

432320

Int. Cl. DOIF

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 DE FABRICACION DE FI
BRAS CON PROPIEDADES DE EXTINCION DE
LA LLAMA.

Prioridad: Patente italiana n.º 31755-A/73 del 28-11-1973

IN.-

1 Esta invención se refiere a nuevas composiciones copo-
liméricas adecuadas para la fabricación de fibras acrílicas
que contienen fracciones de α -bromoacrilonitrilo que comuni-
can propiedades de extinción de la llama a las composiciones.

5 En la preparación de copolímeros de acrilonitrilo ade-
cuados para la conversión en fibras, habitualmente el acrilono-
nitrilo se copolimeriza con pequeñas cantidades de otros mo-
nómeros etilénicamente insaturados, como acetato de vinilo,
acrilato de metilo y estireno y posiblemente pequeñas canti-
10 dades de monómeros aceptores de colorantes copolimerizables.

Las fibras manufacturadas a partir de dichos copolíme-
ros son adecuadas para el teñido y presentan propiedades to-
talmente satisfactorias excepto que no son tan resistentes a
la llama como sería necesario en diversos usos finales, tales
15 como artículos de uso personal, mantas, alfombras o similares.

Por lo tanto, se han empleado en este campo copolímeros
que contienen un halógeno (cloro o bromo), obtenidos por co-
polimerización de monómeros vinílicos o vinilidénicos haloge-
nados con acrilonitrilo y los otros monómeros etilénicamente
20 insaturados antes mencionados.

Estos procedimientos adolecen de varios inconvenientes,
sobre todo porque la introducción de los monómeros vinílicos
o vinilidénicos halogenados en los copolímeros acrilonitríli-
cos es perjudicial para las propiedades de las fibras manufac-
25 turadas a partir de dichos copolímeros.

Este inconveniente aumenta cuando aumenta el número de
fracciones vinílicas o vinilidénicas halogenadas en el copo-
límico de acrilonitrilo o, en otras palabras, cuando aumentan
las propiedades deseadas de auto-extinción.

30 Así, por ejemplo, cuando se copolimeriza el acrilonitri-

1 lo con cloruro de vinilo o de vinilideno y con otros monóme-
ros etilénicamente insaturados, los copolímeros resultantes
no son adecuados o son poco adecuados para usos textiles.

5 De acuerdo con otra técnica conocida, los copolímeros
de acrilonitrilo con los otros monómeros etilénicamente insa-
turados se mezclan con los polímeros o copolímeros de monóme-
ros vinílicos o vinilidénicos halogenados como los de cloruro
de vinilo o de vinilideno.

10 Estas mezclas de polímeros forman fibras de mejores pro-
piedades retardantes de la llama pero de baja calidad. Se
cree que los polímeros mezclados son en parte incompatibles
uno con otro. Por lo tanto, con los monómeros vinílicos o vi-
nilidénicos halogenados empleados antes de ahora en la técni-
ca no puede obtenerse ningún copolímero de acrilonitrilo ade-
15 cuado para la manufactura de fibras auto-extinguibles sin
afectar adversamente a otras propiedades de dichas fibras.

Ahora se ha encontrado que estos inconvenientes pueden
ser evitados o por lo menos considerablemente reducidos em-
pleando las composiciones copoliméricas de acuerdo con esta
20 invención que comprenden fracciones de acrilonitrilo y frac-
ciones de α -bromoacrilonitrilo.

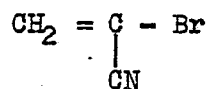
Así, la invención proporciona una composición copoli-
mérica adecuada para la fabricación de fibras acrílicas, del
tipo que comprende fracciones monoméricas halogenadas que co-
25 munican propiedades de extinción de la llama a la composición,
caracterizado porque la composición comprende en forma copoli-
merizada acrilonitrilo como constituyente principal, α -bromo-
acrilonitrilo como constituyente extintor de la llama y un mo-
nómero formador de fibra, no halogenado, etilénicamente insatu-
30 rado, neutro y se caracteriza además porque:

1 a) todo el α -bromoacrilonitrilo presente forma un primer copolímero con el acrilonitrilo y

5 b) el monómero neutro presente o bien pertenece en su totalidad a dicho primer copolímero o está copolimerizado en su totalidad con acrilonitrilo formando con ello un segundo copolímero que está íntimamente interdispersado con el primer copolímero, o bien una proporción de dicho monómero neutro pertenece al primer copolímero y la proporción restante pertenece al segundo copolímero; siendo la cantidad total en peso de acrilonitrilo, α -bromoacrilonitrilo y monómero neutro por lo menos del 85 %, de 4 a 13 % y de 2 a 11 %, respectivamente.

10 Además, la composición copolimérica puede comprender una cantidad de 0,1 a 3 % en peso, referido al peso de la composición, de un monómero que contiene grupos sulfónicos y pertenece por lo menos a uno de los copolímeros presentes en la composición, con lo que aumenta la receptividad de la composición por los colorantes básicos.

15 De acuerdo con la invención, el compuesto, que puede ser definido por la fórmula:



20 se conoce por el término α -bromoacrilonitrilo.

25 Como monómeros no halogenados etilénicamente insaturados, neutros, pueden emplearse los compuestos pertenecientes a las siguientes clases: hidrocarburos, como estireno y α -metilestireno; éteres, como éter vinilmetílico; cetonas, como vinil-metil-cetona; acrilatos y metacrilatos, como acrilato de metilo y metacrilato de metilo y ésteres vinílicos como acetato de vinilo. Entre ellos, se prefieren el acetato de vini-

30

1 lo, el estireno y el acrilato de metilo.

Los monómeros insaturados copolimerizables que contienen grupos sulfónicos están seleccionados preferiblemente por los siguientes compuestos: ácidos metalilsulfónico, estirensulfónico, vinilsulfónico, aliloxietilsulfónico, metaliloxietilsulfónico, aliloxipropanolsulfónico, isopropanolbenzosulfónico, vinilmetilbenzosulfónico, viniletilbenzosulfónico, isopropenilisopropilbenzosulfónico, vinilhidroxibenzosulfónico, vinildihidroxibenzosulfónico, viniltrihidroxibenzosulfónico, vinilhidroxinaftalensulfónico, isopropenilnaftalensulfónico, alilbenzosulfónico, metalilbenzosulfónico, isopropenilfenil-n-butanosulfónico, vinilhidroxifenilmetanosulfónico, viniltrihidroxifeniletanosulfónico, isopropiletilensulfónico, acetiletilensulfónico, naftiletilensulfónico, propensulfónico, butensulfónico, hexensulfónico, metilpentensulfónico, metilbutensulfónico, tri-isobutilensulfónico y di-isobutilensulfónico.

Los citados monómeros son convenientemente empleados en forma de sales de metales alcalinos o de amonio.

Entre los monómeros que contienen los grupos sulfónicos, se prefieren los ácidos metalilsulfónico, estirensulfónico, metaliloxietilsulfónico y sus sales de sodio o potasio.

El copolímero que comprende las fracciones de α -bromoacrilonitrilo puede ser preparado por métodos convencionales como copolimerización en suspensión, emulsión o solución. El medio de copolimerización es generalmente agua; sin embargo, son útiles para este fin las soluciones acuosas salinas o las soluciones acuosas ácidas. Además, es posible copolimerizar en disolventes específicos como dimetilformamida, etilencarbonato y dimetilsulfóxido o en disolventes orgánicos conven-

1 cionales como benceno, heptano o alcoholes.

En la copolimerización, los monómeros pueden ser puestos mutuamente en contacto de forma discontinua, semicontinua o continua, en presencia de catalizadores formadores de radicales libres.

5 Cuando se opera en un medio acuoso, el pH se mantiene habitualmente en un valor comprendido entre 2 y 5, variando la temperatura de polimerización según el tipo y el método de polimerización, aunque generalmente se prefiere un valor de 30 a 70°C.

10 Los catalizadores adecuados son los ácidos persulfúrico y perbórico o sus sales de metales alcalinos o de amonio; peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo e hidroperóxido de terc-butilo; compuestos 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 benzoílo-dimetilanilina y otros catalizadores conocidos para la polimerización por radicales.

15 Si es necesario, el medio de polimerización puede mezclarse con modificadores del peso molecular, emulgentes o agentes dispersantes.

25 El copolímero que comprende fracciones de α -bromoacrilonitrilo típicamente tiene una viscosidad específica de 0,1 a 0,4, determinada con un viscosímetro del tipo Ubbelohde midiendo los caudales a través del tubo capilar de volúmenes conocidos de la solución que contiene 0,1 g de copolímero por cada 100 ml de dimetilformamida y de la dimetilformamida sola.

30 El uso de α -bromoacrilonitrilo en la preparación de las

1 composiciones de copolímero acrílico halogenado es en primer lugar ventajoso debido a la baja volatilidad de dicho monómero en comparación con el bromuro de vinilo empleado en la técnica anterior.

5 Las fracciones constituidas por los monómeros no halogenados, etilénicamente insaturados, neutros, antes mencionados pueden estar ausentes del copolímero que contiene fracciones α -bromoacrilonitrilo.

10 Sin embargo, la composición copolimérica contiene una pequeña cantidad de dichos monómeros no halogenados ya que éste es el mejor compromiso entre las propiedades de auto-extinción y otras propiedades de las fibras obtenibles a partir de la composición copolimérica.

15 De acuerdo con un aspecto de la invención, la composición copolimérica puede obtenerse mezclando mecánicamente el primer copolímero que contiene fracciones de α -bromoacrilonitrilo con otro copolímero de acrilonitrilo desprovisto de las fracciones halogenadas, seleccionado entre los copolímeros convencionales de acrilonitrilo con los citados monómeros no
20 halogenados, etilénicamente insaturados, neutros, posiblemente conteniendo además fracciones de los monómeros que contienen grupos sulfónicos adaptados para aumentar la receptividad de los colorantes. En cualquier caso, la composición global de la mezcla de copolímeros debe mantenerse dentro de los límites antes definidos.
25

30 La composición copolimérica puede ser hilada siguiendo un proceso en mojado extruyendo la composición disuelta en un disolvente adecuado sobre un baño coagulante constituido esencialmente por un líquido que es inerte y no disolvente frente a la composición. Para este fin, puede emplearse una solución

1 de hilatura conteniendo de 10 a 30 % en peso de la composi-
ción en un disolvente como N,N-dimetilformamida, etilencarbo-
nato, N,N-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido o una solución
5 acuosa concentrada de tiocianato sódico, cloruro de cinc o
ácido nítrico.

Puede utilizarse como baño coagulante una mezcla de
agua y un disolvente para la composición tal como una mezcla
de agua con dimetilformamida o con dimetilacetamida. Además,
pueden emplearse baños coagulantes tales como soluciones acu-
10 sas relativamente diluídas de sales, hidrocarburos o sustan-
cias del tipo alcohólico puras o en solución acuosa.

Los filamentos formados se estiran y lavan y, si se
desea, se tratan térmicamente en una atmósfera de vapor de
agua saturado.

15 La composición copolimérica da en cualquier caso fibras
auto-extinguibles de propiedades generalmente elevadas. Se
cree que esto es posible debido a la compatibilidad de los
copolímeros que contienen fracciones de α -bromoacrilonitrilo
con los copolímeros de acrilonitrilo conocidos desprovistos
20 de las fracciones halogenadas.

La posibilidad de mezclar dos clases de copolímeros es
muy ventajosa en la práctica real, porque, simplemente varian-
do las proporciones relativas de los copolímeros, pueden obte-
nerse fácilmente composiciones con el grado de auto-extinción
25 requerido en cada caso individual. Las fibras acrílicas obte-
nidas a partir de la composición copolimérica de la invención
presentan varias propiedades interesantes, tales como facili-
dad de teñido, gran solidez al calor y a la luz y propiedades
físico-mecánicas adecuadas para uso en el campo textil.

30 En los siguientes ejemplos experimentales, las partes

1 se dan en peso salvo indicación en contrario. Además, en di-
chos ejemplos, AN representa acrilonitrilo, ANB representa
α-bromoacrilonitrilo, AM representa acrilato de metilo, VA
5 representa acetato de vinilo, ST representa estireno y MAS
representa metalilsulfonato sódico.

Estas abreviaturas se refieren a los monómeros y a los
correspondientes fracciones en los copolímeros.

EJEMPLO 1

10 Un reactor de vidrio provisto de un agitador, un refri-
gerante a reflujo, medios para alimentar las sustancias reac-
cionantes y un dispositivo termostático, se carga con 300 par-
tes de agua y después se calienta a 40°C mientras se introdu-
ce nitrógeno con objeto de inundar completamente el reactor.

15 El reactor se alimenta con: 88 partes de AN, 8 partes
de ANB y 4 partes de AM, en un periodo de 120 minutos. Al mis-
mo tiempo, el reactor se alimenta con un sistema catalítico
que comprende una primera solución obtenida disolviendo 1,2
partes de persulfato potásico en 100 partes de agua y otra
20 solución obtenida disolviendo en 135 partes de agua los si-
guientes ingredientes: 2,0 partes de bisulfito sódico, 6 par-
tes de ácido sulfúrico 1 N y 2,5 partes de una solución que
contiene 0,01 g/litro de sulfato ferroso.

25 Las dos soluciones que forman el sistema catalítico son
dispensadas al reactor independientemente, manteniéndose cons-
tantemente la temperatura en el reactor en 40°C. Cuando se ha
terminado la dispensación, esta temperatura se mantiene duran-
te 30 minutos más, después de lo cual se añaden, con enfria-
miento, 0,01 partes de sal disódica del ácido etilendiamino-
30 tetraacético. El resultado es un copolímero AN/MA/ANB de una
composición ponderal de 88/5/7 y una viscosidad específica de

1 0,18.

5 El copolímero seco recuperado se disuelve en dimetilacetamida hasta una concentración del 22 % en peso. La solución transparente resultante se mezcla con sesquióxido de antimonio en una proporción de 2,0 % en peso con respecto al copolímero y la solución se extruye en un baño coagulante formado por dimetilacetamida y agua (50/50 en peso), mantenido a 50°C. Los filamentos coagulados se lavan y estiran hasta cinco veces su longitud, en agua a 98°C y después se secan.

10 Los filamentos se someten al ensayo de solidez al 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 el Journal of the Optical Society of America 28, 58 (1938) y en el Paper Trade Journal of the National Bureau of Standards, Vol. 103-108, pág. 38, 1036.

15

20 En las medidas compendiadas en la Tabla I, A representa el grado de pureza y B el grado de brillo, teniendo en cuenta que la escala del espectrofotómetro varía desde A = 0 (blanco) hasta A = 100 (negro), y desde B = 0 (negro) hasta B = 100 (blanco). Además, ΔA y ΔB representan la variación en las dos magnitudes antes y después de la exposición al calor.

25 A título comparativo, la Tabla I también presenta las correspondientes propiedades determinadas sobre fibras obtenidas a partir de copolímero AN/MA (92/8 en peso) previamente conocido.

30



1

TABLA I

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

5

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

Una muestra del copolímero AN/MA/ANB se prensa bajo 200 kg/cm² hasta formar una tableta de 5 cm de diámetro y unos 3 g de peso.

10

La tableta mantenida a una inclinación de 45° sobre un soporte adecuado no mantiene sola la combustión; una muestra similar obtenida a partir del copolímero AN/MA arde, cuando se quema, y la llama se extingue solamente después de 120 segundos.

15

EJEMPLO 2

Procediendo de forma similar a la del Ejemplo 1, se preparan varios copolímeros que contienen fracciones ANB y se convierten en fibras.

20

Los datos relativos a los ensayos a) a i) (siendo este último comparativo) están en la Tabla II.

25

En esta tabla, (1) indica las fracciones que forman el copolímero, (2) las cantidades relativas en peso de las fracciones que forman el copolímero, (3) la relación ponderal K₂S₂O₈/NaHSO₃ del sistema catalítico empleado en la polimerización, (4) el porcentaje de rendimiento con respecto a la carga de monómero, (5) la viscosidad específica del copolímero, (6) el porcentaje en peso de bromo en el copolímero, (7) el porcentaje en peso de fracciones ANB en el copolímero, (8) el título de la fibra expresado en g/denier, (9) la tenacidad de la fibra expresada en g/denier y (10) el porcentaje

30

de alargamiento a la ruptura de la fibra, medido mediante un dinamómetro.

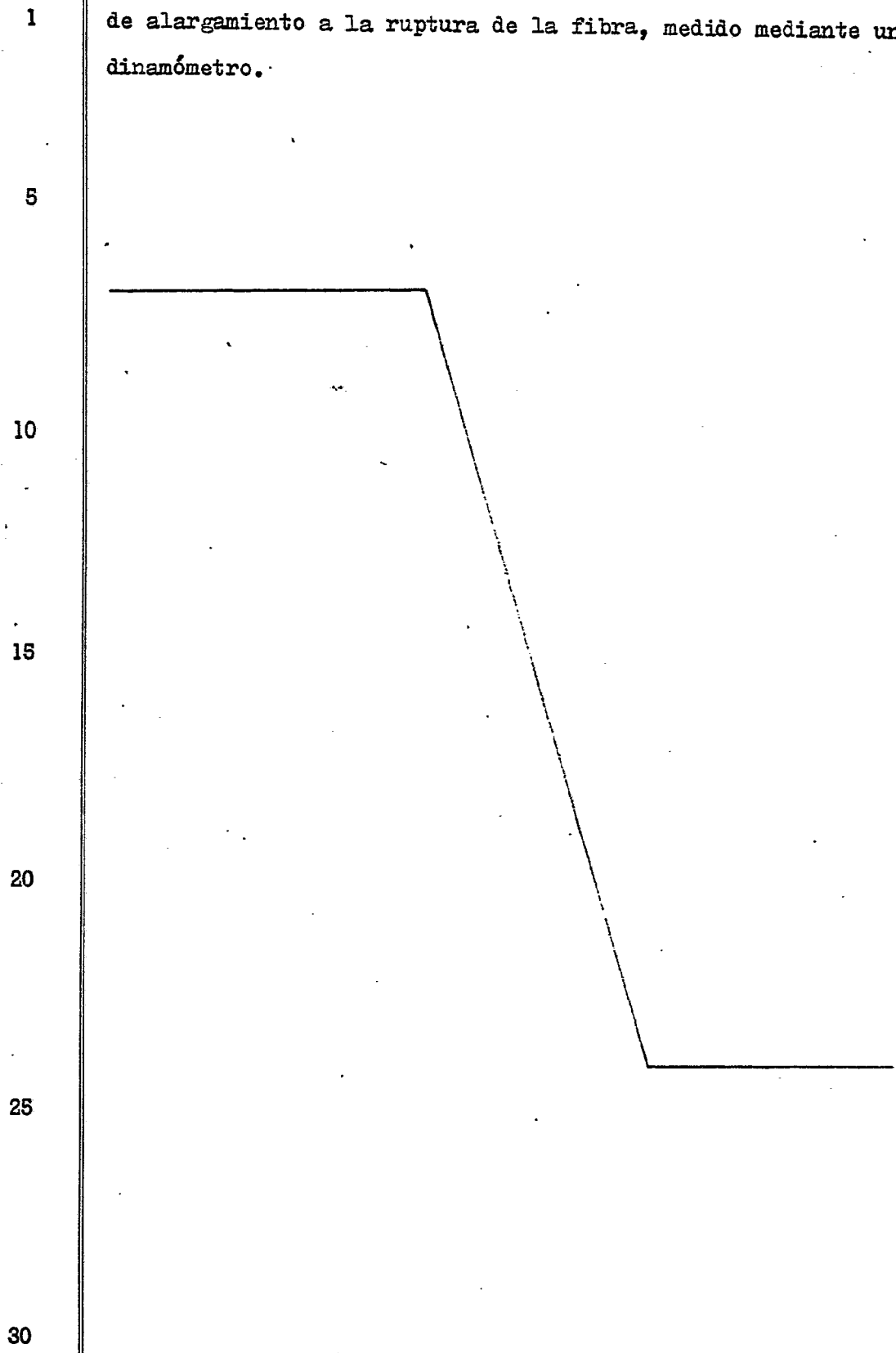


TABLA II

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
Ensayo a)	AN/ANB/HA	85/10/5	1,2/2,0	74	0,19	5,0	8,2	3,16	3,13	26
Ensayo b)	AN/ANB/HA	85/10/5	1,2/1,8	81	0,16	4,2	6,9	3,23	3,01	24
Ensayo c)	AN/ANB/MA	85/1,5/7,5	1,2/2,0	83	0,15	3,3	5,4	3,18	2,84	30
Ensayo d)	AN/ANB/MA/MAS	85/1,5/6,5/1	1,2/2,2	80	0,17	3,2	5,2	3,21	2,96	28
Ensayo e)	AN/ANB/VA	85/10/5	1,2/2,2	72	0,17	4,5	7,5	3,34	2,92	27
Ensayo f)	AN/ANB/VA	85/5/10	1,2/3,0	81	0,19	2,0	3,3	3,26	3,11	20
Ensayo g)	AN/ANB/VA/MAS	85/10/4/1	1,2/2,2	78	0,18	3,9	6,5	4,02	3,02	19
Ensayo h)	AN/ANB/ST/MAS	85/10/3/2	1,2/2,6	80	0,16	4,0	6,6	3,78	2,86	25
Ensayo i)	AN/MA	92/8	1,2/2,0	-	0,17	-	-	3,25	2,97	32

1

5

10

15

20

25

30

TABLA II

	<u>(1)</u>	<u>(2)</u>	<u>(3)</u>	<u>(4)</u>	<u>(5)</u>	<u>(6)</u>	
1	Ensayo a)	AN/ANB/MA	85/10/5	1,2/2,0	74	0,19	5,
	Ensayo b)	AN/ANB/MA	85/10/5	1,2/1,8	81	0,16	4,
	Ensayo c)	AN/ANB/MA	85/7,5/7,5	1,2/2,0	83	0,15	3,
5	Ensayo d)	AN/ANB/MA/MAS	85/7,5/6,5/1	1,2/2,2	80	0,17	3,
	Ensayo e)	AN/ANB/VA	85/10/5	1,2/2,2	72	0,17	4,
	Ensayo f)	AN/ANB/VA	85/5/10	1,2/3,0	81	0,19	2,
	Ensayo g)	AN/ANB/VA/MAS	85/10/4/1	1,2/2,2	78	0,18	3,
	Ensayo h)	AN/ANB/ST/MAS	85/10/3/2	1,2/2,6	80	0,16	4,
10	Ensayo i)	AN/MA	92/8	1,2/2,0	-	0,17	-

15

20

25

30

TABIA II

<u>(3)</u>	<u>(4)</u>	<u>(5)</u>	<u>(6)</u>	<u>(7)</u>	<u>(8)</u>	<u>(9)</u>	<u>(10)</u>
1,2/2,0	74	0,19	5,0	8,2	3,16	3,13	26
1,2/1,8	81	0,16	4,2	6,9	3,23	3,01	24
1,2/2,0	83	0,15	3,3	5,4	3,18	2,84	30
1,2/2,2	80	0,17	3,2	5,2	3,21	2,96	28
1,2/2,2	72	0,17	4,5	7,5	3,34	2,92	27
1,2/3,0	81	0,19	2,0	3,3	3,26	3,11	20
1,2/2,2	78	0,18	3,9	6,5	4,02	3,02	19
1,2/2,6	80	0,16	4,0	6,6	3,78	2,86	25
1,2/2,0	-	0,17	-	-	3,25	2,97	32

EJEMPLO 3

La polimerización se realiza como en el Ejemplo 1, alimentando el reactor con 80 partes de AN y 20 partes de ANB; se obtiene un copolímero AN/ANB con una composición de 82/18 en peso.

El copolímero resultante se mezcla en parte con un copolímero AN/MA (92/8 en peso) para formar mecánicamente una mezcla que contiene 9,5 % en peso de fracciones ANB correspondientes al 7 % en peso de bromo.

La mezcla de copolímeros se disuelve en dimetilacetamida hasta una concentración del 25 % en peso y la solución transparente se mezcla con una cantidad de sesquióxido de antimonio que asciende al 2,5 % del peso de la mezcla.

Después se hilan las fibras y se procesan como se ha descrito en el Ejemplo 1, sometiéndolas a los ensayos de solidez al calor y a las medidas de pureza y brillo del color.

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

TABLA III

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>△A</u>	<u>△B</u>
Mezcla de copolímeros	10,7	76,6	7,1	8,0
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 altamente satisfactorias.

El ensayo de combustión realizado con la mezcla de copolímeros en forma de tableta da resultados similares a los del ensayo correspondiente descrito en el Ejemplo 1 en relación con el copolímero AN/MA/ANB.

1

EJEMPLO 4

Se sigue el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 y se preparan diversos copolímeros AN/ANB con un contenido variable de los dos componentes, mezclándose dichos copolímeros con cantidades variables del copolímero AN/MA (92/8 en peso).

5

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

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

10

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

15

20

TABLA IV

	<u>(1)</u>	<u>(2)</u>	<u>(3)</u>	<u>(4)</u>	<u>(5)</u>	<u>(6)</u>
Ensayo a)	60/40	30/70	7,2	12,1	1,88	21
Ensayo b)	70/30	50/50	9	11,8	1,91	18
Ensayo c)	80/20	50/50	6	11,6	2,02	19
Ensayo d)	90/10	60/40	3,5	10,9	1,84	24

25

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

REIVINDICACIONES

30

1. Un procedimiento de fabricación de fibras con propiedades de extinción de la llama, caracterizado por hilar hasta formar fibras una composición copolimérica que compren-

1 de en forma copolimerizada acrilonitrilo como constituyente principal, α -bromoacrilonitrilo como constituyente extintor de la llama y un monómero formador de fibra, no halogenado, etilénicamente insaturado, neutro y donde:

5 a) todo el α -bromoacrilonitrilo presente forma un primer copolímero con el acrilonitrilo y

b) el monómero neutro presente o bien pertenece en su totalidad al primer copolímero citado o en su totalidad está copolimerizado con acrilonitrilo formando con ello un segundo copolímero que está íntimamente interdispersado con el primer copolímero o bien una proporción de dicho monómero neutro pertenece al primer copolímero y la proporción restante pertenece al segundo copolímero;

10
15 siendo la cantidad total en peso de acrilonitrilo, α -bromoacrilonitrilo y monómero neutro por lo menos de 85 %, de 4 a 13 % y de 2 a 11 % respectivamente;

efectuando la hilatura de la composición disolviendo esta última en un disolvente y extruyendo la solución así obtenida en un baño coagulante.

20 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la composición copolimérica comprende además una cantidad de 0,1 a 3 % en peso, referida al peso de la composición, de un monómero con grupos sulfónicos perteneciente al primer copolímero o al segundo copolímero o a ambos.

25 3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el monómero neutro es acetato de vinilo, estireno y/o acrilato de metilo.

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

1 cos está seleccionado entre el grupo formado por ácido meta-
lilsulfónico, ácido estirensulfónico, ácido metaliloxietil-
sulfónico y sales de metales alcalinos y sales amónicas de
dichos ácidos.

5 5. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la patente de invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE FIBRAS CON PROPIEDADES DE
EXTINCCION DE LA LLAMA.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de diecisiete pági-
nas mecanografiadas.

Madrid, 27 de Noviembre de 1.974

BERNARDO UNGRIA

p.p.



15

20

25

30