medio de la luz o radiación. El procedimiento de polimerización puede ser por cargas o continuo y en algunos casos puede ser una combinación de ambos.
- 15.
- 20.
- 25.

- Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar adicionalmente la presente invención. Salvo indicación en contrario, todas las partes y porcentajes de los ejemplos son en peso. En los ejemplos, la abreviatura "C.I." designa
- 30.



- na el "Colour Index", segunda edición, 1956, y Suplemento, 1963, publicados por The Society of Dyers and Colourists, de Bredford (Inglaterra) y The American Association of Textile Chemists and Colorists, de Lowell (Massachusetts, Estados Unidos).
- 5.

Ejemplos 1 a 5

- Empleando una técnica de polimerización en suspensión continua, se preparó una serie de cinco copolímeros. En cada caso, el catalizador consistió en clorato sódico y sulfito sódico, en una relación molar de 1 a 3, respectivamente, y en una concentración del 0,6% sobre la alimentación monómera. La polimerización se efectuó a 55°C, con un tiempo de residencia medio de 70 minutos, empleando ácido nítrico para mantener el pH de la suspensión en 2,3. Los sólidos de la suspensión constituían un 24%. Se separó polímero granular del producto de la suspensión y se lavó minuciosamente con agua. Se disolvieron 10 partes del copolímero resultante en 90 partes de una solución acuosa al 50% de rodanato sódico para preparar una solución hilable de cada polímero. Las soluciones individuales fueron extrusionadas a través de una hilera que tenía 50 orificios de 0,09 mm de diámetro cada uno, en un baño coagulante que comprendía una solución acuosa al 12% de rodanato sódico, lavándose con agua la estopa resultante, seguido de estirado a 10 veces su longitud inicial, para producir muestras de fibra. En la siguiente tabla I se ofrecen detalles de las preparaciones del copolímero, así como la capacidad de teñido de las fibras obtenidas.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

TABLA I

Ejem- plo	Monómeros cargados				Conversión				Contenido del copolímero			
	AN %	MA %	VC %	DAM %	AN %	MA %	VC %	DAM %	AN %	MA %	VC %	DAM %
1	84	6	9	1	77,6	83,0	5,8	9,5	1,7			
2	84	5	9	2	76,1	82,4	5,0	9,6	3,0			
3	84	4	9	3	76,5	82,1	4,0	10,1	3,8			
4	84	3	9	4	77,5	81,3	4,6	9,4	4,7			
5	90	0	9	1	76,3	89,0	0	9,4	1,6			

Notas sobre la tabla anterior: abreviaturas:

AN = acrilonitrilo, MA = acrilato metílico, VC =

cloruro de vinilideno, DAM = metacrilato N,N-dimetil-
aminoetilico.

5. (1) La cantidad de C.I. Acid Blue 158 (C.I. n°
14580 absorbido en cada muestra fibrosa al teñirse és-
ta a 99°C y a un pH de 2,7 durante 1 hora, expresado
en porcentaje en peso respecto a la fibra.

(2) Contracción de cada muestra medida des-

pués de un tratamiento térmico con vapor de agua a 125°C.

Todos los copolímeros tenían un peso molecular entre

55.100 y 56.000, determinado por la viscosidad de cada

muestra, medida en γ -butirolactona a 30°C, usando la

ecuación de Staudinger.

-8- Bis

29

Capacidad de
teñido (1)

Contracción térmica,
% (2)

0,17	29,6
0,40	30,9
0,66	28,7
0,89	29,3
0,08	18,1

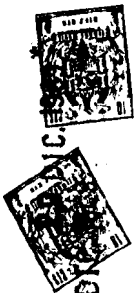


TABLA I

<u>Ejem- plo</u>	<u>Monómeros cargados</u>				<u>Conversión</u>	<u>Contenido del copolímero</u>			
	<u>AN</u> <u>%</u>	<u>MA</u> <u>%</u>	<u>VC</u> <u>%</u>	<u>DAM</u> <u>%</u>		<u>AN</u> <u>%</u>	<u>MA</u> <u>%</u>	<u>VC</u> <u>%</u>	<u>DAM</u> <u>%</u>
1	84	6	9	1	77,6	83,0	5,8	9,5	1,7
2	84	5	9	2	76,1	82,4	5,0	9,6	3,0
3	84	4	9	3	76,5	82,1	4,0	10,1	3,8
4	84	3	9	4	77,5	81,3	4,6	9,4	4,7
5	90	0	9	1	76,3	89,0	0	9,4	1,6

Notas sobre la tabla anterior: abreviaturas:

AN = acrilonitrilo, MA = acrilato metílico, VC =
cloruro de vinilideno, DAM = metacrilato N,N-dimetil-
aminoetílico.

5. (1) La cantidad de C.I. Acid Blue 158 (C.I. nº
14880 absorbido en cada muestra fibrosa al teñirse és-
ta a 99°C y a un pH de 2,7 durante 1 hora, expresado
en porcentaje en peso respecto a la fibra.

-8- Bis

29 DEC 1954



Capacidad de
teñido (1)

Contracción térmi-
ca, % (2)

0,17	29,6
0,40	30,9
0,66	28,7
0,89	29,3
0,08	18,1

(2) Contracción de cada muestra medida después de un tratamiento térmico con vapor de agua a 125°C. Todos los copolímeros tenían un peso molecular entre 55.100 y 56.000, determinado por la viscosidad de cada muestra, medida en γ -butirolactona a 30°C, usando la ecuación de Staudinger.



5. A efectos de comparación, se preparó por el procedimiento anteriormente descrito un copolímero que tenía una composición del 84,4% de acrilonitrilo, 6,3% de acrilato metílico y 9,3% de cloruro de vinilideno. La capacidad de tejido de la fibra formada de la manera anteriormente descrita era de 0,02 de acuerdo con el ensayo descrito en la tabla.

10. Las fibras de los ejemplos 1 a 5 fueron ensayadas colocando 2,0 g de fibra suelta en una bombona de 100 ml. Se añadieron 20 mg de hexametilentetramina granular, como fuente de ignición. Se efectuó ésta y se determinaron el tiempo de combustión, así como la cantidad de fibra consumida por aquélla. Las muestras ofrecieron un tiempo de combustión de 25 segundos y un 10% de consumo de fibra.

15. A efectos comparativos, se preparó un copolímero con una composición del 90% de acrilonitrilo y el 10% de acrilato metílico, de acuerdo con el procedimiento anteriormente descrito, hilándose en forma de fibras por el método ya expuesto. Al ensayarse en cuanto a combustibilidad por el método antes relatado, la fibra se quemó durante 150 segundos, hasta consumirse un 100% de la misma.

20. Se suministró a un matraz de vidrio de 1,5 litros de capacidad, equipado con un agitador, una dispersión de 10 partes de una mezcla monómera consistente en 87 partes de acrilonitrilo, 10 partes de cloruro de vinilideno y 3 partes de metacrilato N,N-dimetilaminoetílico en 90 partes de agua desionizada, seguido de la adición de un catalizador de reducción de clorato sódico-sulfato sódico (relación molar: 1/3) en la proporción del 1,0% respecto a la

25.

30.



mezcla monómera. Se ajustó el pH del sistema en un valor de 1,8 con ácido nítrico y, bajo constante agitación, se realizó la reacción de polimerización a 35°C durante 1 hora en una corriente de gas nitrógeno. El anterior procedimiento dió unos copolímeros consistentes en un 90,0% de acrilonitrilo, 6,1% de cloruro de vinilideno y 3,9% de metacrilato N,N-dimetilaminoetílico, en un rendimiento del 55,8%. Este copolímero fué teñido bajo las siguientes condiciones.

5.

10.	Copolímero	1,0 g
	C.I. Acid Red (C.I. nº 15620)	0,2 g
	Agua	100 ml
	pH del baño de teñido (ajustado con ácido acético)	2,5
15.	Tiempo de teñido	1 hora
	Temperatura de teñido	105°C.

El anterior copolímero teñido fué disuelto en γ -butirolactona (concentración, 0,05%) y, después de filtrarse, se midió la capacidad de absorción de la solución

20. (-log T) con un colorímetro fotoeléctrico a 530 milimicras. El resultado: 1,15.

La capacidad de absorción, a 530 milimicras, de un polímero comparativo consistente en un 91,5% de acrilonitrilo y un 8,5% de cloruro de vinilideno, que no contenía metacrilato N,N-dimetilaminoetílico, y que había sido preparado de igual manera a la de este ejemplo y teñido bajo las anteriores condiciones, era de 0,03. Cuanto mayor es la capacidad de absorción, mayor es el grado de coloración.

30. Ejemplos 7 a 10

Usando el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 6, se copolimerizaron los monómeros expuestos en la tabla 2 y los resultantes copolímeros fueron sometidos a las mismas mediciones realizadas en el ejemplo 6 citado.

Ejem plo	Monómeros cargados				Tabla 2		
	Acriloni- trilo (%)	Acrila- to metí- lico (%)	Cloruro de vini- lideno (%)	Metacrila to N,N-di- metilami- noetílico %	Conversión de polime- rización %	Viscosidad intrínseca (1)	Capacidad de teñido del po- límico (2)
7	83	4	10	3	55,1	0,83	1,00
8	83	5	10	2	45,3	1,03	0,53
9	83	6	10	1	39,8	1,10	0,18
10	78	13	6	3	56,2	1,21	1,27

Notas: 1) Medida en dimetilformamida a 30°C.

5. 2) Por el ensayo de capacidad de teñido realizado en el ejemplo 2.

A efectos comparativos, se ensayó de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 6, un copolímero producido de acuerdo con dicho procedimiento, basado en una carga monómera de un 83% de acrilonitrilo, un 7% de acrilato metílico y un 10% de cloruro de vinilideno. La capacidad de teñido de las fibras, sobre la misma base, era de 0,03.

Ejemplo 11

15. Usando el procedimiento descrito en el ejemplo 6, se copolimerizaron los monómeros mostrados en la tabla 3 y se ensayaron los copolímeros resultantes para determinar su capacidad de teñido.



TABLA 3

Ejem plo	<u>Monómero cargado</u>				Conversión de polimeri zación (%)	Viscosidad intrínseca (1)	Capacidad de teñido del polí- mero (2)
	Acrilonitri lo %	Metacri lato me tílico (%)	Cloruro de vini lidenó (%)	Metacri lato N,N- dimetil- aminoeti lico (%)			

Notas: 1) La viscosidad intrínseca de cada mues-
tra se midió de igual manera que en la tabla 2.

- 2) Cada polímero fué teñido de igual manera que
en el ejemplo 6 y después de diluirse a 40 veces, el
baño agotado fué ensayado para determinar su capaci-
dad de absorción (-log T) con un colorímetro fotoeléc-
trico a 530 milimicras. El valor de la capacidad de ab-
sorción era equivalente a la del copolímero. Cuanto me-
nor sea el valor de la capacidad de absorción, más tin-
te habrá absorbido el copolímero.

- 5.
- 10.
- A efectos comparativos, se preparó un copolímero
de igual manera, basado en una carga monómera del 83%
de acrilonitrilo, 7% de acrilato metílico y 10% de clo-
ruro de vinilideno. Al ensayarse como se describe en
la tabla 3, la capacidad de teñido era de 1,14.

Ejemplos 14 a 16

- 15.
- 20.
- Siguiendo el mismo procedimiento descrito en el
ejemplo 6, se copolimerizaron los monómeros expuestos
en la siguiente tabla 4 y se midió la capacidad de te-
ñido de cada copolímero resultante de igual manera a
como se hizo en dicho ejemplo 6.

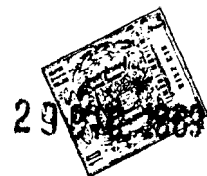


TABLA 4

Monómeros cargados

Ejem plo	Acrilo- nitrilo (%)	Acetato vinílico co (%)	Cloruro de vini- lideno (%)	Metacri- lato N,N- dimetil- aminoe- tílico (%)	Conversión de polime- rización (%)	Viscosidad intrínseca (1)	Capacidad de teñido del políme- ro (2)
14	83	4	10	3	50,5	0,89	0,87
15	83	5	10	2	30,2	0,77	0,89
16	83	6	10	1	38,7	1,01	0,18

Notas: 1) La viscosidad intrínseca de cada mues-
tra se midió de igual manera que en la tabla 2.

2) La capacidad de teñido de cada copolí-
mero se midió de igual manera que en el ejemplo 6.

5.

Ejemplos 17 a 19

Siguiendo el mismo procedimiento descrito
en la tabla 6, se copolimerizaron durante 2 horas los
monómeros expuestos en la siguiente tabla 5 y se mi-
dió la capacidad de teñido de cada copolímero resul-

10.

tante de igual manera a la del ejemplo 6.

TABLA 5

Monómero cargado

Ejem plo	Acriloni- trilo (%)	Acrilato metílico (%)	Cloruro de vinilideno (%)	de Metacri- lato N,N- diethyl- aminoetil- ílico (%)	Conversión de polime- rización (%)	Viscosidad intrínseca (1)	Capacidad de teñido del polí- mero (2)
17	83	4	10	3	42,1	0,65	1,25
18	83	5	10	2	27,6	0,69	1,07
19	83	6	10	1	23,9	0,62	0,35



Notas: 1) La viscosidad intrínseca de cada muestra se midió de igual manera que en la tabla 2.

2) La capacidad de tejido de cada polímero se midió de igual manera que en el ejemplo 6.

5.

Ejemplos 20 a 22

Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 6, se copolimerizaron durante 2 horas los monómeros expuestos en la siguiente tabla 6 y se midió la capacidad de tejido de cada copolímero resultante de igual manera que en

10. dicho ejemplo 6.

Tabla 6

<u>Monómeros cargados</u>							
<u>Ejem plo</u>	<u>Acriloni trilo (%)</u>	<u>Estireno (%)</u>	<u>Cloruro de vinilideno (%)</u>	<u>Metaacrilato N,N-dietil- aminoetil- co (%)</u>	<u>Conversión de polime- rización (%)</u>	<u>Viscosidad intrínseca (1)</u>	<u>Capaci- dad de tejido del po- límero (2)</u>
20	83	4	10	3	25,7	0,82	1,44
21	83	5	10	2	14,3	0,77	1,00
22	83	6	10	1	17,0	0,80	0,47

Notas: 1) La viscosidad intrínseca de cada muestra se midió de igual manera que en la tabla 2.

2) La capacidad de tejido de cada copolímero se midió de igual manera que en el ejemplo 6.

15.

Ejemplos 23 a 25

Se prepararon respectivamente de igual manera a la expuesta en el ejemplo 1, copolímeros de acrilomitrilo comparativos que contenían 2-metil-5-vinilpiridina, que es convencionalmente conocida como un componente copolímero

290



- capaz de hacer al copolímero receptivo a los tintes ácidos, y copolímeros de acrilonitrilo que contenían un monómero de fórmula (I), es decir metacrilato N,N-dimetilaminoetílico, de acuerdo con esta invención,
5. comparándose los copolímeros resultantes en cuanto a sus características de teñido.

Los resultados se resúmen en la tabla 7.

TABLA 7

Ejemplo Nº	Proporciones de monómeros cargados	Capacidad de teñido del polímero 1)	
		- pH del baño = 3	- pH del baño =7
Comparativo	An:VC:VP 87:10: 3	0,42	0,02
Comparativo	AN:VC:VP:VAc 83:10: 3: 4	0,53	0,04
Comparativo	AN:VC:VP:MA 83:10: 3: 4	0,45	0,03
23	AN:VC:DAM 87:10: 3	1,04	1,01
24	AN:VC: DAM:VAc 83:10: 3 4	1,37	1,31
25	AN:VC:DAM:MA 83:10: 3 4	1,12	1,07

- En la anterior tabla, AN se refiere a acrilonitrilo, VC a cloruro de vinilideno, VP a 2-metil-5-vinil-piridina,
10. DAM a metacrilato N,N-dimetilaminoetílico, Vac a acetato de vinilo y MA a acrilato metílico.

- Nota: 1) La capacidad de teñido de cada copolímero era un valor relativo determinado de la siguiente manera. Se añadió 1 g del copolímero a un baño de teñido que contenía 0,2 g de un tinte ácido, es decir C.I. Acid Blue 158
- 15.

29 DIC. 1967



- (C.I. nº 14880) y 150 moles de agua, tiñéndose el copolímero a 105°C durante 1 hora, manteniéndose el pH del baño de teñido al valor expuesto en la anterior tabla. Después de lavar con agua, el copolímero teñido se disolvió en γ -butirolactona a una concentración de 0,05 g/100 cm³ y se determinó colorimétricamente la capacidad de absorción, a 530 milimicras, de la solución copolímera. Se comprende que cuanto mayor sea el valor obtenido, más elevada será la afinidad de la muestra respecto a los tintes ácidos.
- 5.
- 10.

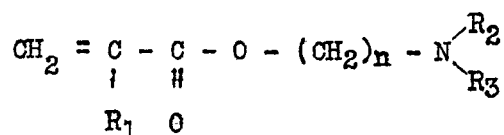
N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Japón con fecha y número siguientes: 26 de septiembre de 1967, nº SHO 42-62094; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para la producción de copolímeros de acrilonitrilo ignífugos; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1.- Procedimiento para la producción de copolímeros de acrilonitrilo ignífugos, dotados de una excelente afinidad respecto a los tintes ácidos, caracterizado porque comprende copolimerizar una mezcla monómera de un 65 a un 94% en peso de acrilonitrilo, de un

29 DIC 1939



5 a un 15% en peso de cloruro de vinilideno, de un
1 a un 5% en peso de un monómero básico de fórmula
general:



5. en la que R_1 es hidrógeno o metilo, R_2 y R_3 son indivi-
dualmente metilo o etilo y n es un número entero de 2 a 4,
y opcionalmente de un 1 a un 15% en peso de, por lo me-
nos, un compuesto neutro etilénicamente insaturado.

10. 2.- Procedimiento para la producción de copo-
límeros de acrilonitrilo ignífugos; tal y como queda
descrito sustancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

Madrid, 29 DIC. 1939

AMERICAN CYANAMID COMPANY

J. GOMEZ REBO Y MOENA
Por: E. Fernández Rols