

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 553**

51 Int. Cl.:

C08F 20/44 (2006.01)

C08F 220/44 (2006.01)

D01F 6/18 (2006.01)

D01F 6/38 (2006.01)

D01F 9/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2014 E 14151373 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016 EP 2896634**

54 Título: **Método para preparar un copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo y un material fibroso ignífugo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.06.2016

73 Titular/es:

**FORMOSA PLASTICS CORPORATION (100.0%)
N° 39, Jhongshan 3rd Rd., Cianjhen Dist.,
80660 Kaohsiung City, TW**

72 Inventor/es:

**LIAW, CHI-SONG;
WU, JIN-PON;
SHIH, KAI-YAO;
LEE, TSUNG-HSI;
CHEN, HSIU;
HSU, MING-I;
LUNG, CHIN-WANG;
CHEN, CHAO-CHENG;
HSIEH, CHIA-YU y
LIN, SHENG-HSUN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 572 553 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para preparar un copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo y un material fibroso ignífugo

- 5 La presente invención se refiere a un método para preparar un copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo y un material fibroso ignífugo que comprende el copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo.

10 La fibra acrílica se fabrica a partir de poli(acrilonitrilo), y tienen propiedades químicas y físicas excelentes, tal como afinidad de coloración, sensación táctil, y resistencia a la luz. Sin embargo, tiene una escasa capacidad ignífuga, lo que restringe su uso en la producción de productos textiles antiinflamables, tales como cortinas, alfombras y prendas de vestir antiinflamables.

15 Se ha descubierto que el copolímero basado en acrilonitrilo, que mantiene las excelentes propiedades físicas del poli(acrilonitrilo), es un mejor candidato para fabricar productos textiles antiinflamables.

20 Para mejorar la capacidad ignífuga del copolímero basado en acrilonitrilo, se han propuesto varios métodos para modificar el copolímero basado en acrilonitrilo, tal como la adición de un monómero que contiene halógeno (que proporciona la función ignífuga), tal como cloruro de vinilideno, y/o la adición de agentes retardantes de llama en un sistema de reacción para formar el copolímero basado en acrilonitrilo modificado. Convencionalmente, el sistema de reacción contiene de 20 % en peso a 50 % en peso de cloruro de vinilideno. Sin embargo, la adición del monómero que contiene halógeno en dicha cantidad al sistema de reacción complica la reacción de copolimerización, y da como resultado una notable reducción en el grado de polimerización del copolímero basado en acrilonitrilo modificado.

25 Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar un polímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo que pueda superar al menos uno de los inconvenientes anteriormente mencionados asociados con la técnica anterior.

30 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para preparar un copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo. El método comprende: (a) prepolimerizar una primera composición para obtener una primera solución de prepolímero que incluye un primer prepolímero; (b) prepolimerizar una segunda composición para obtener una segunda solución de prepolímero que incluye un segundo prepolímero; y (c) mezclar la primera y la segunda solución de prepolímero y someter la mezcla del primer y el segundo prepolímero a una polimerización para obtener una solución de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo que contiene un copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo.

40 La primera composición incluye acrilonitrilo, un monómero de vinilo que contiene halógeno, al menos un monómero de vinilo hidrófilo, un disolvente polar, y un iniciador de la reacción. El monómero de vinilo que contiene halógeno incluye cloruro de vinilideno (VDC). Basándose en el peso total del cloruro de vinilideno, del monómero de vinilo y del acrilonitrilo de la primera composición, el cloruro de vinilideno de la primera composición está en una cantidad comprendida entre 10 y 40 % en peso y el monómero de vinilo hidrófilo está en una cantidad comprendida entre 5 y 50 % en peso. El primer prepolímero tiene un peso molecular promedio en peso comprendido entre 30.000 y 40.000.

45 La segunda composición incluye acrilonitrilo, un monómero de vinilo que contiene halógeno, el disolvente polar, y el iniciador de la reacción. El monómero de vinilo que contiene halógeno de la segunda composición incluye cloruro de vinilideno. Basándose en el peso total del cloruro de vinilideno y del acrilonitrilo de la segunda composición, el cloruro de vinilideno de la segunda composición está en una cantidad comprendida entre 40 y 60 % en peso.

50 El copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo tiene un peso molecular promedio en peso comprendido entre 50.000 y 80.000, y contiene de 30 a 46 % en peso de unidades monoméricas de cloruro de vinilideno, de 1 a 5 % en peso de unidades monoméricas de vinilo hidrófilo, y de 49 a 69 % en peso de unidades monoméricas de acrilonitrilo basado en el peso total de unidades monoméricas de cloruro de vinilideno, las unidades monoméricas de vinilo hidrófilo y las unidades monoméricas de acrilonitrilo del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo.

55 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para preparar un copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo. El método comprende: (a) polimerizar una primera composición para obtener una primera solución de copolímero que incluye un primer copolímero; (b) polimerizar una segunda composición para obtener una segunda solución de copolímero que incluye un segundo prepolímero; y (c) mezclar la primera y la segunda solución de prepolímero para obtener una solución de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo que contiene una mezcla de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo.

60 La primera composición incluye acrilonitrilo, un monómero de vinilo que contiene halógeno, al menos un monómero de vinilo hidrófilo, un disolvente polar, y un iniciador de la reacción. El monómero de vinilo que contiene halógeno incluye cloruro de vinilideno. Basándose en el peso total del cloruro de vinilideno, del monómero de vinilo y del acrilonitrilo de la primera composición, el cloruro de vinilideno de la primera composición está en una cantidad comprendida entre 10 y 40 % en peso y el monómero de vinilo hidrófilo está en una cantidad comprendida entre 5 y

50 % en peso. El primer copolímero tiene un peso molecular promedio en peso comprendido entre 30.000 y 80.000.

La segunda composición incluye acrilonitrilo, un monómero de vinilo que contiene halógeno, el disolvente polar, y el iniciador de la reacción. El monómero de vinilo que contiene halógeno de la segunda composición incluye cloruro de vinilideno. Basándose en el peso total del cloruro de vinilideno y del acrilonitrilo de la segunda composición, el cloruro de vinilideno de la segunda composición está en una cantidad comprendida entre 40 y 60 % en peso.

El segundo copolímero tiene un peso molecular promedio en peso comprendido entre 50.000 y 60.000.

La mezcla de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo tiene un peso molecular promedio en viscosidad comprendido entre 50.000 y 80.000, y contiene de 30 a 46 % en peso de unidades monoméricas de cloruro de vinilideno, de 1 a 5 % en peso de unidades monoméricas de vinilo hidrófilo, y de 49 a 69 % en peso de unidades monoméricas de acrilonitrilo basado en el peso total de unidades monoméricas de cloruro de vinilideno, las unidades monoméricas de vinilo hidrófilo y las unidades monoméricas de acrilonitrilo de la mezcla de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo.

De acuerdo con otro aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un material fibroso ignífugo que comprende una fibra de copolímero basado en acrilonitrilo que se ha fabricado a partir de una composición que comprende el copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo anteriormente mencionado. El copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo tiene un índice límite de oxígeno mayor del 27 %.

El método de la primera realización preferida de la presente invención para preparar un copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo comprende: (a) prepolimerizar una primera composición para obtener una primera solución de prepolímero que incluye un primer prepolímero, incluyendo la primera composición acrilonitrilo, un monómero de vinilo que contiene halógeno, al menos un monómero de vinilo hidrófilo, un disolvente polar, y un iniciador de la reacción; (b) prepolimerizar una segunda composición para obtener una segunda solución de prepolímero que incluye un segundo prepolímero, incluyendo la segunda composición acrilonitrilo, un monómero de vinilo que contiene halógeno, el disolvente polar, y el iniciador de la reacción; (c) mezclar la primera y la segunda solución de prepolímero y someter la mezcla del primer y el segundo prepolímero a una polimerización para obtener una solución de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo que contiene un copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo; y (d) eliminar una parte del disolvente polar de la solución de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo después de la etapa (c), de tal forma que el copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo esté en una cantidad comprendida entre 20 y 35 % en peso basado en el peso total de la solución de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo, facilitando de este modo el hilado en húmedo de la solución concentrada de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo para formar una fibra de copolímero basado en acrilonitrilo que tenga excelente capacidad de retraso y resistencia a la llama.

El monómero de vinilo que contiene halógeno incluye cloruro de vinilideno. El monómero de vinilo que contiene halógeno puede comprender además cloruro de vinilo (VC), bromuro de vinilo (VB), bromuro de vinilideno (VDB), y sus combinaciones.

Preferentemente, el monómero de vinilo hidrófilo se selecciona de un monómero de vinilo que contiene un grupo sulfónico, un monómero de vinilo que contiene un grupo carboxílico y sus sales de sodio, potasio, amonio, y amonio cuaternario derivadas. Los ejemplos de monómero de vinilo que contiene un grupo sulfónico incluyen, pero sin limitación, metalil sulfonato de sodio (SMAS), 2-acrilamida-2-metilpropano sulfonato de sodio (SAMPS), estireno sulfonato de sodio (SSS), y alil sulfonato de sodio (SAS). Los ejemplos de monómero de vinilo que contiene un grupo carboxílico incluyen, pero sin limitación, ácido metacrílico, ácido acrílico, y ácido itacónico. El monómero de vinilo hidrófilo puede mejorar la hidrofilia de la primera composición y la capacidad de coloración del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo formado de esta manera. Más específicamente, el grupo sulfónico del monómero de vinilo que contiene un grupo sulfónico puede mejorar la hidrofilia de la primera composición y la capacidad de coloración del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo. Las fibras fabricadas a partir de la fibra de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo pueden tener una estructura relativamente densa, evitando de esta forma que se produzca la desvitrificación. Sin embargo, cuando la cantidad de monómero de vinilo que contiene un grupo sulfónico en la primera composición es excesiva, las fibras pueden presentar el problema de la desvitrificación.

Preferentemente, el disolvente polar incluye un disolvente orgánico seleccionado entre dimetilformamida, dimetil acetamida, dimetil sulfóxido, y sus combinaciones. Más preferentemente, el disolvente polar es una mezcla del disolvente orgánico y agua, y la cantidad de agua es inferior al 0,5 % en peso basado en el peso total del disolvente polar.

El iniciador se puede seleccionar entre azocompuestos, tal como azobisisobutironitrilo (AIBN), y azo-bis dimetil valerionitrilo (AVN), y peroxicompuestos, tal como peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo), peroxipivalato de t-butilo, y peróxido de lauroilo.

Basándose en el peso total del cloruro de vinilideno, del monómero de vinilo y del acrilonitrilo de la primera

ES 2 572 553 T3

composición, el cloruro de vinilideno de la primera composición está en una cantidad comprendida entre 10 y 40 % en peso y el monómero de vinilo hidrófilo está en una cantidad comprendida entre 5 y 50 % en peso.

5 Preferentemente, la relación en peso entre el cloruro de vinilideno y el acrilonitrilo de la primera composición está comprendida entre 2:1 y 3.5:1.

10 Más preferentemente, basándose en el peso total del cloruro de vinilideno, del monómero de vinilo y del acrilonitrilo de la primera composición, el cloruro de vinilideno de la primera composición está en una cantidad comprendida entre 20 y 30 % en peso, y el monómero de vinilo hidrófilo está en una cantidad comprendida entre 5 y 15 % en peso.

Preferentemente, la primera composición comprende además un auxiliar de coloración.

15 Preferentemente, la primera composición comprende además un inhibidor del amarilleamiento para suprimir el amarilleamiento del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo, y/o un inhibidor de la recombinación para controlar la velocidad de la reacción de prepolimerización y el peso molecular del primer prepolímero. El inhibidor del amarilleamiento se selecciona entre ácido málico y su sal. El inhibidor de la recombinación se selecciona entre hidroquinona (HQ), 4-metoxifenol (MEHQ), isopropanol, y mercaptano.

20 Preferentemente, la prepolimerización de la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 20 y 70 °C y un valor de pH comprendido entre 5 y 13.

25 El primer prepolímero tiene un peso molecular promedio en peso comprendido preferentemente entre 30.000 y 40.000, más preferentemente, de 35.000 a 40.000.

El monómero de vinilo que contiene halógeno de la segunda composición incluye cloruro de vinilideno.

30 Basándose en el peso total del cloruro de vinilideno y del acrilonitrilo de la segunda composición, el cloruro de vinilideno de la segunda composición está en una cantidad comprendida entre 40 y 60 % en peso.

Preferentemente, basándose en el peso total del cloruro de vinilideno y del acrilonitrilo de la segunda composición, el cloruro de vinilideno de la segunda composición está en una cantidad comprendida entre 45 % en peso y 55 % en peso.

35 Preferentemente, la segunda composición está prácticamente exenta del monómero de vinilo hidrófilo.

Preferentemente, la prepolimerización de la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 20 y 70 °C y un valor de pH comprendido entre 5 y 13.

40 Preferentemente, el segundo prepolímero tiene un peso molecular promedio en peso comprendido entre 30.000 y 40.000.

45 El copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo tiene un peso molecular promedio en peso comprendido entre 50.000 y 80.000, y contiene de 30 a 46 % en peso de unidades monoméricas de cloruro de vinilideno, de 1 a 5 % en peso de unidades monoméricas de vinilo hidrófilo, y de 49 a 69 % en peso de unidades monoméricas de acrilonitrilo basado en el peso total de unidades monoméricas de cloruro de vinilideno, las unidades monoméricas de vinilo hidrófilo y las unidades monoméricas de acrilonitrilo del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo.

50 Preferentemente, la relación en peso entre la primera solución de prepolímero y la segunda solución de prepolímero en la etapa (c) está comprendida entre 0,1:1 y 10:1.

55 Preferentemente, el copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo contiene de 38 a 42 % en peso de las unidades monoméricas de cloruro de vinilideno, de 2,5 a 5 % en peso de las unidades monoméricas de vinilo hidrófilo, y de 55,5 a 59,5 % en peso de las unidades monoméricas de acrilonitrilo basado en el peso total de las unidades monoméricas de cloruro de vinilideno, las unidades monoméricas de vinilo hidrófilo y las unidades monoméricas de acrilonitrilo del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo.

60 La cantidad del cloruro de vinilideno de la primera composición es, preferentemente, mucho menor que el de la segunda composición, de tal forma que la primera composición tiene una propiedad de menos retardo de llama y la segunda composición tiene una propiedad de mayor retardo de llama. Se ha descubierto inesperadamente que formulando la primera y la segunda composición para formar el primero y el segundo prepolímero de acuerdo con el método de la presente invención, y a continuación mezclando y polimerizando el primero y el segundo prepolímero, se puede conseguir fácilmente un mayor grado de copolimerización para formar el copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo, y se pueden mejorar alguno de los inconvenientes anteriormente mencionados asociados con la técnica anterior.

65

El copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo de la presente invención es útil en la producción de un material fibroso ignífugo. Preferentemente, el copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo tiene un índice límite de oxígeno mayor del 27 %.

- 5 Preferentemente, el material fibroso ignífugo contiene además una fibra auxiliar seleccionada entre el grupo que consiste de una fibra natural, una fibra sintética, y la combinación de las mismas. Un ejemplo de la fibra natural es algodón. Los ejemplos de la fibra sintética incluyen fibras acrílicas, fibra de poliéster, y la combinación de las mismas.
- 10 Preferentemente, el material fibroso ignífugo contiene además un retardante de la llama seleccionado entre el grupo que consiste de Sb_2O_5 , Sb_2O_3 , $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, y sus combinaciones.

15 El método de la segunda realización preferida de la presente invención para preparar un copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo incluye las etapas de: (a) polimerizar una primera composición para obtener una primera solución de copolímero que incluye un primer copolímero; (b) polimerizar una segunda composición para obtener una segunda solución de copolímero que incluye un segundo prepolímero; (c) mezclar la primera y la segunda solución de prepolímero para obtener una solución de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo que contiene una mezcla de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo; y (d) eliminar una parte de disolvente polar de la solución de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo después de la etapa (c), de tal forma que la mezcla de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo esté en una cantidad comprendida entre 20 y 35 % en peso basado en el peso total de la solución de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo, facilitando de este modo el hilado en húmedo de la solución concentrada de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo para formar una fibra de copolímero basado en acrilonitrilo que tenga excelente capacidad de retraso y resistencia a la llama. La primera y la segunda composición de la segunda realización preferida son análogas a las de la primera realización preferida, respectivamente. El primer copolímero tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso comprendido entre 70.0000 y 80.000. El segundo copolímero tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso comprendido entre 50.000 y 60.000. La mezcla de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo tiene preferentemente un peso molecular promedio en viscosidad comprendido entre 50.000 y 80.000.

20 Mediante la formulación de la primera y la segunda composición de acuerdo con el método de la presente invención se puede conseguir un alto grado de polimerización para conformar el primer copolímero que, a su vez, facilita la formación de un elevado peso molecular promedio en peso de la mezcla de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo por el mezclado con el segundo copolímero, superando de esta forma los inconvenientes anteriormente mencionados relacionados con la técnica anterior.

25 Los méritos del método para preparar el copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo y la mezcla de copolímero de la presente invención resultarán evidentes con referencia a los siguientes Ejemplos y Ejemplos comparativos. El método de la presente invención no deberá restringirse a los siguientes Ejemplos.

40 Ejemplos

Ejemplo 1 (EJ1)

45 Preparación de la primera solución de prepolímero

En la preparación de la primera solución de prepolímero del Ejemplo 1, acrilonitrilo (AN), cloruro de vinilideno(VDC) que sirve como el monómero de vinilo que contiene halógeno, metaalil sulfonato de sodio (SMAS) que sirve como el monómero de vinilo hidrófilo, y azo-bis dimetil valerionitrilo (AVN) que sirve como el iniciador, se disolvieron en dimetil formamida para formar la primera composición. La primera composición contenía 460 ppm de AVN. La relación en peso de AN:VDC:SMAS fue 65:20:15, y el peso total de AN, VDC, y SMAS fue un 35 % en peso basado en el peso total de la primera composición.

50 La primera composición se prepolimerizó bajo pH 7,5 y 45 °C durante 17 horas para obtener una primera solución de prepolímero que contiene un primer prepolímero que tiene un peso molecular promedio en peso comprendido entre 35.000 y 40.000.

Preparación de la segunda solución de prepolímero

60 En la preparación de la segunda solución de prepolímero del Ejemplo 1, AN, VDC, y AVN se disolvieron en dimetil formamida para formar la segunda composición. La segunda composición contenía 800 ppm de AVN. La relación en peso de AN:VDC fue 55:45, y el peso total de AN y VDC fue un 50 % en peso basado en el peso total de la segunda composición.

65 La segunda composición se prepolimerizó bajo pH 7,5 y 53 °C durante 16 horas para obtener una segunda solución de prepolímero que incluye un segundo prepolímero que tiene un peso molecular promedio en peso comprendida

entre 35.000 y 40.000.

Preparación del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo

5 La primera y la segunda solución de prepolímero se mezclaron en una relación en peso de 1:3 para formar una mezcla. Se añadieron a la mezcla 800 ppm de AVN. La mezcla se polimerizó a 50 °C durante 10 horas para obtener una solución de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo que incluye un copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo. El copolímero basado en acrilonitrilo modificado contenía un 56,4 % en peso de unidades monoméricas de AN, 39,9 % en peso de unidades monoméricas de VDC, y 3,5 % en peso de unidades monoméricas de SMAS, y tuvo un peso molecular promedio en peso de 61.000.

Formación de la fibra del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo

15 La solución de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo se alimentó a un evaporador de película para eliminar una parte del disolvente polar, de tal forma que la solución concentrada de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo tuvo un contenido en sólidos del 26 % en peso (contenido en sólidos = el contenido de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo) basado en el peso total de una solución de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo.

20 La solución concentrada de solución de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo se usó como solución de materia hilable para hilado en húmedo, donde la solución de materia hilable se extruye, seguida de estiramiento hasta triplicar su tamaño original, se lavó con agua, se secó, y se estiró otra vez hasta duplicar el último tamaño bajo 100 °C para obtener una fibra de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo.

25 La primera y la segunda composición y el peso molecular promedio en peso del copolímero basado en acrilonitrilo modificado del Ejemplo 1 se relacionan en la Tabla 1.

Ejemplos 2 y 3 (EJ2 y EJ3)

30 Los procedimientos y las condiciones para preparar las fibras del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo de los Ejemplos 2 y 3 fueron similares a los del Ejemplo 1, salvo por la primera composición y el tiempo de prepolimerización de la primera composición.

35 Los monómeros de vinilo hidrófilos de la primera composición de los Ejemplos 2 y 3 fueron 2-acrilamida-2-metilpropano sulfonato de sodio (SAMPS) y estireno sulfonato de sodio (SSS), respectivamente. El tiempo de prepolimerización de la primera composición de los Ejemplos 2 y 3 fue de 15 horas.

40 La primera y la segunda composición y el peso molecular promedio en peso del copolímero basado en acrilonitrilo modificado de los Ejemplos 2 y 3 se relacionan en la Tabla 1.

Ejemplo 4 (EJ4)

45 Los procedimientos y condiciones para preparar la fibra del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo del Ejemplo 4 fueron similares a los del Ejemplo 1, salvo que el monómero de vinilo hidrófilo de la primera composición fue SAMPS y la relación en peso de AN:VDC: SAMPS de la primera composición fue 58:27:15, y en que el tiempo de prepolimerización de la primera composición fue de 10 horas y el tiempo de prepolimerización de la segunda composición fue de 10 horas. El copolímero basado en acrilonitrilo modificado del Ejemplo 4 contenía un 55,5 % en peso de unidades monoméricas de AN, 41,5 % en peso de unidades monoméricas de VDC, y 3,0 % en peso de unidades monoméricas de SAMPS, tuvo un peso molecular promedio en peso de 62.000, y un contenido en sólidos del 28 % en peso basado en el peso total de la solución de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo.

55 La primera y la segunda composición y el peso molecular promedio en peso del copolímero basado en acrilonitrilo modificado del Ejemplo 4 se relacionan en la Tabla 1.

Ejemplo 5 (EJ5)

60 Los procedimientos y las condiciones para preparar las fibras del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo del Ejemplo 5 fueron similares a los del Ejemplo 4, salvo por la primera composición y el tiempo de prepolimerización de la primera composición.

65 La relación en peso de AN:VDC:SAMPS de la primera composición fue 70:20:10. El tiempo de prepolimerización de la primera composición fue de 15 horas. El copolímero basado en acrilonitrilo modificado del Ejemplo 5 contenía un 57,2 % en peso de unidades monoméricas de AN, 40,0 % en peso de unidades monoméricas de VDC y 2,8 % en peso de unidades monoméricas de SAMPS, y tuvo un peso molecular promedio en peso de 61.000.

La primera y la segunda composición y el peso molecular promedio en peso del copolímero basado en acrilonitrilo modificado del Ejemplo 5 se relacionan en la Tabla 1.

Ejemplo 6 (EJ6)

5

Preparación de la primera solución de copolímero

En la preparación de la primera solución de copolímero del Ejemplo 6, AN, VDC, SAMPS, y AVN se disolvieron en dimetil formamida para formar la primera composición. La primera composición contenía 600 ppm de AVN. La relación en peso de AN: VDC: SAMPS fue 65: 27: 8, y el peso total de AN, VDC, y SMAS fue 40 % en peso basado en el peso total de la primera composición.

10

15

La primera composición se polimerizó bajo pH 7,5 y 53 °C durante 14 horas para obtener una primera solución de copolímero que incluye un primer copolímero que tiene un peso molecular promedio en peso comprendido entre 70.000 y 80.000.

Preparación de la segunda solución de copolímero

En la preparación de la segunda solución de copolímero del Ejemplo 6, AN, VDC, y AVN se disolvieron en dimetil formamida para formar la segunda composición. La segunda composición contenía 800 ppm de AVN. La relación en peso de AN:VDC fue 55:45, y el peso total de AN y VDC fue un 50 % en peso basado en el peso total de la segunda composición.

20

25

La segunda composición se polimerizó bajo pH 7,5 y 53 °C durante 16 horas para obtener una segunda solución de copolímero que incluye un primer copolímero que tiene un peso molecular promedio en peso comprendido entre 50.000 y 60.000.

Preparación de la mezcla de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo

La primera y la segunda solución de copolímero se mezclaron en una relación en peso 1:3 para obtener una solución de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo que incluye una mezcla de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo. La mezcla de copolímero basado en acrilonitrilo modificado contenía un 56,3 % en peso de unidades monoméricas de AN, 40,7 % en peso de unidades monoméricas de VDC, y 3,0 % en peso de unidades monoméricas de SAMPS, y tuvo un peso molecular promedio en viscosidad "Pm" de 58.000, que se calcula de acuerdo con la relación de Mark-Houwink:

35

$$[\eta] = K [M_w]^a$$

donde K y a son parámetros dependientes del polímero y el disolvente utilizado para disolver el polímero y donde η es la viscosidad intrínseca.

40

Formación de la fibra del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo

Los procedimientos y condiciones del hilado en húmedo de la solución de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo del Ejemplo 6 fueron similares a los del Ejemplo 1 excepto que el contenido en sólidos del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo fue del 28 % en peso basado en el peso total de solución de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo.

45

La primera y la segunda composición y el peso molecular promedio en peso o en la viscosidad de la mezcla de copolímero basado en acrilonitrilo modificado del Ejemplo 6 se relacionan en la Tabla 1.

50

Ejemplos 7 y 8 (EJ7 y EJ8)

Los procedimientos y condiciones para preparar las fibras de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo de los Ejemplos 7 y 8 fueron similares a los del Ejemplo 6 excepto para la primera composición.

55

La relación en peso de AN:VDC:SAMPS de la primera composición del Ejemplo 7 fue 58:27:15. La mezcla de copolímero basado en acrilonitrilo modificado del Ejemplo 7 contenía un 56,2 % en peso de unidades monoméricas de AN, 40,1 % en peso de unidades monoméricas de VDC, y 3,7 % en peso de unidades monoméricas de SAMPS, y tuvo un peso molecular promedio en viscosidad de 59.000.

60

La relación en peso de AN:VDC:SAMPS de la primera composición del Ejemplo 8 fue 63:25:12. La mezcla de copolímero basado en acrilonitrilo modificado del Ejemplo 8 contenía un 55,6 % en peso de unidades monoméricas de AN, 40,1 % en peso de unidades monoméricas de VDC, y 4,3 % en peso de unidades monoméricas de SAMPS, y tuvo un peso molecular promedio en viscosidad de 61.000.

65

La primera y la segunda composición y el peso molecular promedio en peso o en viscosidad del copolímero basado en acrilonitrilo modificado de los Ejemplos 7 y 8 se relacionan en la Tabla 1.

Ejemplos 9 y 10 (EJ9 y EJ10)

5 Los procedimientos y las condiciones para preparar las fibras del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo de los Ejemplos 9 y 10 fueron similares a los del Ejemplo 6, salvo por la primera composición y las relaciones en peso de la primera y la segunda soluciones de copolímero.

10 La relación en peso de AN:VDC:SAMPS de la primera composición de cada uno de los Ejemplos 9 y 10 fue 65:25:10. Las relaciones en peso de la primera y la segunda solución de copolímero de los ejemplos 9 y 10 fueron 1:2,5 y 1:2, respectivamente.

15 La mezcla de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo del Ejemplo 9 contenía un 56,1 % en peso de unidades monoméricas de AN, 39,5 % en peso de unidades monoméricas de VDC, y 4,4 % en peso de unidades monoméricas de SAMPS, y tuvo un peso molecular promedio en viscosidad de 58.000. La mezcla de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo del Ejemplo 10 contenía un 56,8 % en peso de unidades monoméricas de AN, 38,4 % en peso de unidades monoméricas de VDC, y 4,8 % en peso de unidades monoméricas de SAMPS, y tuvo un peso molecular promedio en viscosidad de 58.000.

20 Las composiciones y el peso molecular promedio en peso o en la viscosidad de las mezclas de copolímero basado en acrilonitrilo modificado de los Ejemplos 9 y 10 se relacionan en la Tabla 1.

Ejemplos comparativos 1 y 2 (CE1 y CE2)

25 Los procedimientos y condiciones para preparar las fibras del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo del Ejemplo comparativo 1 fueron similares a los del Ejemplo 2 salvo que el tiempo de prepolimerización de la primera composición fue de 10 horas, y la relación en peso de AN:VDC de la segunda composición fue 40:60. El copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo del Ejemplo comparativo 1 contenía un 44,7 % en peso de unidades monoméricas de AN, 51,2 % en peso de unidades monoméricas de VDC, y 4,1 % en peso de unidades monoméricas de SAMPS, y tuvo un peso molecular promedio en peso de 58.000.

30 Los procedimientos y condiciones para preparar las fibras de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo del Ejemplo comparativo 2 fueron similares a los del Ejemplo comparativo 1 salvo que la relación en peso de AN:VDC de la segunda composición fue 30:70. El copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo del Ejemplo comparativo 2 contenía un 36,8 % en peso de unidades monoméricas de AN, 59,1 % en peso de unidades monoméricas de VDC, y 4,1 % en peso de unidades monoméricas de SAMPS, y tuvo un peso molecular promedio en peso de 57.000.

35 Las composiciones y los pesos moleculares promedio en peso de los copolímeros basados en acrilonitrilo modificado de los Ejemplos comparativos 1 y 2 se relacionan en la Tabla 1.

Ejemplo comparativos 3 a 5 (CE3 a CE5)

45 Los procedimientos y las condiciones para preparar las fibras del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo de los Ejemplos comparativos 3 a 5 fueron similares a los del Ejemplo 6, salvo por la relación en peso de la primera y segunda composición.

50 La relación en peso de AN: VDC:SAMPS de la primera composición del Ejemplo comparativo 3 fue 60:20:20. La mezcla de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo del Ejemplo comparativo 2 contenía un 56,2 % en peso de unidades monoméricas de AN, 38,2 % en peso de unidades monoméricas de VDC, y 5,6 % en peso de unidades monoméricas de SAMPS, y un peso molecular promedio en viscosidad de 61.000.

55 La relación en peso de AN:VDC:SAMPS de la primera composición del Ejemplo comparativo 4 fue 80:10:10. La relación en peso de AN:VDC de la segunda composición del Ejemplo comparativo 4 fue 50:50. La mezcla de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo del Ejemplo comparativo 4 contenía un 55,4 % en peso de unidades monoméricas de AN, 41,0 % en peso de unidades monoméricas de VDC, y 3,6 % en peso de unidades monoméricas de SAMPS, y tuvo una peso molecular promedio en viscosidad de 60.000.

60 La relación en peso de AN:VDC:SAMPS de la primera composición del Ejemplo comparativo 5 fue 90:0:10. La relación en peso de AN:VDC de la segunda composición del Ejemplo comparativo 5 fue 50:50. La mezcla de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo del Ejemplo comparativo 5 contenía un 57,5 % en peso de unidades monoméricas de AN, 38,8 % en peso de unidades monoméricas de VDC, y 3,7 % en peso de unidades monoméricas de SAMPS, y tuvo una peso molecular promedio en viscosidad de 60.000.

65 Cada una de las soluciones de masa hilable de los Ejemplos comparativos 3, 4, y 5 se estiraron hasta cinco veces

su dimensión original tras la extrusión.

La primera y la segunda composición y los pesos moleculares promedio en viscosidad de las mezclas del copolímero basado en acrilonitrilo modificado de los Ejemplos comparativos 3 a 5 se relacionan en la Tabla 1.

5

Tabla 1

	1ª composición	2ª composición	copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo		
	AN/VDC/SAMPS (%)	AN/VDC	Relación en peso de la 1ª y 2ª composición n de copolímero	Pm o Mv	AN/VDC/SAMPS (%)
EJ1	65 / 20 / 15 (SMAS)	55 / 45	1:3	61000	56,4 / 39,9 / 3,5 (SMAS)
EJ2	65 / 20 / 15	55 / 45	1:3	65000	56,1 / 40,1 / 3,8
EJ3	65 / 20 / 15 (SSS)	55 / 45	1:3	66000	55,5 / 41,2 / 3,1 (SSS)
EJ4	58 / 27 / 15	55 / 45	1:3	62000	55,5 / 41,5 / 3,0
EJ5	70 / 210 / 10	55 / 45	1:3	61000	57,2 / 40,0 / 2,8
EJ6	65 / 27 / 8	55 / 45	1:3	58000	56,3 / 40,7 / 3,0
EJ7	65 / 20 / 15	55 / 45	1:3	59000	56,2 / 40,7 / 3,7
EJ8	63 / 25 / 12	55 / 45	1:3	61000	55,6 / 40,1 / 4,3
EJ9	65 / 20 / 15	55 / 45	1:2,5	58000	56,1 / 39,5 / 4,4
EJ10	65 / 20 / 15	55 / 45	1:2	58000	56,8 / 38,4 / 4,8
EC1	65 / 20 / 15	40 / 60	1:3	58000	44,7 / 51,2 / 4,1
EC2	65 / 20 / 15	30 / 70	1:3	57000	36,8 / 59,1 / 4,1
EC3	60 / 20 / 20	55 / 45	1:3	61000	56,2 / 38,2 / 5,6
EC4	80 / 10 / 10	50 / 50	1:3	60000	55,4 / 41,0 / 3,6
EC5	90 / 0 / 10	50 /	1:3	60000	57,5 / 38,8 / 3,7

10 Se midieron las propiedades físicas de las fibras de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo de los ejemplos anteriormente citados y los ejemplos comparativos. Los resultados medidos se relacionan en la Tabla 2.

Medida del índice límite de oxígeno (ILO)

15 El índice límite de oxígeno es una medida de la inflamabilidad del material. El ILO de cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos anteriormente mencionados se midió de la siguiente forma.

20 0,35 g del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo se enrolló en una cadena para su uso como muestra. La muestra se introdujo en una cámara de combustión (ON-2M' Suga Test Instruments Co. Ltd.), y se incendió en presencia de una mezcla gaseosa de oxígeno y nitrógeno en la cámara de combustión. La concentración del oxígeno en la cámara de combustión se midió y se registró cuando se extinguió la llama de la muestra. La ILO se calculó con la siguiente ecuación:

$$\text{ILO (\%)} = \frac{\text{concentración de } O_2 \text{ al extinguirse la llama}}{\text{(concentración inicial de } N_2 \text{ + concentración inicial de } O_2 \text{)}}$$

25

Medición de la resistencia a la tensión y la elongación

30 La resistencia a la tensión y la elongación de la fibra de copolímero basado en acrilonitrilo modificado (una sola fibra que tiene una longitud de 20 mm) de cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos anteriormente mencionados usando un dispositivo medidor de la resistencia a la elongación (TEJCHNO FAVIMAT+).

Medida de la capacidad de coloración a saturación

35 0,6 g de verde malaquita se mezclaron con 0,5 ml de ácido acético glacial. La mezcla se diluyó con agua hasta un litro para obtener una solución primaria de colorante que tiene una concentración de verde malaquita de 0,6 (g colorante/l). 150 g de la solución de colorante primario se añadieron a un matraz. Una muestra de 3 g se introdujo en la solución de colorante primario (es decir, el peso de verde malaquita en la fibra (OWF, *on weight of fiber*) fue del 3 % OWF, (que se calculó mediante la siguiente ecuación: $\text{OWF \%} = (0,6/1000) * 150 / 3 * 100$) en el matraz para coloración a 96 °C durante 2 horas, seguido por calentamiento a 100 °C durante 20 minutos. A continuación, la

disolución de colorante primario se enfrió.

La solución de colorante primario utilizada (tras la coloración) y la solución de colorante primario inicial (antes de la coloración) se diluyeron, y se midió su absorbancia a una longitud de onda para una longitud de onda de 610 nm con un espectrofotómetro (Hitachi U-3010).

La capacidad de coloración a saturación se calculó con la siguiente ecuación:

$$\text{Valor de saturación (R)} = [(B - A) / B] * 3 \text{ OWF } \%,$$

donde A es la absorbancia de la solución de colorante primario usada, y B es la absorbancia de la solución de colorante primario inicial.

Medida de la blancura

La blancura de una muestra de fibra del copolímero basado en acrilonitrilo modificado (la muestra tiene un peso de 1,2 g) se sometió a ensayo usando un colorímetro (Tokyo Denshoku TC180.0-MK II).

Medida de la capacidad de hilado

La capacidad de hilado de la fibra de copolímero basado en acrilonitrilo modificado se analizó estirando la misma hasta una longitud predeterminada, seguido por observación de cualquier orificio producido en la misma usando un microscopio óptico (Nikon MM-40) y por medida de la resistencia a la tensión y la elongación de la misma. La capacidad de hilado se clasificó en 5 clases dependiendo del número de factores que se cumplan. Los factores se configuran de tal manera que se requiere que la elongación sea superior al 32 %, se requiere que la resistencia a la tensión sea superior a 3,2 g/d, y el número de orificio(s) sea cero. Las clases de capacidad de hilado son las siguientes.

Clase 1: ninguno de los factores se cumple, y la fibra no se puede hilar. La capacidad de hilado fue muy baja.

Clase 2: al menos dos de los factores no se cumplen. La capacidad de hilado fue baja.

Clase 3: solo uno de los factores no se cumple. La capacidad de hilado fue normal.

Clase 4: solo uno de los factores no se cumple por poco. La capacidad de hilado fue buena.

Clase 5: se cumplen todos los factores. La capacidad de hilado fue muy buen.

Ensayo de la sensación táctil

La sensación táctil se clasifica en 5 clases, que son las siguientes.

Clase 1: La fibra es relativamente áspera. La sensación táctil fue muy mala.

Clase 2: La fibra es algo áspera. La sensación táctil fue mala.

Clase 3: La sensación táctil fue normal.

Clase 4: La fibra es suave y lisa. La sensación táctil fue buena.

Clase 5: La fibra es suave y lisa. La sensación táctil fue excelente.

Tabla 2

	copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo						
	ILO (%)	Elongación (%)	Resistencia (d/denier)	Fijación del color a saturación	Blancura	Capacidad de hilado	Impresión táctil
EJ1	28	35	3,2	1,8	65	3	4
EJ2	28	37	3,5	2,2	64	5	5
EJ3	28,5	38	3,4	1,7	64	4	4
EJ4	28,5	32	3,1	1,5	62	5	4
EJ5	28	31	2,9	1,5	62	4	5
EJ6	28	34	3,1	1,4	64	4	4
EJ7	28	31	3,2	1,8	64	4	4
EJ8	28	30	3	2,2	64	4	4
EJ9	28	31	3,2	2,1	64	4	4
EJ10	27,5	30	3	2,4	65	4	4
EC1	29	30	3,2	-	62	3	2

copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo							
	ILO (%)	Elongación (%)	Resistencia (d/denier)	Fijación del color a saturación	Blancura	Capacidad de hilado	Impresión fácil
EC2	30	31	3,1	-	61	3	1
EC3	28	22	2,4	-	56	2	2
EC4	28	24	2,6	-	55	2	2
EC5	27	20	2,1	-	56	2	2

Ejemplos 11 a 14 (EJ11 a EJ14)

5 Los procedimientos y las condiciones para preparar las fibras del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo de los Ejemplos 11 a 14 fueron similares a los del Ejemplo 4 salvo por las composiciones de las soluciones de masa hilable.

10 Antes del hilado, cada una de la solución de masa hilable de los Ejemplos 11 a 14 contenía además un 10 % en peso de Sb_2O_5 que sirve como retardante de la llama basado en el peso total de la solución de masa hilable.

La fibra de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo de cada uno de los Ejemplos 12 a 14 se mezcló con algodón para obtener un material fibroso ignífugo. El contenido en algodón del material fibroso ignífugos de los Ejemplos 11 a 14 fueron un 30 % en peso, 50 % en peso y 70 % en peso, respectivamente.

15 Las composiciones de las soluciones de masa hilable y los índices límite de oxígeno de los materiales fibrosos retardantes de llama de los Ejemplos 11 a 14 se relacionan en la Tabla 3. <Ejemplos 15 y 16 (EJ15 y EJ16)>

20 Los procedimientos y las condiciones para preparar las fibras del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo de los Ejemplos 15 y 16 fueron similares a los del Ejemplo 4 salvo por la composición de la solución de la masa hilable.

Antes del hilado, las soluciones de masa hilable de los Ejemplos 15 y 16 contenían adicionalmente un 5 % en peso y 8 % en peso de Sb_2O_5 basado en el peso total de la solución de masa hilable, respectivamente.

25 Las composiciones de las soluciones de la masa hilable y los índices límite de oxígeno de las fibras del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo de los Ejemplos 15 a 16 se relacionan en la Tabla 3.

Tabla 3

	Contenido de Sb_2O_5 (% en peso)	Contenido de algodón (% en peso)	ILO
EJ11	10	0	34
EJ12	10	30	34,5
EJ13	10	50	33,5
EJ14	10	70	31,0
EJ15	5	0	32,0
EJ16	8	0	33,0

30 **Ejemplos 17 a 19 (EJ17 a EJ19)**

Los procedimientos y las condiciones para preparar las fibras del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo de los Ejemplos 17 to 19 fueron similares a los del Ejemplo 2 salvo por las composiciones de la solución de la masa hilable.

35 La solución de la masa hilable del Ejemplo 17 contenía además un 8 % en peso de Sb_2O_5 y un 3 % en peso de $Al(OH)_3$ basado en el peso total de la solución de masa hilable.

40 La solución de la masa hilable del Ejemplo 18 contenía además un 8 % en peso de Sb_2O_5 y un 3 % en peso de $Al(OH)_3$ basado en el peso total de la solución de masa hilable.

La solución de la masa hilable del Ejemplo 19 contenía además un 10 % en peso de Sb_2O_5 y un 3 % en peso de $Al(OH)_3$ basado en el peso total de la solución de masa hilable.

45 Las fibras del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo de los Ejemplos 17 y 19 se mezclaron con un 50 % en peso y 70 % en peso de algodón, respectivamente, de forma que se obtiene el material fibroso ignífugo.

Las composiciones de las soluciones de masa hilable y los índices límite de oxígeno de los materiales fibrosos retardantes de llama de los Ejemplos 17 a 19 se relacionan en la Tabla 4.

Tabla 4

5

	Contenido de Sb ₂ O ₅ (% en peso)	Contenido de Al(OH) ₃ (% en peso)	ILO		
			0 % en peso de algodón	50 % en peso de algodón	70 % en peso de algodón
EJ17	8	3	33,5	33	29
EJ18	8	6	34,5	33	30,5
EJ19	10	3	34,5	34	31

En conclusión, al formular la primera y la segunda composición para formar el primer y el segundo prepolímero o el primer y el segundo copolímero, respectivamente, y a continuación polimerizar el primer y el segundo prepolímero o combinar el primer y el segundo copolímero de acuerdo con el método de la presente invención, se pueden mejorar algunos de los inconvenientes anteriormente mencionados asociados con la técnica anterior.

10

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo, que comprende:

- 5 (a) prepolimerizar una primera composición para obtener una primera solución de prepolímero que incluye un primer prepolímero;
 (b) prepolimerizar una segunda composición para obtener una segunda solución de prepolímero que incluye un segundo prepolímero;
 y
 10 (c) mezclar la primera y la segunda solución de prepolímero y someter la mezcla del primer y el segundo prepolímero a una polimerización para obtener una solución de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo que contiene un copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo;

estando el método **caracterizado por que**:

- 15 la primera composición incluye acrilonitrilo, un monómero de vinilo que contiene halógeno, al menos un monómero de vinilo hidrófilo, un disolvente polar, y un iniciador de la reacción, el monómero de vinilo que contiene halógeno incluye cloruro de vinilideno;
 basándose en el peso total del cloruro de vinilideno, del monómero de vinilo y del acrilonitrilo de la primera
 20 composición, el cloruro de vinilideno de la primera composición está en una cantidad comprendida entre 10 y 40 % en peso y el monómero de vinilo hidrófilo está en una cantidad comprendida entre 5 y 50 % en peso;
 el primer prepolímero tiene un peso molecular promedio en peso comprendido entre 30.000 y 40.000;
 la segunda composición incluye acrilonitrilo, un monómero de vinilo que contiene halógeno, el disolvente polar, y
 25 el iniciador de la reacción, el monómero de vinilo que contiene halógeno de la segunda composición incluye cloruro de vinilideno; basándose en el peso total del cloruro de vinilideno y del acrilonitrilo de la segunda composición, el cloruro de vinilideno de la segunda composición está en una cantidad comprendida entre 40 y 60 % en peso; y
 el copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo tiene un peso molecular promedio en peso comprendido
 30 entre 50.000 y 80.000, y contiene de 30 a 46 % en peso de unidades monoméricas de cloruro de vinilideno, de 1 a 5 % en peso de unidades monoméricas de vinilo hidrófilo, y de 49 a 69 % en peso de unidades monoméricas de acrilonitrilo basado en el peso total de unidades monoméricas de cloruro de vinilideno, las unidades monoméricas de vinilo hidrófilo y las unidades monoméricas de acrilonitrilo del copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo.

35 2. El método de la reivindicación 1, **caracterizado por que** la prepolimerización de las etapas (a) y (b) se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de 20 a 70 °C.

3. El método de reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado por que** la relación en peso entre la primera solución de prepolímero y la segunda solución de prepolímero en la etapa (c) está comprendida entre 0,1:1 a 10:1.

40 4. El método de cualquier reivindicación anterior, **caracterizado por que**: (i) el monómero de vinilo hidrófilo se selecciona entre un monómero de vinilo que contiene un grupo sulfónico y un monómero de vinilo que contiene un grupo carboxílico, y/o (ii) la primera composición incluye además un inhibidor del amarilleamiento.

45 5. El método de cualquier reivindicación anterior, adicionalmente **caracterizado por**:

- (d) eliminar una parte del disolvente polar de la solución de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo después de la etapa (c), de tal forma que el copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo esté en una cantidad comprendida entre 20 y 35 % en peso basado en el peso total de la solución de copolímero
 50 basado en acrilonitrilo modificado ignífugo.

6. El método de cualquier reivindicación anterior, **caracterizado por que** la relación en peso entre el cloruro de vinilideno y el acrilonitrilo de la primera composición está comprendida entre 2:1 y 3.5:1, y el segundo prepolímero tiene un peso molecular promedio en peso comprendido entre 30.000 y 40.000.

55 7. El método de cualquier reivindicación anterior, **caracterizado por que**:

- basándose en el peso total del cloruro de vinilideno, del monómero de vinilo y del acrilonitrilo de la primera
 60 composición, el cloruro de vinilideno de la primera composición está en una cantidad comprendida entre 20 y 30 % en peso, el monómero de vinilo hidrófilo está en una cantidad comprendida entre 5 y 15 % en peso, y la relación en peso entre el cloruro de vinilideno y el acrilonitrilo de la primera composición está comprendida entre 2:1 y 3.5:1;
 basándose en el peso total del cloruro de vinilideno y del acrilonitrilo de la segunda composición, el cloruro de
 65 vinilideno de la segunda composición está en una cantidad comprendida entre 45 % en peso y 55 % en peso; y
 el copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo contiene de 38 a 42 % en peso de las unidades monoméricas de cloruro de vinilideno, de 2,5 a 5 % en peso de las unidades monoméricas de vinilo hidrófilo, y de

55,5 a 59,5 % en peso de las unidades monoméricas de acrilonitrilo basado en el peso total de las unidades monoméricas de cloruro de vinilideno, las unidades monoméricas de vinilo hidrófilo y las unidades monoméricas de acrilonitrilo del copolímero basado en poliacrilonitrilo modificado ignífugo.

5 8. Uso de acrilonitrilo para preparar un copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo, que comprende:

(a) polimerizar una primera composición para obtener una primera solución de copolímero que incluye un primer copolímero;

10 (b) polimerizar una segunda composición para obtener una segunda solución de copolímero que incluye un segundo prepolímero; y

(c) mezclar la primera y la segunda solución de prepolímero para obtener una solución de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo que contiene una mezcla de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo;

15 estando el uso **caracterizado por que**:

la primera composición incluye acrilonitrilo, un monómero de vinilo que contiene halógeno, al menos un monómero de vinilo hidrófilo, un disolvente polar, y un iniciador de la reacción, el monómero de vinilo que contiene halógeno incluye cloruro de vinilideno;

20 basándose en el peso total del cloruro de vinilideno, del monómero de vinilo y del acrilonitrilo de la primera composición, el cloruro de vinilideno de la primera composición está en una cantidad comprendida entre 10 y 40 % en peso y el monómero de vinilo hidrófilo está en una cantidad comprendida entre 5 y 50 % en peso;

el primer copolímero tiene un peso molecular promedio en peso comprendido entre 70.000 y 80.000;

25 la segunda composición incluye acrilonitrilo, un monómero de vinilo que contiene halógeno, el disolvente polar, y el iniciador de la reacción, el monómero de vinilo que contiene halógeno de la segunda composición incluye cloruro de vinilideno;

basándose en el peso total del cloruro de vinilideno y del acrilonitrilo de la segunda composición, el cloruro de vinilideno de la segunda composición está en una cantidad comprendida entre 40 y 60 % en peso;

30 el segundo copolímero tiene un peso molecular promedio en peso comprendido entre 50.000 y 60.000; y

la mezcla de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo tiene un peso molecular promedio en viscosidad comprendido entre 50.000 y 80.000, y contiene de 30 a 46 % en peso de unidades monoméricas de cloruro de vinilideno, de 1 a 5 % en peso de unidades monoméricas de vinilo hidrófilo, y de 49 a 69 % en peso de unidades monoméricas de acrilonitrilo basado en el peso total de unidades monoméricas de cloruro de vinilideno, las unidades monoméricas de vinilo hidrófilo y las unidades monoméricas de acrilonitrilo de la mezcla de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo.

35 9. El uso de la reivindicación 8, **caracterizado por que** la polimerización de las etapas (a) y (b) se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de 20 a 70 °C.

40 10. El uso de la reivindicación 8 o la reivindicación 9, **caracterizado por que** la relación en peso entre la primera solución de copolímero y la segunda solución de copolímero en la etapa (c) está comprendida entre 0,1:1 a 10:1.

45 11. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado por que**: (i) el monómero de vinilo hidrófilo se selecciona entre un monómero de vinilo que contiene un grupo sulfónico y un monómero de vinilo que contiene un grupo carboxílico; y/o (ii) la primera composición incluye además un inhibidor del amarilleamiento.

12. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, adicionalmente **caracterizado por**:

50 (d) eliminar una parte del disolvente polar de la solución de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo después de la etapa (c), de tal forma que la mezcla de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo esté en una cantidad comprendida entre 20 y 35 % en peso basado en el peso total de la solución de copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo.

55 13. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, **caracterizado por que** la segunda composición está prácticamente exenta del monómero de vinilo hidrófilo.

60 14. Un material fibroso ignífugo **caracterizado por** una fibra de copolímero basado en acrilonitrilo que se fabrica a partir de una composición que incluye un copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo preparado de acuerdo con el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, teniendo dicho copolímero basado en acrilonitrilo modificado ignífugo un índice límite de oxígeno mayor del 27 %.

65 15. El material fibroso ignífugo de la reivindicación 14, adicionalmente **caracterizado por**: (i) una fibra auxiliar seleccionada del grupo que consiste en una fibra natural, una fibra sintética, y la combinación de las mismas, y/o (ii) un retardante de llama seleccionado del grupo que consiste de Sb_2O_5 , Sb_2O_3 , $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$ y sus combinaciones.