

27



Int. No. DOIF

432357.

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: SOCIETA' ITALIANA RESINE S.I.R. S.p.A.

RESIDENCIA: 33, Via Grazioli, MILANO, Italia

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION
DE FIBRAS CON PROPIEDADES DE EXTINCION
DE LA LLAMA.

Prioridad: Patente italiana n.º 31754-A/73 del 28-11-73

IN.-



1 Esta invención se refiere a nuevas composiciones copoliméricas adecuadas para la fabricación de fibras acrílicas y que contienen fracciones de bromopropeno que comunican propiedades de extinción de la llama a las composiciones.

5 En la preparación de copolímeros de acrilonitrilo adecuados para la conversión en fibras, habitualmente el acrilonitrilo se copolimeriza con pequeñas cantidades de otros monómeros etilénicamente insaturados, tales como acetato de vinilo, acrilato de metilo y estireno y posiblemente pequeñas cantidades de monómeros copolimerizables aceptores de colorantes.

10 Las fibras manufacturadas a partir de dichos copolímeros son adecuadas para el tejido y presentan propiedades totalmente satisfactorias pero no son tan resistentes a la llama como sería necesario para diversas aplicaciones finales, tales como artículos de uso personal, mantas, alfombras y similares.

15 Por lo tanto, se han empleado copolímeros que contienen un halógeno (cloro o bromo), obtenidos por copolimerización de monómeros vinílicos o vinilidénicos halogenados con acrilonitrilo y los otros monómeros etilénicamente insaturados antes mencionados.

20 Este procedimiento presenta varios inconvenientes, sobre todo a causa de que la introducción de monómeros vinílicos o vinilidénicos halogenados en los copolímeros de acrilonitrilo es perjudicial para las propiedades de las fibras manufacturadas a partir de dichos copolímeros.

25 Este inconveniente aumenta al aumentar el número de fracciones vinílicas o vinilidénicas halogenadas en el copolímero de acrilonitrilo o, en otras palabras, cuando aumentan

30



1 las deseadas propiedades de autoextinción.

Así, por ejemplo, en la copolimerización de acrilonitrilo con cloruro de vinilo o de vinilideno y con los otros monómeros etilénicamente insaturados, los copolímeros resultantes son inadecuados o poco adecuados para usos textiles.

De acuerdo con otra técnica conocida, los copolímeros de acrilonitrilo con los otros monómeros etilénicamente insaturados se mezclan con polímeros o copolímeros de monómeros vinílicos o vinilidénicos halogenados como los de cloruro de vinilo o de vinilideno.

Estas mezclas poliméricas forman fibras de mejores propiedades retardantes de la llama pero de menor calidad. Se cree que los polímeros mezclados son en parte incompatibles entre sí. Por lo tanto, con los monómeros vinílicos o vinilidénicos halogenados empleados antes de ahora en la técnica no se pueden obtener polímeros de acrilonitrilo adecuados para la manufactura de fibras autoextinguibles sin afectar adversamente a las otras propiedades de dichas fibras.

Ahora se ha encontrado que estos inconvenientes pueden ser evitados o por los menos considerablemente reducidos empleando las composiciones copoliméricas de acuerdo con esta invención, que contienen fracciones de bromopropeno.

Un objeto de la invención, por lo tanto, es proporcionar composiciones copoliméricas de acrilonitrilo que comprenden fracciones de bromopropeno, adaptadas para formar fibras acrílicas autoextinguibles de propiedades generalmente buenas.

Así, la invención proporciona una composición copolimérica adecuada para fabricar fibras acrílicas autoextinguibles, del tipo que comprende fracciones de monómeros halo-



1 genados, caracterizándose porque la composición comprende
como mínimo 85 % en peso de acrilonitrilo copolimerizado,
de 2 a 11 % en peso de un monómero formador de fibra, eti-
lénicamente insaturado, no halogenado, neutro, copolimeri-
5 zado y de 4 a 13 % en peso de bromopropeno copolimerizado y
donde todo el bromopropeno está presente en forma de un co-
polímero con el acrilonitrilo y el monómero neutro está pre-
sente en forma de por lo menos un copolímero seleccionado en-
tre el grupo formado por (a) el citado copolímero de bromo-
10 propeno con acrilonitrilo y (b) copolímeros de acrilonitrilo
presentes en dicho monómero neutro que no contienen las frac-
ciones de monómero halogenado. La composición copolimérica
puede contener además de 0,1 a 3 % en peso de un monómero co-
polimerizado que contiene grupos sulfónicos y perteneciente
15 por lo menos a uno de los copolímeros presentes en la compo-
sición, con lo que se aumenta la capacidad de teñido de la
composición por los colorantes básicos. Los grupos sulfóni-
cos pueden estar libres o, preferiblemente, salificados.

20 De acuerdo con la invención, por el término bromo-
propeno se entiende el 1-bromopropeno, definido por la fór-
mula $\text{CH}_3\text{-CH=CHBr}$, y el 2-bromopropeno, definido por la fór-
mula $\text{CH}_3\text{-CBr=CH}_2$.

Evidentemente, pueden copolimerizarse con el acri-
25 nitrilo mezclas de los dos bromopropenos.

30 Como monómeros no halogenados, neutros, etilénicamen-
te insaturados, pueden emplearse los compuestos pertenecien-
tes a las siguientes clases: hidrocarburos, como estireno y
 α -metilestireno; éteres, como éter vinilmetílico; cetonas,
como vinil-metil-cetona; acrilatos y metacrilatos, como acri-
lato de metilo y metacrilato de metilo y ésteres vinílicos

27 NOV



1 como acetato de vinilo. Entre ellos, se prefieren el acetato de vinilo, el estireno y el acrilato de metilo.

5 Los monómeros insaturados copolimerizables que contienen grupos sulfónicos pueden ser seleccionados entre los siguientes compuestos: ácidos metalilsulfónico, estirensulfónico, vinilsulfónico, aliloxietilsulfónico, metaliloxietilsulfónico, aliloxipropanolsulfónico, isopropenilbenzosulfónico, vinilmetilbenzosulfónico, viniletilbenzosulfónico, isopropenilisopropilbenzosulfónico, vinilhidroxibenzosulfónico, 10 vinildihidroxibenzosulfónico, viniltrihidroxibenzosulfónico, vinilhidroxinaftalensulfónico, isopropenilnaftalensulfónico, alilbenzosulfónico, metalilbenzosulfónico, isopropenilfenil-n-butanosulfónico, vinilhidroxifenilmetanosulfónico, viniltrihidroxifeniletanosulfónico, isopropiletilensulfónico, 15 acetiletilensulfónico, naftiletilensulfónico, propensulfónico, butensulfónico, hexensulfónico, metilpentensulfónico, metilbutensulfónico, tri-isobutilensulfónico y di-isobutilensulfónico. Estos monómeros se emplean convenientemente en forma de sales de metales alcalinos o amónicas.

20 Entre los monómeros que contienen grupos sulfónicos, se prefieren los ácidos metalilsulfónico, estirensulfónico, metaliloxietilsulfónico y sus sales sódicas y potásicas.

25 Los copolímeros que contienen bromopropeno pueden ser preparados mediante diversos métodos convencionales tales como polimerización en suspensión, emulsión o solución. El medio de polimerización es generalmente agua; sin embargo, también son útiles las soluciones acuosas salinas o las soluciones acuosas ácidas. Además, es posible polimerizar en disolventes particulares tales como dimetilformamida, etilencarbonato y dimetilsulfóxido o en disolventes orgánicos con-

30



1 vencionales como benceno, heptano o alcoholes.

5 Durante la polimerización, los monómeros se ponen en contacto mutuo y se mezclan mediante un procedimiento discontinuo, semicontinuo o continuo, en presencia de catalizadores formadores de radicales libres.

10 Cuando transcurre en un medio acuoso, el pH habitualmente se mantiene en un valor comprendido entre 2 y 5, variando la temperatura de polimerización con el tipo y el método de polimerización, aunque generalmente se prefieren unos valores de 30 a 70°C.

15 Los catalizadores adecuados son: ácido persulfúrico y perbórico o sus sales de metales alcalinos o amónicas; peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos como peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo e hidroperóxido de terc-butilo; compuesto azo como α, α' -azo-bis-isobutironitrilo; catalizadores del tipo de oxidación-reducción como persulfatos-bisulfitos, cloratos-bisulfitos, peróxido de hidrógeno-sales ferrosas, permanganato-ácido oxálico, peróxido de benzoilo-dimetilanilina y otros catalizadores conocidos para la polimerización por radicales.

20 Si es necesario, el medio de polimerización puede ser mezclado con modificadores del peso molecular, emulgentes o agentes dispersantes.

25 Los copolímeros que contienen bromopropeno tienen preferiblemente una viscosidad específica de 0,1 a 0,4, determinada con un viscosímetro del tipo Ubbelohde, midiendo los caudales a través de un tubo capilar de volúmenes conocidos de la solución que contiene 0,1 g de polímero por 100 ml de dimetilformamida y de la dimetilformamida sola.

30



1 Mediante el uso de bromopropeno de acuerdo con esta
invención, se obtienen muchas ventajas. En primer lugar, el
bromopropeno se obtiene fácilmente haciendo reaccionar bromo
con propileno seguido de separación del bromuro de hidrógeno.
5 Además, el uso de bromopropeno en la polimerización es venta-
joso debido a su pequeña volatilidad en comparación con los
derivados vinílicos bromados empleados en la técnica.

 Una ventaja importante de la invención es también la
posibilidad de introducir grandes cantidades de fracciones
10 de bromopropeno, y por lo tanto de bromo, en los copolímeros
de acrilonitrilo sin afectar adversamente a las propiedades de
las fibras obtenibles a partir de la composición copolimérica.
Se cree que esto es debido a las propiedades de "afini-
dad" del bromopropeno para los otros monómeros que forman el
15 copolímero, más especialmente para los monómeros no haloge-
nados neutros, etilénicamente insaturados, antes mencionados.

 De acuerdo con una ventaja fundamental de la invención,
la composición copolimérica puede obtenerse mezclando mecáni-
camente el copolímero que contiene las fracciones de bromo-
20 propeno con otros copolímeros acrilonitrílicos desprovistos
de las fracciones halogenadas, seleccionados entre copolíme-
ros convencionales de acrilonitrilo con los monómeros no ha-
logenados, neutros, etilénicamente insaturados, antes mencio-
nados, posiblemente conteniendo además fracciones de los mo-
25 nómeros antes citados que llevan grupos sulfónicos.

 En cualquier caso, la composición global de la mezcla
resultante de copolímeros puede encontrarse dentro de los
intervalos antes definidos.

 La composición copolimérica puede ser hilada por un
30 proceso en húmedo extruyendo la composición disuelta en un



1 disolvente adecuado sobre un baño coagulante constituido por
un líquido que sea inerte y no disolvente de los copolímeros.
A este fin, puede emplearse una solución de hilatura que con-
tenga de 10. a 30 % en peso de la composición en un disolvente
5 como N,N-dimetilformamida, etilencarbonato, N,N-dimetilaceta-
mida, dimetilsulfóxido o soluciones acuosas concentradas de
tiocianato sódico, cloruro de cinc o ácido nítrico.

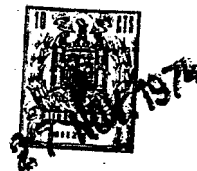
Puede utilizarse como baño coagulante una mezcla de
agua y un disolvente de la composición, tal como una mezcla
10 de agua con dimetilformamida o con dimetilacetamida. Además,
pueden utilizarse otros baños coagulantes, como soluciones
acuosas relativamente diluidas de sales, hidrocarburos, o sus-
tancias de un tipo alcohólico incluso en solución acuosa.

Los filamentos formados se estiran y lavan y, si se
15 desea, se tratan térmicamente en un medio de vapor de agua
saturado.

La composición copolimérica forma en cualquier caso
fibras autoextinguibles de propiedades generalmente buenas.
Se cree que esto ha sido posible gracias a la compatibilidad
20 entre el copolímero que contiene el bromopropeno y los copo-
límeros de acrilonitrilo conocidos exentos de fracciones ha-
logenadas.

La posibilidad de mezclar dos clases de copolímeros
es muy ventajosa en la práctica real, ya que variando las
25 cantidades relativas de los copolímeros en la mezcla pueden
obtenerse composiciones con el grado de autoextinción requere-
do en cada caso individual.

En cualquier caso, las fibras obtenidas a partir de
30 la composición copolimérica de la invención son fácilmente
teñibles por colorantes básicos, son de gran solidez al ca-



1 lor y a la luz y presentan propiedades físico-mecánicas ade-
cuadas para uso en el campo textil.

5 En los siguientes ejemplos experimentales, las partes
se dan en peso salvo indicación en contrario. Además, en los
citados ejemplos, AN representa acrilonitrilo, BP1 represen-
ta 1-bromopropeno, MA representa acrilato de metilo, BP2 re-
presenta 2-bromopropeno, VA representa acetato de vinilo, ST
representa estireno y MAS representa metalilsulfonato sódico.

10 Estas abreviaturas se refieren tanto a los monómeros
como tales como a las correspondientes fracciones monoméricas
en los copolímeros.

EJEMPLO 1

15 Un reactor provisto de agitador, refrigerante a reflu-
jo, medios para introducir las sustancias reaccionantes y un
dispositivo termostático se carga con 300 partes de agua y
después se calienta a 40°C mientras se hace pasar nitrógeno
para lavar completamente el reactor.

20 Se introducen gradualmente, durante un periodo de
120 minutos, los monómeros formados por 70 partes de AN y
30 partes de BP1. Al mismo tiempo el reactor se alimenta con
un sistema catalítico formado por una primera solución obte-
nida disolviendo 1,2 partes de persulfato potásico en 100 par-
tes de agua y otra solución obtenida disolviendo en 135 par-
tes de agua los siguientes ingredientes: 2,3 partes de bi-
25 sulfito sódico, 6 partes de ácido sulfúrico 1 N y 2,5 partes
de una solución acuosa que contiene 0,01 g/litro de sulfato
ferroso.

30 Las dos soluciones que forman el sistema catalítico
se introducen independientemente en el reactor, en el que la
temperatura se mantiene constantemente a 40°C. Cuando se ha



1 terminado la introducción, esta temperatura se mantiene du-
rante 60 minutos más, después de lo cual se añaden, mientras
se enfría, 0,01 partes de la sal disódica del ácido etilen-
diamino-tetraacético. El resultado es un copolímero consti-
5 tuído por 75 partes de fracciones AN y 25 partes de fraccio-
nes BP1.

Una parte de este copolímero se mezcla con un copolí-
mero formado por 92 partes de AN y 8 partes de MA con objeto
de formar mecánicamente una mezcla que contiene 11 % en peso
de fracciones BP1, correspondiente al 7 % en peso de bromo.
10 Esta mezcla se disuelve en dimetilacetamida hasta una concen-
tración del 25 % en peso. La solución transparente resultante
se mezcla con sesquióxido de antimonio en una proporción de
2,5 % del peso del copolímero, siendo dispersado dicho ses-
15 quióxido en la solución que posteriormente se hila en un ba-
ño coagulante formado por dimetilacetamida y agua (50/50 en
peso), mantenido a 50°C. Los filamentos se lavan y estiran
hasta cinco veces su longitud en agua a 98°C y después se
secan. Los filamentos se someten a los ensayos de solidez al
20 calor manteniéndolos durante un periodo de 8 horas en una
estufa a 120°C. Se determinan la pureza y el brillo del color
antes y después del ensayo mediante un espectrofotómetro
G.E. Para estas determinaciones remitimos a la descripción
en Journal of the Optical Society of America, 28, 58 (1938)
25 y en el Paper Trade Journal of the National Bureau of Stan-
dards, Vol. 103-108, pág. 38, 1036.

En las medidas resumidas en la Tabla I, A representa el
grado de pureza y B el grado de brillo, teniendo en cuenta
que la escala sobre el espectrofotómetro varía desde A = 0
30 (blanco) hasta A = 100 (negro) y desde B = 0 (negro) hasta



1 B = 100 (blanco). Además, ΔA y ΔB representan la variación en las dos magnitudes antes y después de la exposición al calor.

5 A título comparativo, la Tabla I resume las correspondientes propiedades determinadas sobre las fibras obtenidas a partir del copolímero AN/MA (92/8 en peso) previamente descrito aquí. Las últimas fibras se preparan análogamente a las fibras obtenidas a partir de la mezcla de copolímeros.

10 TABLA I

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>ΔA</u>	<u>ΔB</u>
mezcla de copolímeros	10,4	80,2	5,7	6,4
AN/MA	9,0	81,8	3,2	3,1

15 Las propiedades determinadas sobre las fibras obtenidas a partir de la mezcla de copolímeros son satisfactorias.

15 Una muestra de la mezcla de copolímeros se prensa a 200 kg/cm² hasta formar una píldora de 5 cm de diámetro y unos 3 g de peso. La píldora mantenida a una inclinación de 45° sobre un soporte adecuado no mantiene la combustión; una muestra similar obtenida a partir del copolímero AN/MA arde, cuando se quema, y se extingue solamente al cabo de 120 segundos.

20 EJEMPLO 2

25 Procediendo de forma similar al Ejemplo 1, se preparan varios copolímeros conteniendo cantidades variables de fracciones AN/BP1 y se mezclan con cantidades variables del copolímero AN/MA (92/8 en peso). Después las mezclas se hilan como en el Ejemplo 1 y se determinan las propiedades de las fibras. La Tabla II resume los resultados de los ensayos a) a d), donde:

30



- 1 (1) indica la relación en peso AN/BP1,
- (2) indica la relación en peso entre los dos copolímeros (AN/BP1)/(AN/MA),
- (3) indica el porcentaje en peso de bromo en la mezcla de
- 5 los dos copolímeros,
- (4) indica el título de la fibra expresado en g/denier,
- (5) indica la tenacidad de la fibra expresada en g/denier,
- (6) indica el porcentaje de alargamiento a la ruptura determinado sobre un dinamómetro.

10

TABLA II

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Ensayo a)	60/40	50/50	13	5,27	2,46	19
Ensayo b)	70/30	30/70	6,5	6,02	2,58	23
Ensayo c)	80/20	50/50	7,0	6,14	2,61	24
15 Ensayo d)	90/10	80/20	5,5	5,60	2,39	26

EJEMPLO 3

La polimerización se lleva a cabo como en el Ejemplo 1, alimentando el reactor con 80 partes de AN y 20 partes de BP2.

20

El copolímero resultante AN/BP2 tiene una composición en peso de 82/18. Una parte del mismo se mezcla mecánicamente con un copolímero AN/MA (92/8 en peso) para formar una mezcla que contiene 11 % en peso de fracciones BP2 correspondientes al 7 % en peso de bromo.

25

La mezcla se disuelve en dimetilacetamida hasta una concentración del 23 % en peso y se hila como se ha descrito en el Ejemplo 1.

Las fibras se someten a los ensayos de solidez al calor y a las medidas de pureza y brillo del color.

30

La Tabla III resume los resultados en comparación



1 con los del copolímero AN/MA descrito anteriormente.

TABLA III

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>△A</u>	<u>△B</u>
mezcla de copolímeros	11,1	79,4	6,8	7,7
5 AN/MA	9,0	81,8	3,2	3,1

Las propiedades determinadas sobre las fibras obtenidas a partir de la mezcla de copolímeros son muy satisfactorias.

10 El ensayo de combustión realizado sobre la mezcla de copolímeros en forma de pastilla da resultados similares a los obtenidos en el ensayo correspondiente descrito en relación con la mezcla de copolímeros del Ejemplo 1.

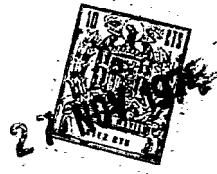
EJEMPLO 4

15 Se sigue el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 y se preparan copolímeros AN/BP2 con contenidos variables de las dos fracciones componentes y se mezclan con cantidades variables del copolímero AN/MA (92/8 en peso).

Después las mezclas se hilan como se ha descrito en el Ejemplo 1 y se determinan las propiedades de las fibras.

20 La Tabla IV resume los resultados de los ensayos a) a d), donde:

- (1) indica la relación ponderal AN/BP2,
- (2) indica la relación ponderal de los dos copolímeros (AN/BP2)/(AN/MA) en la mezcla,
- 25 (3) indica el porcentaje en peso de bromo en la mezcla de los dos copolímeros,
- (4) indica el título de la fibra expresado en g/denier,
- (5) indica la tenacidad de la fibra expresada en g/denier,
- 30 (6) indica el porcentaje de alargamiento a la ruptura de la fibra.



1

TABLA IV

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Ensayo a)	60/40	30/70	8	5,48	2,31	18
Ensayo b)	70/30	50/50	10	6,04	2,38	16
Ensayo c)	80/20	50/50	6,7	6,21	2,27	11
Ensayo d)	90/10	80/20	5,3	5,78	2,91	19

5

EJEMPLO 5

La polimerización se lleva a cabo como se ha descrito en el Ejemplo 1, cargando en el reactor 88 partes de AN, 8 partes de BP1 y 4 partes de MA.

10

Se obtiene un copolímero AN/MA/BP1 con una composición relativa en peso de 89/5/6 y una viscosidad específica de 0,16.

El copolímero se disuelve en dimetilacetamida hasta una concentración del 24 % en peso y se añade sesquióxido de antimonio en una proporción de 2,0 % del peso del copolímero y se dispersa en la solución transparente.

15

Después se preparan las fibras como se ha descrito en el Ejemplo 1 y se realizan los ensayos de solidez al calor y unas determinaciones de la pureza y el brillo del color.

20

La Tabla V resume los resultados en comparación con el copolímero AN/MA habitual.

TABLA V

<u>Copolímero</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>△A</u>	<u>△B</u>
AN/MA/BP1	8,0	82,1	5,7	4,8
AN/MA	9,0	81,8	3,2	3,1

25

Las propiedades determinadas sobre las fibras obtenidas a partir del copolímero AN/MA/BP1 son más que satisfactorias.

30

Los ensayos de combustión realizados sobre el copolí-



1 mero AN/MA/BP1 en forma de pastilla dan resultados simila-
res a los del ensayo correspondiente descrito en relación
con la mezcla de polímero del Ejemplo 1.

EJEMPLO 6

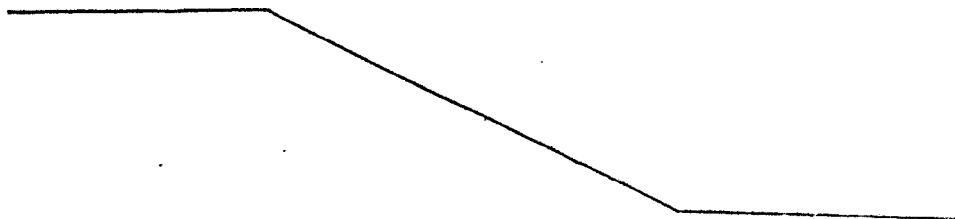
5 El procedimiento de polimerización e hilatura adopta-
do es similar al del Ejemplo 1 y se preparan varios copolí-
meros que después se hilan.

La Tabla VI resume los resultados de los ensayos a)
a i), donde:

- 10 (1) indica las fracciones que forman el copolímero,
 (2) indica las cantidades relativas en peso de los constitu-
 yentes del copolímero,
 (3) indica la relación en peso $K_2S_2O_8/NaHSO_3$ en el sistema
 catalítico empleado para la polimerización,
15 (4) indica el porcentaje de rendimiento de polímero referido
 a la carga de monómero,
 (5) indica la viscosidad específica del copolímero,
 (6) indica el porcentaje en peso de bromo en el copolímero.
20 (7) indica el porcentaje en peso de fracciones BP1 en el co-
 polímero,
 (8) indica el título de la fibra expresado en g/denier,
 (9) indica la tenacidad de la fibra expresada en g/denier,
 (10) indica el porcentaje de alargamiento a la ruptura de la
25 fibra.

El ensayo i) es un ensayo comparativo.

30



27 NOV 1985

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
Ensayo a)	AN/BP1/MA	85/10/5	1,2/2,0	88	0,15	5,15	7,8	3,42	3,41	25
Ensayo b)	AN/BP1/MA	85/10/5	1,2/1,8	80	0,13	4,9	7,4	3,71	3,12	28
Ensayo c)	AN/BP1/MA	85/7,5/7,5	1,2/2,0	86	0,15	3,4	5,2	3,23	3,03	30
Ensayo d)	AN/BP1/MA/MAS	85/7,5/6,5/1,0	1,2/2,0	84	0,13	3,3	5,0	3,44	3,27	29
Ensayo e)	AN/BP1/VA	85/10/5	1,2/2,0	84	0,14	4,8	7,3	3,61	3,23	24
Ensayo f)	AN/BP1/VA	85/5/10	1,2/4,0	80	0,15	2,05	3,1	3,55	3,11	27
Ensayo g)	AN/BP1/VA/MAS	85/10/4/1	1,2/2,0	81	0,19	4,2	6,4	3,66	3,46	26
Ensayo h)	AN/BP1/ST/MAS	85/10/3/2	1,2/2,2	86	0,19	4,1	6,2	3,48	3,28	31
Ensayo i)	AN/MA	92/8	1,2/2,0	-	0,17	-	-	2,25	2,97	32

1

5

10

15

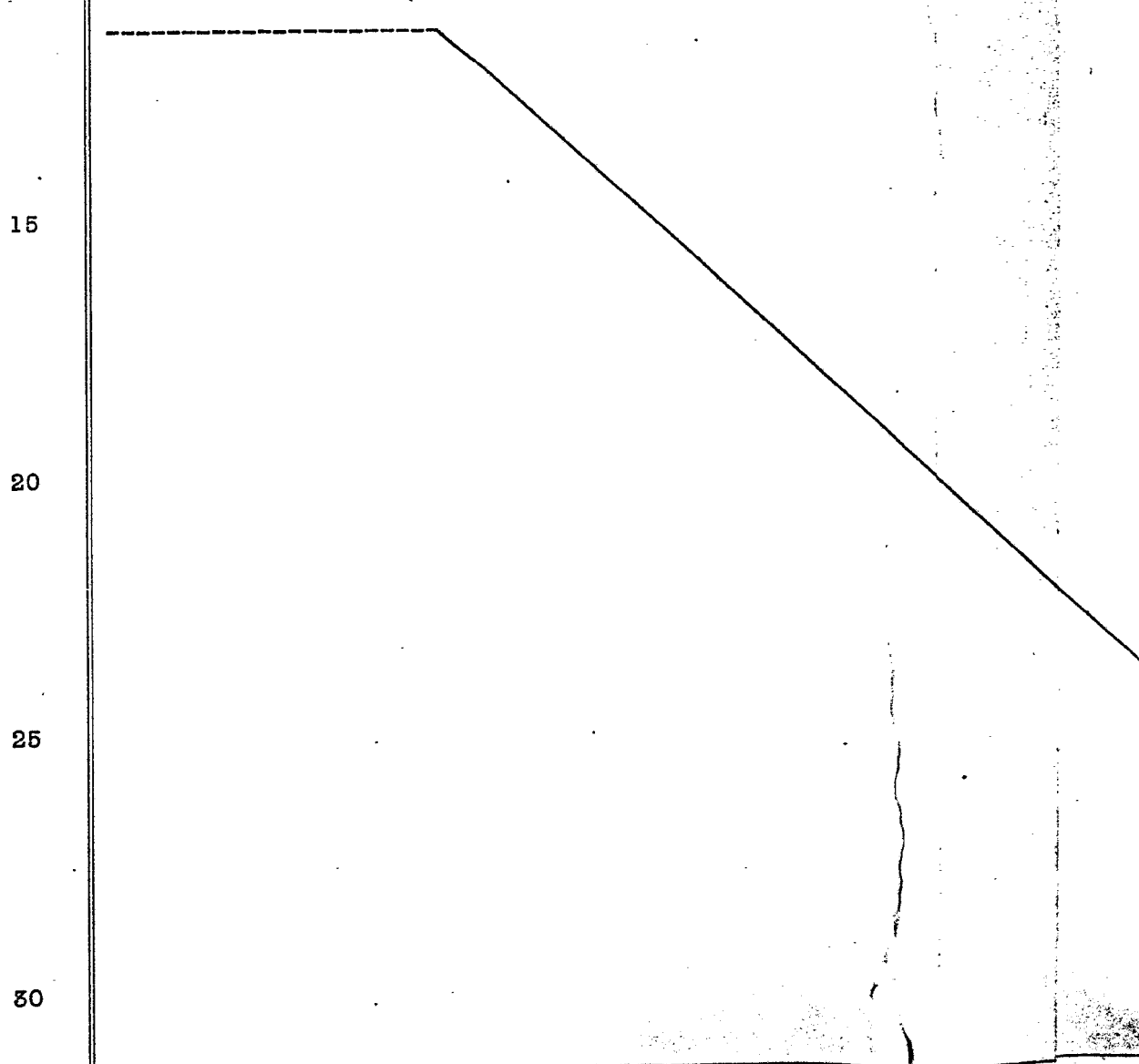
20

25

30

POOR QUALITY

	<u>(1)</u>	<u>(2)</u>	<u>(3)</u>	<u>(4)</u>	<u>(5)</u>	
1	Ensayo a)	AN/BP1/MA	85/10/5	1,2/2,0	88	0,16
	Ensayo b)	AN/BP1/MA	85/10/5	1,2/1,8	80	0,13
	Ensayo c)	AN/BP1/MA	85/7,5/7,5	1,2/2,0	86	0,15
5	Ensayo d)	AN/BP1/MA/MAS	85/7,5/6,5/1,0	1,2/2,0	84	0,18
	Ensayo e)	AN/BP1/VA	85/10/5	1,2/2,0	84	0,14
	Ensayo f)	AN/BP1/VA	85/5/10	1,2/4,0	80	0,16
	Ensayo g)	AN/BP1/VA/MAS	85/10/4/1	1,2/2,0	81	0,19
	Ensayo h)	AN/BP1/ST/MAS	85/10/3/2	1,2/2,2	86	0,19
10	Ensayo i)	AN/MA	92/8	1,2/2,0	-	0,17



**POOR
QUALITY**



<u>(4)</u>	<u>(5)</u>	<u>(6)</u>	<u>(7)</u>	<u>(8)</u>	<u>(9)</u>	<u>(10)</u>
88	0,16	5,15	7,8	3,42	3,41	25
80	0,18	4,9	7,4	3,71	3,12	28
86	0,15	3,4	5,2	3,23	3,03	30
84	0,18	3,3	5,0	3,44	3,27	29
84	0,14	4,8	7,3	3,61	3,23	24
80	0,16	2,05	3,1	3,55	3,11	27
81	0,19	4,2	6,4	3,66	3,46	26
86	0,19	4,1	6,2	3,48	3,28	31
-	0,17	-	-	2,25	2,97	32



1

EJEMPLO 7

La polimerización se realiza como se ha descrito en el Ejemplo 1, cargando en el reactor 88 partes de AN, 8 partes de BP2 y 4 partes de MA.

5

El copolímero AN/MA/BP2 resultante tiene una composición ponderal de 88,5/5/6,5 y una viscosidad específica de 0,17.

10

El copolímero se disuelve en dimetilacetamida hasta una concentración del 23,5 % en peso y se añade sesquióxido de antimonio en una proporción de 2,0 % del peso del copolímero y se dispersa en la solución transparente.

15

Después se preparan las fibras como se ha descrito en el Ejemplo 1 y se realizan los ensayos de solidez al calor y las determinaciones de la pureza y brillo del color sobre las fibras.

La Tabla VII resume los resultados en comparación con el copolímero AN/MA habitual.

TABLA VII

20

<u>Copolímero</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>ΔA</u>	<u>ΔB</u>
AN/MA/BP2	8,3	81,4	6,1	5,7
AN/MA	9,0	81,8	3,2	3,1

25

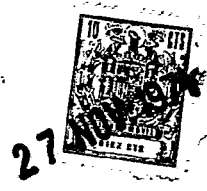
Las propiedades determinadas sobre las fibras obtenidas a partir del copolímero AN/MA/BP2 son bastante satisfactorias.

El ensayo de combustión realizado sobre el copolímero AN/MA/BP2 en forma de pastilla conduce a resultados similares a los del correspondiente ensayo descrito en el Ejemplo 1 en relación con una mezcla de copolímeros.

30

EJEMPLO 8

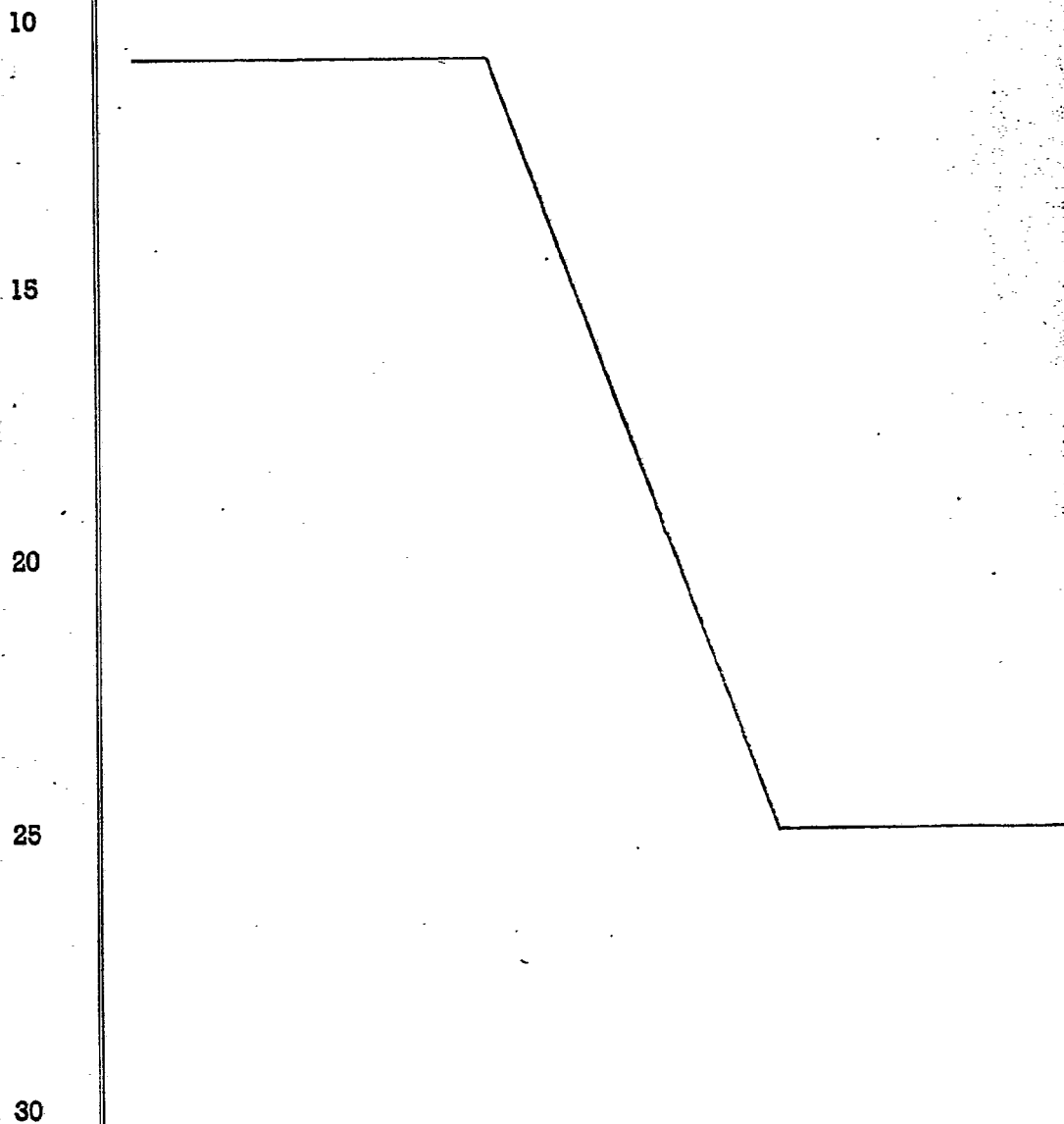
Se sigue un procedimiento similar al descrito en el



1 Ejemplo 1 para preparar e hilar varios copolímeros.

La Tabla VIII resume los resultados de los ensayos a), a i), siendo el último un ensayo comparativo.

5 Los datos dados bajo los encabezamientos (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9) y (10) en la Tabla VIII .
tienen el significado descrito en el Ejemplo 6.



POOR
QUALITY

TABLA VIII

i

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
Ensayo a)	AN/BE2/MA	85/10/5	1,2/2,0	86	0,16	4,6	7,0	3,44	3,27	24
Ensayo b)	AN/BE2/MA	85/10/5	1,2/1,8	81	0,18	4,7	7,2	3,51	3,11	22
Ensayo c)	AN/BE2/MA	85/7,5/7,5	1,2/2,0	85	0,14	3,3	5,0	3,66	3,41	21
Ensayo d)	AN/BE2/MA/MAS	85/7,5/6,5/1,0	1,2/2,0	82	0,15	3,2	4,8	3,55	3,12	28
Ensayo e)	AN/BE2/VA	85/10/5	1,2/2,0	80	0,15	4,1	6,2	3,44	3,46	26
Ensayo f)	AN/BE2/VA	85/5/10	1,2/4,0	82	0,17	1,85	2,8	3,42	3,28	24
Ensayo g)	AN/BE2/VA/MAS	85/10/4/1	1,2/2,0	81	0,19	4,1	6,2	3,48	2,94	29
Ensayo h)	AN/BE2/ST/MAS	85/10/3/2	1,2/2,2	84	0,20	4,0	6,0	3,71	3,26	27
Ensayo i)	AN/MA	92/8	1,2/2,0	-	0,17	-	-	3,25	2,97	32

1

5

10

16

20

25

30

1

TABLA VIII

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Ensayo a)	AN/BP2/MA	85/10/5	1,2/2,0	86	0,10
Ensayo b)	AN/BP2/MA	85/10/5	1,2/1,8	81	0,18
5 Ensayo c)	AN/BP2/MA	85/7,5/7,5	1,2/2,0	85	0,14
Ensayo d)	AN/BP2/MA/MAS	85/7,5/6,5/1,0	1,2/2,0	82	0,15
Ensayo e)	AN/BP2/VA	85/10/5	1,2/2,0	80	0,15
Ensayo f)	AN/BP2/VA	85/5/10	1,2/4,0	82	0,17
Ensayo g)	AN/BP2/VA/MAS	85/10/4/1	1,2/2,0	81	0,19
10 Ensayo h)	AN/BP2/ST/MAS	85/10/3/2	1,2/2,2	84	0,20
Ensayo i)	AN/MA	92/8	1,2/2,0	-	0,17

15

20

25

30

POOR
QUALITY



BIA VIII

	<u>(4)</u>	<u>(5)</u>	<u>(6)</u>	<u>(7)</u>	<u>(8)</u>	<u>(9)</u>	<u>(10)</u>
0	86	0,16	4,6	7,0	3,44	3,27	24
8	81	0,18	4,7	7,2	3,51	3,11	22
0	85	0,14	3,3	5,0	3,66	3,41	21
0	82	0,15	3,2	4,8	3,55	3,12	28
0	80	0,15	4,1	6,2	3,44	3,46	26
0	82	0,17	1,85	2,8	3,42	3,28	24
0	81	0,19	4,1	6,2	3,48	2,94	29
2	84	0,20	4,0	6,0	3,71	3,26	27
0	-	0,17	-	-	3,25	2,97	32



1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la fabricación de fibras
con propiedades de extinción de la llama, caracterizado por
hilar en forma de fibras una composición copolimérica que
comprende por lo menos un 85 % en peso de acrilonitrilo co-
polimerizado, de 2 a 11 % en peso de un monómero formador
de fibra, copolimerizado, neutro, etilénicamente insaturado,
10 no halogenado, y de 4 a 13 % en peso de bromopropeno copoli-
merizado y donde todo el bromopropeno está presente en for-
ma de un copolímero con acrilonitrilo y el monómero neutro
está presente en forma de por lo menos un copolímero selec-
cionado entre el grupo formado por (a) dicho copolímero de
15 bromopropeno con acrilonitrilo y (b) copolímeros de acri-
lonitrilo presentes con dicho monómero neutro, no conteniendo
fracciones de monómero halogenado; siendo hilada dicha compo-
sición copolimérica disolviéndola en un disolvente y extru-
yendo la solución resultante en un baño coagulante.

20 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, ca-
racterizado porque la composición copolimérica contiene ade-
más de 0,1 a 3 % en peso de un monómero copolimerizado que
contiene grupos sulfónicos y perteneciente por lo menos a
uno de los copolímeros presentes en la composición.

25 3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2,
caracterizado porque el monómero neutro está seleccionado en-
tre el grupo formado por acetato de vinilo, estireno y acri-
lato de metilo.

30 4. Un procedimiento según las Reivindicaciones 2 ó 3,
caracterizado porque el monómero que contiene los grupos sul-



1 fónicos está seleccionado entre el grupo formado por ácidos
metalilsulfónico, estirensulfónico y metaliloxietilsulfónico
y sus sales de metales alcalinos y sus sales amónicas.

5 5. Se reivindica por último como objeto sobre -
el que ha de recaer la patente de invención que se solicita
UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE FIBRAS CON PROPIEDA
DES DE EXTINCTION DE LA LLAMA.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de veintiuna pá
gina mecanografiada.

Madrid, 27 de Noviembre 1.974

BERNARDO UNGRIA
p.p.

15

20

25

30