

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	21 NUMERO	20 A I
	21 465.386	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	23-12-77.	

Concedido el Registro de acciones  
con los datos que figuran en la pre-  
sente descripción y según el con-  
tenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

20 JUL. 1978

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 26 58 907.1	24 de Diciembre de 1976	Republica Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS DE ACRILONITRILO LIBRES DE HALOGENO DE DIFICIL INFLAMABILIDAD

71 SOLICITANTE (ES)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)
Dr. Theo Neukam Dr. Frank Druschke Dr. Francis Bentz Dr. Günther Nischk

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
Gomez-Acebo

La invención se refiere a polímeros de acrilonitrilo libres de halógeno, de difícil inflamabilidad, ó bien a las masas conformadas compuestas de éstos.

5           Yá es conocido que los polímeros de los compuestos de vinilo se pueden hacer resistentes a las llamas ó bien de difícil combustión mediante copolimerización de sustancias que contienen halógeno, especialmente cloruro de vinilo ó cloruro de vinilideno, ante todo en combinación con compuestos de fósforo. Una desventaja es aquí, sin embargo, el alto contenido en compuestos de halógeno  
10 en los copolímeros que si bien aporta una incombustibilidad, también conduce a una indeseada disociación de hidrocarburos halogenados yá durante el hilado ó durante la combustión.

Se ha descubierto ahora que también a los homopolímeros de acrilonitrilo ó bien a los copolímeros ó bien cuerpos conformados de éstos polímeros se les puede imprimir una excelente  
15 difícil combustión, también cuando éstos polímeros no contengan comonomeros conteniendo halógeno.

La difícil combustión se logra tratando los polímeros ó bien los cuerpos conformados compuestos de éstos con hidroxilamina y una solución de sal metálica.  
20

La invención se refiere por lo tanto a polímeros de acrilonitrilo libres de halógeno, de difícil combustión, ó bien a las masas conformadas de éstos, conteniendo como mínimo 0,1 % en peso de iones de metal que están ligados en forma compleja a través  
25 de grupos que se han formado por reacción del polímero con hidroxilamina.

Los polímeros ó bien las estructuras conformadas compuestas de éstos se tratan con una solución de hidroxilamina en la cual la hidroxilamina no debe encontrarse en forma de sal, preferentemente en el transcurso de aproximadamente 1 minuto hasta apro-  
30

ximadamente 1 hora, con especial preferencia durante 5 hasta 30 minutos, preferentemente a 30 - 100°C y con especial preferencia a 40 hasta 90°C.

La concentración de la solución de hidroxilamina puede variar entre amplios límites, teniendo preferencia concentraciones de un 5 hasta un 20 % en peso. Como disolventes para este tratamiento se emplea preferentemente agua ó disolventes orgánicos acuosos, pero también disolventes orgánicos puros, tales como dimetilformamida, metanol, dimetilacetamida. A continuación se efectua un breve lavado, después de lo cual, en caso dado, las masas moldeadas se secan.

Ha demostrado ser especialmente ventajoso realizar directamente después de la reacción con hidroxilamina un tratamiento con un ácido fuerte hasta medianamente fuerte, por ejemplo, preferentemente ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico ó un ácido orgánico, tal como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido acético. La temperatura de tratamiento se encuentra aquí entre temperatura ambiente y 100°C, preferentemente a 70 - 90°C, la duración del tratamiento asciende convenientemente a pocos segundos hasta 15 minutos, preferentemente 2 hasta 6 minutos.

Se ha demostrado que un tratamiento ulterior de los grupos formadores de complejo con ácidos no conduce solo a un blanqueo del material, sino a una formación de complejo inmediata e intensa durante el tratamiento a continuación con sales de metal yá a temperatura ambiente. Sí se suprime el tratamiento de ácido, lo que en principio es posible, pero sin embargo desventajoso, se presenta la formación de complejo solo después de haberse agüecado la estructura de las masas conformadas, lo que sin embargo vá ligado a una destrucción del material. La concentración de los ácidos empleados asciende preferentemente a 0,01 hasta 0,2 n. Con especial preferencia se em-

plea ácido clorhídrico de una normalidad de 0,01 hasta 0,1.

Como ya se ha indicado la formación de complejo con las sales metálicas a continuación del tratamiento con ácido se desarrolla casi inmediatamente. La duración de ésta reacción depende, sin embargo de la medida de la formación de complejo deseada pudiéndose por lo tanto tratar también además hasta durante 10 minutos con una solución de sal metálica. En general deberá durar por lo tanto la reacción de los productos previamente tratados con la solución de sal metálica de 30 segundos hasta 10 minutos.

De importancia aún más esencial para la medida de la formación del complejo es, sin embargo la concentración de la solución de sal metálica y la clase de la sal metálica. Depende, además, naturalmente también de que cuadro de propiedades se desee en el producto final. Por lo general ascenderá por lo tanto la concentración a 0,1 hasta 10 % en peso, empleándose con especial preferencia soluciones salinas del 1 al 6 %.

Como sal metálica se puede emplear, además las sales alcalinas, en principio cualquier sal metálica, por ejemplo, las sales del cobre, del hierro, del cobalto, del níquel, del zinc, del magnesio, del bismuto. Tienen preferencia, sin embargo, las sales de los metales del cuarto hasta octavo grupo del sistema periódico. Preferentemente se emplea la sal de antimonio ó la sal de titanio. Se emplean aquí las soluciones de éstas sales en agua, en disolventes orgánicos ú orgánicos-acuosos, tales como por ejemplo, metanol, etanol, dimetilformamida, sulfóxido dimetílico. Con especial ventaja se regula la formación de complejo de manera que la cantidad en iones de metal recogida ascienda a 0,1 a 10 % en peso.

La temperatura de la solución de sal metálica asciende preferentemente a 10 hasta 70°C.

Los polímeros empleados, ó bién los cuerpos confor-

mados del mismo, pueden ser homo- ó copolímeros de acrilonitrilo. En el caso de los copolímeros se pueden preparar especialmente con los artículos resistentes a la inflamación según la presente invención, cuando como mínimo uno de los comonómeros contenidos reaccione especialmente fácil con hidroxilamina. Esto es el caso, por ejemplo, en los comonómeros, dicetenos, (met)acrilamidas y ésteres del ácido (met)acrílico y anhídridos de ácido carboxílico insaturados, tales como anhídrido de ácido maléico.

Por ésta razón se emplean preferentemente copolímeros de acrilonitrilo que contienen copolimerizado aproximadamente un 0,1 - 30 % en peso de éster de ácido (met)acrílico y/ó 0,1 hasta 10 % en peso de (met)acrilamida y/ó 0,1 hasta 6 % en peso de diceteno y/ó 0,1 - 10 % en peso de anhídridos insaturados.

Naturalmente se pueden presentar en el polímero éstos comonómeros, que solo se mencionan como ejemplo y por se preferentes, también junto ó en combinación con ulteriores comonómeros etilénicamente insaturados conocidos en el ramo de ésta técnica.

En principio también es posible partir de copolímeros del acrilonitrilo con 3 hasta 10 % en peso de ácido acrílico ó ácido metacrílico y hacer reaccionar éstos con un reactivo adecuado, tal como por ejemplo, cloruro tionílico, tricloruro de fósforo, pentacloruro de fósforo, oxiclорuro de fósforo ó fosgeno, preferentemente sin ulterior disolvente inerte, en el grupo carboxilo, al cloruro de ácido. Esta reacción se deberá realizar lo más completa posible, yá que un mayor exceso en grupos carboxilo molesta en la ulterior reacción. El cloruro de ácido se disuelve entonces en un disolvente aprótico-dipolar, tal como por ejemplo, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona ó sulfóxido dimetílico y se hace reaccionar con hidroxilamina.

Como en la reacción de formación de complejo también

se presenta una reticulación a través de los iones de metal puede resultar de ésto una insolubilidad de los productos correspondientemente tratados. Por ésta razón se conforman preferentemente los polímeros de acrilonitrilo a cuerpos moldeados, especialmente a hilo, fibras y láminas según procedimientos conocidos y solo entonces se efectua a continuación el tratamiento para darles resistencia a las llamas.

De ésta manera se pueden obtener cuerpos conformados con excelentes propiedades de resistencia a las llamas. La ventaja especial de éstos materiales consiste, entre otros, en que sin contener compuestos de halógeno ó de fósforo muestran ésta difícil inflamabilidad, es decir, que bajo las llamas no ceden gases tóxicos. Simultaneamente se mantienen , por ejemplo, los hilos de la invención, su estructura bajo las llamas.

#### Ejemplo A

En una atmósfera de nitrógeno se inician a  $55^{\circ}\text{C}$  y un pH de 3,6 en 7000 partes en volumen de agua 695 partes en volumen de acrilonitrilo bajo agitación con 4,4 partes en peso de peroxodisulfato potásico y 22 g de bisulfito sódico. Después de 2 horas ha terminado la reacción. El polímero se separa por succión, se lava con metanol y agua y se seca en vacío a  $60^{\circ}\text{C}$ .

Rendimiento: 436 partes en peso, valor K: 81,5.

#### Ejemplo B

En atmósfera de nitrógeno se inician a  $55^{\circ}\text{C}$  y un pH de 3,9 en 7000 partes en volumen de agua 657 partes en volumen de acrilonitrilo y 28,8 partes en volumen de acrilato de metilo con

2 partes en peso de peroxodisulfato potásico y 8 partes en peso de bisulfito sódico. Después de 4 1/2 horas ha terminado la reacción. Se efectua el procesamiento análogo al ejemplo A. Rendimiento: 410 partes en peso, valor K: 79.

5

#### Ejemplo C

En atmósfera de nitrógeno se inician a 55°C y un pH de 3,0 en 7000 partes en volumen de agua 618 partes en volumen de acrilonitrilo, 56 partes en peso de acrilamida y 6 partes en peso de sulfonato metálico con 4 partes en peso de peroxodisulfato potásico y 16 partes en peso de bisulfito sódico. Después de 5 1/2 horas ha terminado la reacción. Se efectua la elaboración usual. Rendimiento: 481 partes en peso, valor K: 82,5.

15

#### Ejemplo D

Bajo nitrógeno se introducen en 900 partes en volumen de agua 81 partes en volumen de acrilonitrilo y el pH se ajusta a 3,8. Se inicia a 50°C con ayuda de 0,7 partes en peso de persulfato potásico y 28 partes en peso de bisulfito sódico. Efectuada la reacción se gotean bajo nitrógeno en el transcurso de 20 minutos 4,9 partes en peso de diceteno. Después de agitar durante 4 1/2 horas ha terminado la reacción. A continuación se separa por succión, se lava neutro y el producto se seca en vacío. El rendimiento asciende a 58 partes en peso (85 %), el valor K: 84. El análisis de oxígeno dá un contenido en diceteno de aproximadamente de un 5 %.

25

Ejemplo E

En 900 partes en volumen se introducen bajo nitrógeno 81 partes en volumen de acrilonitrilo y 2,2 partes en volumen de acrilato de metilo. A 55°C y un pH de 3,8 se inicia con 0,5 partes en peso de persulfato potásico y 2 partes en peso de bisulfito sódico. A continuación se gotean durante 30 minutos 2,8 partes en peso de diceteno. Después de 4 1/2 horas se efectúa el procesamiento usual.

10 Rendimiento: 55 partes en peso (80 %), valor K: 84.

Ejemplo F

Bajo nitrógeno se introducen 625 partes en volumen de acrilonitrilo y 28 partes en peso de acrilamida en 7000 partes en volumen de agua a 55°C y el pH se ajusta a 3,8. Se inicia con ayuda de 3,5 partes en peso de persulfato potásico y 14 partes en peso de bisulfito sódico. A continuación se gotean en el transcurso de 35 minutos 28 partes en peso de diceteno. Después de agitar durante 20 5 horas se realiza la elaboración usual.

Rendimiento: 464 partes en peso (83 %), valor K: 85.

Ejemplo G

25 Bajo nitrógeno se introducen en 1800 partes en peso de dimetilformamida 1090 partes en peso de acrilonitrilo, 72 partes en volumen de acrilato de metilo y 50 partes en peso de diceteno y se inicia según el siguiente esquema:

Tiempo (min.)	Acetilacetona (partes en volumen)	Peroxodisulfato amónico (partes en peso)
0	3,5	5,5
90	1,5	3
180	1,5	3
5 240	0,5	1,5

Después de 20 horas ha terminado la reacción. Por separación por destilación del monómero sin reaccionar (21 %) y correspondiente diluición con dimetilformamida se obtiene una solución directamente hilable (450 p/20°C).

#### Ejemplo H

Una solución de 604 partes en volumen de acrilonitrilo, 28 partes en peso de acrilamida, 28 partes en peso de acrilamid-N-metilolmetiléter y 17,5 partes en volumen de acrilato de metilo en 7000 partes en volumen de agua se mezcla con ácido sulfúrico diluido hasta que el pH ascienda a 3,5. Bajo nitrógeno y a 55°C se le agregan a la solución 3,5 partes en peso de bisulfito potásico y 14 partes en peso de persulfato sódico. La duración de la polimerización asciende a 4 1/2 horas. Se separa por succión y se lava neutro. Después de secar a 60°C asciende el rendimiento a 400 partes en peso, valor K: 83.

#### Ejemplo I

En 7000 partes en volumen de agua se introducen 525 partes en peso de acrilonitrilo, 39,2 partes en peso de acrilato de metilo y 5,6 partes en peso de sulfonato metálico. El pH se ajusta

a 3,5. Se trabaja a 50°C bajo nitrógeno. La polimerización se inicia con ayuda de 55 partes en peso de persulfato potásico y 22 partes en peso de bisulfito sódico. Se sigue agitando durante 5 horas. Después de separar por succión, lavar y secar el producto asciende el  
5 rendimiento a 486 partes en peso, valor K: 82.

#### Ejemplo K

498,4 partes en peso de acrilonitrilo, 56 partes  
10 en peso de acrilato de metilo, 5,6 partes en peso de sulfonato metálico se introducen en 7000 partes en volumen de agua. A un pH de 3,5 se inicia bajo nitrógeno con ayuda de 5,5 partes en peso de persulfato potásico y 22 partes en peso de bisulfito sódico. La temperatura de reacción asciende a 50°C. Después de agitar durante 5  
15 horas se separa por succión, se lava neutro y se seca.  
Rendimiento: 457 partes en peso, valor K: 90.

#### Ejemplo L

20 20,9 partes en peso de hidrocioruro de hidroxilamina se agitan con 12,3 partes en peso de hidróxido sódico en 150 partes en peso de agua a temperatura ambiente. El pH de la solución asciende a 11,3.

#### 25 Ejemplo l

Los polímeros obtenidos según los ejemplos A hasta K se elaboran según procedimientos conocidos a fibras de mechón de 1,7 dtex, longitud 4 cm. A continuación se realiza el tratamiento con  
30 la solución de hidroxilamina del ejemplo L, reacción con solución

de ácido clorhídrico n/100 a 90°C hasta descolorear las muestras y formación de complejo directa con las distintas soluciones salinas según las condiciones a continuación.

a) Formación de complejo mediante solución acuosa al 3 % de sulfato de zinc

Fibras del ejemplo	Duración/temperatura de reacción en $\text{NH}_2\text{OH}$	Duración/temperatura de reacción en solución salina	Contenido de metal en % en peso	Color del complejo	Combustibilidad
A	30 min./ 90°C	5 min./ 20°C	1,3	beige	aún inflamable
B	25 min./ 85°C	3 min./ 20°C	1,8	beige	aún inflamable
C	25 min./ 80°C	2 min./ 20°C	1,9	beige	aún inflamable
D	25 min./ 70°C	2 min./ 30°C	2,1	beige	aún inflamable
E	25 min./ 70°C	2 min./ 40°C	1,7	beige	aún inflamable
F	15 min./ 70°C	1 min./ 20°C	2,2	beige	aún inflamable
G	20 min./ 75°C	1 min./ 25°C	1,6	beige	aún inflamable
H	15 min./ 70°C	1 min./ 20°C	2,3	beige	aún inflamable
I	20 min./ 70°C	2 min./ 30°C	1,4	beige	aún inflamable
K	20 min./ 70°C	2 min./ 25°C	2,0	beige	aún inflamable

b) Formación de complejo mediante solución acuosa al 5 % de sulfato de cobre (II)

Fibras del ejemplo	Duración/temperatura de reacción en $\text{NH}_2\text{OH}$	Duración/temperatura de reacción en solución salina	Contenido de metal en % en peso	Color del complejo	Combustibilidad
A	35 min./ 90°C	5 min./ 30°C	2,7	Verde claro brillante	Difícil inflamabilidad
B	25 min./ 90°C	2 min./ 30°C	3,1	verde brillante	muy difícil inflamabilidad
C	25 min./ 85°C	1 min./ 40°C	3,6	verde brillante	muy difícil inflamabilidad
D	30 min./ 80°C	2 min./ 30°C	3,8	verde brillante	no inflamable
E	30 min./ 80°C	2 min./ 30°C	3,4	verde brillante	muy difícil inflamabilidad
F	30 min./ 80°C	2 min./ 30°C	3,9	verde brillante	no inflamable
G	25 min./ 80°C	1 min./ 30°C	3,5	verde brillante	muy difícil inflamabilidad
H	20 min./ 80°C	1 min./ 30°C	4,0	verde brillante	no inflamable
I	35 min./ 70°C	2 min./ 30°C	4,3	verde brillante	no inflamable
K	20 min./ 85°C	3 min./ 30°C	4,1	verde	muy difícil inflamabilidad

c) Formación de complejo mediante solución acuosa al 3 % de sulfato de hierro (III)

Fibras del ejemplo	Duración/temperatura de reacción en $\text{NH}_2\text{OH}$	Duración/temperatura de reacción en solución salina	Contenido de metal en % en peso	Color del complejo	Combustibilidad
A	35 min./ 90°C	2 min./ 30°C	4,8	marrón brillante	difícil inflamabilidad
B	35 min./ 90°C	2 min./ 30°C	5,3	marrón oscuro brillante	no infla- mable
C	30 min./ 80°C	2 min./ 20°C	5,1	marrón oscuro brillante	muy difícil inflamabilidad
D	25 min./ 80°C	1 min./ 20°C	5,0	marrón oscuro brillante	muy difícil inflamabilidad
E	25 min./ 80°C	1 min./ 20°C	4,4	marrón brillante	difícil inflamabilidad
F	30 min./ 70°C	1 min./ 20°C	5,9	marrón oscuro brillante	no infla- mable
G	30 min./ 70°C	1 min./ 20°C	5,4	marrón oscuro brillante	no infla- mable
H	25 min./ 70°C	2 min./ 20°C	5,8	marrón oscuro brillante	no infla- mable
I	25 min./ 70°C	2 min./ 20°C	5,3	marrón oscuro brillante	
K	20 min./ 70°C	3 min./ 30°C	6,0	marrón oscuro brillante	no infla- mable

## d) Formación de complejo mediante solución acuosa al 5 % de sulfato de titanilo

Fibras del ejemplo	Duración/temperatura de reacción en NH <sub>2</sub> OH	Duración/temperatura de reacción en solución salina	Contenido de metal en % en peso	Color del complejo	Combustibilidad
A	35 min./ 90°C	3 min./ 30°C	3,9	amarillo oro brillante	muy difícil inflamabilidad
B	30 min./ 90°C	3 min./ 30°C	4,1	amarillo oro brillante	no inflamable
C	25 min./ 90°C	3 min./ 30°C	3,8	amarillo oro brillante	no inflamable
D	25 min./ 85°C	2 min./ 25°C	4,0	amarillo oro brillante	no inflamable
E	30 min./ 70°C	2 min./ 25°C	3,6	amarillo oro brillante	muy difícil inflamabilidad
F	25 min./ 70°C	2 min./ 30°C	4,2	amarillo oro brillante	no inflamable
G	30 min./ 75°C	3 min./ 30°C	3,7	amarillo oro brillante	muy difícil inflamabilidad
H	20 min./ 70°C	2 min./ 25°C	4,4	amarillo oro brillante	no inflamable
I	25 min./ 70°C	2 min./ 25°C	4,0	amarillo oro brillante	no inflamable
K	20 min./ 75°C	3 min./ 30°C	4,9	amarillo brillante	no inflamable

e) Formación de complejo mediante solución acuoso-metanólica de tricloruro de antimonio (contenido en volumen 40:60)

Fibras del ejemplo	Duración/temperatura de reacción en $\text{NH}_2\text{OH}$	Duración/temperatura de reacción en solución salina	Contenido de metal en % en peso	Color del complejo	Combustibilidad
A	35 min./ 90°C	5 min./ 20°C	3,0	amarillo pálido brillante	difícil inflamabilidad
B	30 min./ 85°C	5 min./ 20°C	3,3	amarillo claro brillante	muy difícil inflamabilidad
C	25 min./ 85°C	5 min./ 30°C	3,7	amarillo brillante	no inflamable
D	30 min./ 80°C	5 min./ 30°C	3,4	amarillo brillante	no inflamable
E	25 min./ 75°C	3 min./ 25°C	3,4	amarillo brillante	no inflamable
F	25 min./ 70°C	3 min./ 20°C	3,7	amarillo claro	muy difícil inflamabilidad
G	30 min./ 75°C	3 min./ 20°C	2,9	amarillo claro	muy difícil inflamabilidad
H	20 min./ 70°C	3 min./ 20°C	3,8	amarillo	no inflamable
I	20 min./ 70°C	2 min./ 30°C	3,5	amarillo	no inflamable
K	20 min./ 75°C	5 min./ 20°C	3,5	amarillo	difícil inflamabilidad

Ejemplo 2

El polímero del ejemplo F se elaboró según técnicas usuales a un hilo, a continuación a una pieza tricotada. La pieza tricotada se sometió a un tratamiento con la solución de hidroxilamina del ejemplo L, a continuación a un lavado durante 2 minutos con ácido acético 2-n. Después de un breve enjuague en agua destilada se complejó con una solución acuosa al 5 % de sulfato de titanilo a 20°C durante 10 minutos y se secó. El ensayo de combustión según DIN 53 906 dió los siguientes valores:

Tiempo de combustión (seg.) incl. 3 seg. de tiempo de encendido	Tiempo de combustión (cm) max. 35 cm	Tiempo de combustión (seg.) incl. 15 seg. de tiempo de encendido
3	menos de 0,5	23
3	menos de 0,5	19
3	menos de 0,5	21

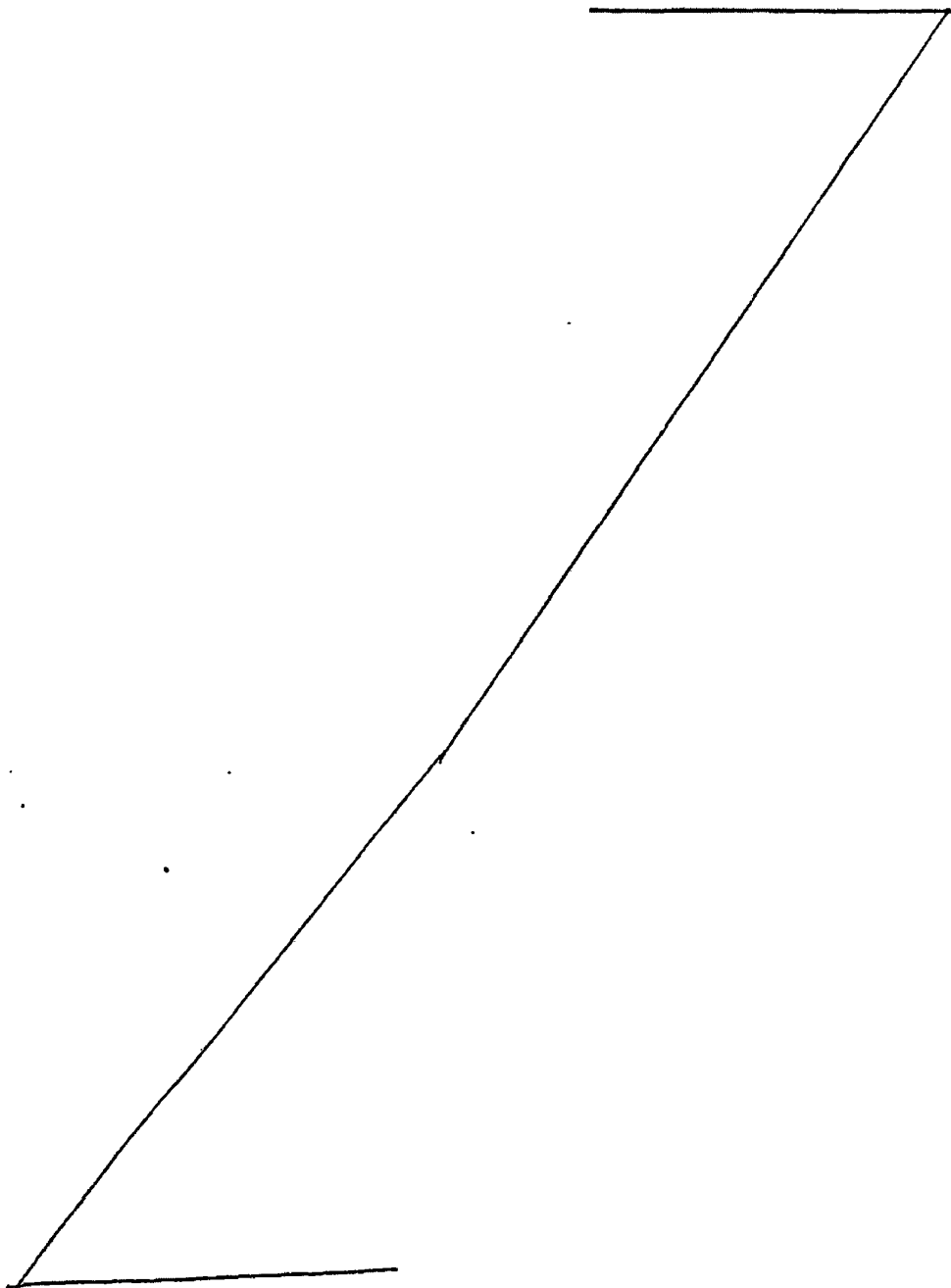
Enjuiciamiento: El material es incómbustible según DIN 53 906.

Ejemplo 3

El polímero del ejemplo F se trató directamente durante 40 minutos con la solución de hidroxilamina del ejemplo L, se lavó neutro con agua y a continuación se hizo reaccionar con una solución al 5 % de tricloruro de antimonio en metanol/agua 60:40 durante 5 minutos a 30°C. Después de secar se prepara del complejo polímero un prensado a partir de polvo y se comprobó según el ensayo de oxígeno. Se encontró un valor LOI de 39,5 (el ensayo LOI se describe en "Modern Plastics", (1970) pag. 124).

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.

5



Reivindicaciones

5 1.- Procedimiento para la obtención de polímeros de acrilonitrilo, libres de halógeno, de difícil inflamabilidad, conteniendo como mínimo 0,1 % en peso de iones de metal que están enlazados en forma compleja a través de grupos que se han formado por la reacción del polímero con la hidroxilamina, caracterizado porque los polímeros se tratan con una solución de hidroxilamina, preferentemente entre 1 minuto y una hora a preferentemente 30 - 100°C, a continuación se trata con un ácido y finalmente con una solución de sal metálica.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento con ácido se efectúa a una temperatura entre temperatura ambiente y 100°C y convenientemente durante pocos segundos hasta 15 minutos.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque el ácido se emplea en una concentración de 0,01 hasta 0,2-n

20 4.- Procedimiento para la obtención de polímeros de acrilonitrilo, libres de halógeno, de difícil inflamabilidad, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25 Madrid,

14 JUN. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GARCÍA RODRÍGUEZ  
D. F. Rodríguez Suárez López