



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1  
Patentgesetz

# PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **123 098 B1**

4(51) **C 08 F 220/44**  
**C 08 F 2/06**

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

---

|      |                       |      |          |      |          |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | WP C 08 f / 188 536 5 | (22) | 25.09.75 | (45) | 29.10.86 |
|      |                       |      |          | (44) | 20.11.86 |

---

(71) siehe (72)

(72) Loerzer, Ulrich, Dipl.-Chem., 1830 Rathenow, Dr.-Salvador-Allende-Straße 28; Orgis, Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Ebeling, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Dunke, Martin; Aurich, Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Peters, Werner, Dipl.-Chem.; Schmidt, Burkhardt, Dipl.-Chem.; Hultsch, Christel, DD

---

(54) **Verfahren zur Herstellung spinnfähiger Lösungen von Acrylnitrilcopolymeren**

---

#### Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung spinnfähiger Lösungen von Acrylnitrilpolymeren mit ungesättigten Sulfonaten und gegebenenfalls weiteren Comonomeren durch Lösungspolymerisation in Dimethylformamid, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Reaktionsgemisch, bezogen auf seinen Gehalt an Monomeren, 0,01 bis 1 Gew.-% einer gesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Sulfonsäure zugesetzt wird.

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung trübungsfreier Spinnlösungen von Copolymeren des Acrylnitrils mit ungesättigten Sulfonaten, wie z. B. Allylsulfonaten, und gegebenenfalls weiteren Comonomeren. Diese Copolymeren werden dabei durch Lösungspolymerisation in Dimethylformamid gewonnen. Die erhaltenen Lösungen können zum Beispiel nach dem Naß- oder Trockenspinnverfahren zu Fäden oder Fasern weiterverarbeitet werden.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, spinnfähige Lösungen von Acrylnitrilcopolymeren durch Polymerisation in einem Polymerlösungsmittel, wie z. B. Dimethylformamid, und anschließendes Abdampfen des überschüssigen Lösungsmittels und der nicht umgesetzten flüchtigen Monomeren herzustellen. Hierzu werden die verschiedensten Rezepturen und Zusammensetzungen verwendet. Zur Gewährleistung einer einwandfreien Verspinnbarkeit ist es erforderlich, daß diese Spinnlösungen frei von festen Teilchen sind, insbesondere Teilchen von solcher Feinheit, die nur als Trübung sichtbar werden und die dazu führen, daß die Filtrationseinrichtungen in relativ kurzer Zeit verstopfen oder aber diese zwar passieren, dafür aber in den feinen Bohrungen der Spinn Düsen zu Verkrustungen führen und Fadenbrüche und Beeinträchtigung des Spinnprozesses bewirken. Eine Quelle für derartige Trübungen ist zum Beispiel das vielfach als Polymerisationsinitiator verwendete Persulfat. Zum Beseitigen der durch das als Zerfallsprodukt des persulfates auftretende Sulfat verursachten Trübung ist es bekannt, dem Polymerisationsansatz ein Carbonsäureanhydrid, z. B. Essigsäureanhydrid, zuzusetzen (DD-PS 31 786).

Um die Anfärbarkeit der gefertigten textilen Gebilde zu gewährleisten, werden in zunehmendem Maße ungesättigte Sulfonate als Comonomere bei der Polymerisation eingesetzt, vor allem das Natriumallylsulfonat. Diese Sulfonate besitzen in dem organischen Lösungsmittel eine relativ schlechte Löslichkeit, die für die als Verunreinigung enthaltenen oligomeren Anteile noch schlechter wird. Während des fortschreitenden Polymerisationsprozesses und des damit verbundenen Anstiegs der Polymerkonzentration im Reaktionsgemisch kommt es zu einer weiteren Verminderung der Löslichkeit dieser salzartigen Produkte. Besonders bei relativ hohen Monomerkonzentrationen im Lösungsmittel, wie sie aus Produktivitätsgründen angestrebt werden, wird die Salzbelastung des Systems immer kritischer, und es ist in der Regel nicht zu verhindern, daß im Verlaufe des Polymerisationsprozesses getrübe Lösungen erhalten werden, auch wenn anfänglich klare Sulfonatlösungen zur Polymerisation eingesetzt werden. Die Trübung verstärkt sich noch beim Aufkonzentrierungsprozeß in den entsprechenden Verdampfungsapparaten. Das Resultat sind mehr oder weniger stark getrübe Spinnlösungen, die bei der Faserspinnung zu erheblichen Filtrationsschwierigkeiten und zu Spinnfehlern führen. Trübungen, d. h. Abscheidungen von festen kristallinen oder flockigen Teilchen können somit bei der homogenen Lösungspolymerisation aus den verschiedensten Gründen entstehen. Daraus resultiert zwangsläufig, daß auch nach verschiedenen Wegen gesucht werden muß, um trübungsfreie Lösungen während der Polymerisation und Aufarbeitung zu erhalten.

Es wird deshalb auch darauf hingewiesen, daß die Trübungen, die durch das Sulfonat bzw. dessen Begleitverunreinigungen hervorgerufen werden, sich durch die für die Persulfat-Trübung vorgeschlagen und bekannten Carbonsäureanhydride nicht beseitigen lassen.

Sulfonatbedingte Trübungen können konzentrationsabhängig durch Einsatz von Maleinsäure in bestimmten Anwendungsfällen wie niedrige Sulfonateinsatzmengen und mittlere Monomerkonzentrationen beseitigt werden. Für hohe Monomerkonzentrationen und erhöhte Sulfonatkonzentrationen werden nicht ausreichende Effekte erreicht. Dazu kommt, daß beim Einsatz von Maleinsäure teilweise rötliche Verfärbungen der Polymerlösungen auftreten (DD-PS 113 016).

Daraus resultiert das technische Bedürfnis nach trübungsverhindernden Zusatzstoffen mit höherer Wirksamkeit, die ohne eine wesentliche Beeinflussung der Polymerisationsparameter eine trübungsfreie Lösungspolymerisation von sulfonathaltigen Acrylnitril-Copolymerisaten ermöglichen und keine Verfärbungen im Polymerisationssystem hervorrufen.

Zusätze der verschiedensten anorganischen Säuren, wie z. B. Schwefel- oder Salzsäure erfüllen diese Funktion nicht. Polymerisationsfähige Salzsäuren greifen aktiv in das Polymerisationssystem ein und können somit ebenfalls nicht als trübungsverhindernde Zusatzstoffe verwendet werden.

#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, bei der Copolymerisation von Acrylnitril und anderen Comonomeren mit ungesättigten Sulfonaten in organischen Lösungsmitteln klare, trübungsfreie Spinnlösungen zu erhalten, die sich ohne Schwierigkeiten zu einwandfreien, hochwertigen Faserstoffen verarbeiten lassen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, unter den Bedingungen einer homogenen Lösungspolymerisation von Acrylnitril mit ungesättigten Sulfonaten und üblichen Comonomeren, das Auftreten einer durch die Sulfonatkomponente bedingten Trübung der Polymerlösung zu verhindern.

Es wurde gefunden, daß bei der Lösungspolymerisation von Acrylnitril und anderen Comonomeren mit ungesättigten Sulfonaten in Dimethylformamid trübungsfreie Lösungen erhalten werden, wenn der Reaktionsmischung 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf ihren Gehalt an Monomeren, einer gesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Sulfonsäure zugesetzt werden. Als Sulfonsäuren kommen beispielsweise Äthansulfonsäure, Cyclohexylsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Chlorbenzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure oder m-Benzoldisulfonsäure in Betracht.

Die Sulfonsäure wird dem Polymerisationsansatz von vornherein zugesetzt. Unbeschadet des Zusatzes der Sulfonsäure können auch andere bekannte Zusatzstoffe im Polymerisationsansatz zugegen sein. Dies betrifft zum Beispiel das Carbonsäureanhydrid, dem im Falle der Initiierung der Polymerisation mittels Persulfat nach wie vor die Aufgabe zukommen wird, den Trübungsanteil, der aus den Zersetzungsprodukten des Persulfates resultiert, zu beseitigen. Des weiteren kann z. B. Oxalsäure anwesend sein, die häufig verwendet wird, um im System als Verunreinigung anwesende Eisen-Ionen zu binden, die ihrerseits zu einer Verfärbung der Polymerlösung führen würden.

Die Wirksamkeit der gesättigten Sulfonsäuren zur Trübungsverhinderung erweist sich besonders deutlich in jenen Fällen, wo entweder mit relativ hohen Monomerkonzentrationen oder mit hohen Sulfonatkonzentrationen oder mit beiden gearbeitet wird. Die Anwendung der gesättigten Sulfonsäuren bietet die Möglichkeit, auch bei Lösungspolymerisationen unter solchen extrem ungünstigen Bedingungen klare, trübungsfreie Polymerlösungen zu erhalten.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1

Monomergemische mit unterschiedlicher Monomer- und Sulfonatkonzentration gemäß nachstehender Tabelle werden in Dimethylformamid unter Verwendung von Ammoniumpersulfat als Initiator in Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Oxalsäure und 0,1 Gew.-% Essigsäureanhydrid polymerisiert. Der Einfluß von verschiedenen Zusatzstoffen auf ihre trübungsverhindernde Wirkung wird dargestellt.

**Tabelle 1**

| Gesamtmonomerkonzentration<br>Gew.-% | Sulfonatkonzentration<br>im Monomergemisch<br>Gew.-% | Konzentration an Zusatzstoffen<br>(bezogen auf die Monomerkonzentration)<br>Gew.-% | Lösungsqualität                                                                |
|--------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| 29                                   | 1                                                    | 0,1 Maleinsäure                                                                    | klar, verspinnbar                                                              |
| 33                                   | 2,5                                                  | 0,1 Maleinsäure                                                                    | flockig getrübt,<br>schlecht filtrierbar                                       |
| 33                                   | 2,5                                                  | 0,5 Maleinsäure                                                                    | flockig getrübt,<br>rötlich gefärbt                                            |
| 29                                   | 1                                                    | 0,1 Schwefelsäure                                                                  | stark getrübt,<br>Bodensatz,<br>schlecht filtrierbar                           |
| 29                                   | 1                                                    | 0,5 Schwefelsäure                                                                  | stark getrübt<br>Bodensatz                                                     |
| 29                                   | 2                                                    | 0,5 Methallylsulfonsäure                                                           | schlecht filtrierbar<br>flockig, gelblich<br>verfärbt, schlecht<br>verspinnbar |

### Beispiel 2

Monomergemische mit einer Gesamtkonzentration von 42 Gew.-% werden in einem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus 90 Gew.-% Dimethylformamid und 10 Gew.-% Wasser unter den Bedingungen einer homogenen Lösungspolymerisation zur Polymerisation gebracht. Das Monomergemisch setzt sich aus 57,5 Gew.-% Acrylnitril, 40 Gew.-% 1,1-Dichloräthen und 2,5 Gew.-% techn. Natriumallylsulfonat zusammen. Als Initiator werden 0,22 Gew.-% Ammoniumpersulfat verwendet. Ein Gemisch, bestehend aus 0,5 Gew.-% Wasserstoffperoxid und 1 Gew.-% Essigsäureanhydrid, bezogen auf die Monomeren, dient als Farbstabilisator. Der Einfluß von Maleinsäure und von p-Toluolsulfonsäure auf die erreichbare Lösungsqualität ist aus Tabelle 2 zu entnehmen.

**Tabelle 2**

| Gew.-% Zusatz (bezogen auf die Gesamtmonomerkonzentration) zur Trübungsverhinderung | Lösungsqualität                          |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| 0,14 Maleinsäure                                                                    | flockig getrübt,<br>schlecht filtrierbar |
| 0,5 Maleinsäure                                                                     | flockig getrübt,<br>schlecht filtrierbar |
| 0,2 p-Toluolsulfonsäure                                                             | trübungsfrei,<br>gut filtrierbar         |

### Beispiel 3

In einem 33l-Rührautoklaven wird eine Lösungspolymerisation unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Nach Spülen des Gefäßes mit Reinst-Stickstoff wird eine Reaktionsmischung folgender Zusammensetzung eingebracht:

200kg Dimethylformamid, 88kg Acrylnitril, 5,3kg Äthylacrylat, 3kg Vinylacetat, 1,2kg Natriummethallylsulfonat, 300g Ammoniumpersulfat, 300g Essigsäureanhydrid, 100g Oxalsäure und 100g Methansulfonsäure. Nach Erwärmung der homogenen Lösung auf 38°C wird unter Rühren polymerisiert und nach Erreichen eines Umsetzungsgrades von etwa 60% die Reaktion abgebrochen. Die ausgetragene Reaktionslösung ist visuell völlig klar. Sie wird mit 50ml Dimethylformamid verdünnt und anschließend in einem Dünnschichtverdampfer entmonomerisiert. Die resultierende Spinnlösung hat dann einen Polymergehalt von 24% und ist nach wie vor vollkommen klar. Die konduktimetrisch gemessenen Partikelzahlen sind kleiner als 5000 Teilchen je g Lösung.

Führt man die obige Lösungspolymerisation vergleichsweise ohne Zusatz der Methansulfonsäure durch, so erhält man eine stark trübe Reaktions- bzw. Spinnlösung mit Teilchenzahlen von 100000 bis 120000 Teilchen je g Lösung.

### Beispiel 4

Die Polymerisation wird wie im Beispiel 3 mit folgender Reaktionsmischung durchgeführt:

190kg Dimethylformamid, 80kg Acrylnitril, 20kg Vinylidenchlorid, 2,5kg Styrol, 2,5kg Natriumallylsulfonat, 250g Ammoniumpersulfat, 300g Essigsäureanhydrid, 50g Oxalsäure und 10kg einer 1,5%igen wäßrigen Lösung von m-Benzoldisulfonsäure. Die Reaktionsmischung wird 25h bei 42°C unter Ausschluß von Luftsauerstoff gerührt und nach Beendigung der Polymerisation im Dünnschichtverdampfer bis zu einem Feststoffgehalt von 24% aufkonzentriert. Sowohl vor als auch nach der Entmonomerisierung ist die Polymerlösung vollkommen klar und kann ohne Filtrations- und Spinn Schwierigkeiten weiterverarbeitet werden. Die gemessene Teilchenzahl ist kleiner als 5000 Teilchen je g Lösung. Bei Ausführung der gleichen Polymerisation ohne Verwendung der Sulfonsäure waren die erhaltenen Polymerlösungen stark getrübt (Teilchenzahl 150000 bis 200000 je g Lösung).