



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 36 223 T2 2007.08.30**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 015 674 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 36 223.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/17813**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 944 567.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/010573**

(86) PCT-Anmeldetag: **28.08.1998**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **04.03.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.07.2000**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **18.10.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.08.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **D01F 6/84 (2006.01)**

**C08G 63/18 (2006.01)**

**C08G 63/83 (2006.01)**

**C08G 63/85 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**57800 P 28.08.1997 US**

(73) Patentinhaber:

**Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US**

(74) Vertreter:

**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und  
Rechtsanwälte, 81541 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, DE, ES, FI, FR, GB, IT, PT, SE**

(72) Erfinder:

**DEAN, R., Leron, Kingsport, TN 37664, US; HAILE,  
A., William, Kingsport, TN 37663, US; LAMBERT,  
D., Michael, Kingsport, TN 37663, US; DILLOW,  
Henry, F., Mt. Carmel, TN 37645, US; TINCHER, E.,  
Mark, Kingsport, TN 37664, US**

(54) Bezeichnung: **VERBESSERTE COPOLYMERBINDERFASERN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

### Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die Erfindung betrifft Binderfasern aus Copolyestern. Spezieller betrifft die Erfindung Binderfasern, die einen Copolyester umfassen, der aus 1,4-Cyclohexandimethanol, Ethylenglycol und Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und deren Estern oder Anhydriden gebildet ist. Derartige Copolyester können zu einer Vielfalt von Produkten, insbesondere Binderfasern für Vliesstoffe, geformt werden.

### Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Vliesstoffe werden in großem Umfang in einer Vielfalt von Produkten verwendet. Zum Beispiel sind Vliesstoffe zur Verwendung in Filtern, Dachbedeckungsmaterialien, Verbundstoffen, Kaschierungsmaterialien, Auskleidungen, Isolierung, medizinisch/chirurgischen Anwendungen, Bettzeug, Tischtüchern und Windeln geeignet. Wattierte Vliesstoffe mit hoher Bauschigkeit werden in einer Vielfalt von Produkten verwendet, einschließlich Deckbetten, Morgenmänteln und Büstenhalterschalen. Allgemein basieren Vliesstoffe auf Polyester-, Acryl-, Nylon-, Glas- und Cellulosefasern, die mit Latexklebstoffen, Binderfasern oder Polymeren in Pulverform gebunden sein können. Das Binden von Vliesstoffen mit Binderfasern liefert ein zweckmäßiges Verfahren zur Herstellung von Vliesstoffen ohne das Erfordernis für Klebstoffe auf Wasser-Basis, die weniger umweltfreundlich sind. Vliesstoffe, die mit Binderfasern gebunden sind, sind wirtschaftlich herzustellen und liefern ein Verfahren zur Herstellung von Gegenständen, die in ihrem Verhalten einzigartig oder überlegen sind.

**[0003]** Es wurde gefunden, dass gewisse Copolyester als Binderfasern nützlich sind. Zum Beispiel sind 1,4-Cyclohexandimethanol enthaltende Polyethylterephthalat (PET)-Copolyester mit inneren Viskositäts (I.V.)-Werten im Bereich von etwa 0,6 bis etwa 0,8 in der Vergangenheit als Binderfasern zum Binden von Polyester- oder anderen Fasern verwendet worden. Zum Beispiel offenbart die DE-A-197 15 682, die zwischen dem Prioritätsdatum und dem Anmeldedatum der vorliegenden Erfindung veröffentlicht wurde, Polyester von Terephthalsäure oder deren Estern mit Ethylenglycol und 1,4-Cyclohexandimethanol mit einer I.V. von 0,68 bis 0,95 dl/g. Es wurde jedoch angenommen, dass Copolyester mit niedrigeren I.V.-Werten keine ausreichende Binfestigkeit aufweisen.

**[0004]** Es ist wohlbekannt, dass Copolyester durch Verfahren hergestellt werden können, an denen eine Polyveresterung und eine Polykondensation beteiligt sind. Wie in den US-Patenten 2,901,466, 5,017,680, 5,106,944 und 5,668,243 beschrieben, schließen die Reaktanten allgemein eine Glycol-Komponente und eine Dicarbonsäure-Komponente ein. Typisch handelt es sich bei einer Dicarbonsäure-Komponente um Terephthalsäure und ist ein zweiwertiger Alkohol Ethylenglycol. Derartige Copolyester sind relativ inerte, hydrophobe Materialien, die für eine große Vielfalt von Verwendungen geeignet sind, einschließlich Formkörpern, wie derjenigen, die in der Automobil- und Haushaltsgeräte-Industrie verwendet werden, Nahrungsmittelschalen, Fasern, dickeren Folienmaterialien, dünner Folien und Behältern, wie Flaschen. Die Verwendung von Ethylenglycol als einzigem Diol ist jedoch von unerwünschten Eigenschaften begleitet, wie einer gelben Verfärbung und schwachen Faserbindeigenschaften. In der Tat neigen derartige Polymere dazu, opake, kristalline Polymere mit hohen Schmelztemperaturen zu sein, was sie zur Verwendung als Binderfasern ungeeignet macht. Um den Problemen mit Polyethylterephthalaten abzuwehren, sind Polyethylterephthalat-Copolyester mit 1,4-Cyclohexandimethanol gebildet worden.

**[0005]** Das US-Patent 4,450,250 offenbart Polyester-Klebstoffe, die einen Polyester und einen Weichmacher umfassen, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phthalatestern und Phosphatestern. Die weichgemachten Polyester weisen verringerte Schmelzviskositäten, Schmelzpunkte, Glasübergangstemperaturen und verbesserte Verarbeitungseigenschaften auf.

**[0006]** Die EP-A-0 532 988 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von statistischen Copolyestern mit einer geringen Menge an Comonomer und einer I.V. von 0,7 bis 2,0 dl/g durch Mischen von Polyethylterephthalat mit einer I.V. von 0,5 bis 0,8 dl/g mit Copolyester mit einer I.V. von 0,1 bis 0,6 dl/g.

**[0007]** Die Herstellung von Copolyestern mit Ethylenglycol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Terephthalsäure wird typisch in Anwesenheit eines Katalysator-Materials durchgeführt. Die Wahl der Materialien dafür haben sich allgemein auf eine Vielfalt von Kombinationen von Materialien konzentriert, einschließlich Katalysatoren, die von Antimon, Cadmium, Calcium, Gallium, Germanium, Lithium, Magnesium, Mangan, Titan und Zink abgeleitet sind. Ein beispielhaftes Katalysatorsystem für die Herstellung von Polyethylterephthalat ist im U.S.

Patent 3,907,754 beschrieben.

**[0008]** Ein Forschungsbericht ("Improved Color Poly(ethylene/1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate)", Research Disclosure, Denneth Mason Publications, Mapshire, GB, 10. März 1994, Band 359, S. 142 bis 144) offenbart ein Katalysatorsystem, das Titan, Mangan und Cobalt enthält und die Produktion von Copolyestern mit im Wesentlichen neutralen Farbtönen ermöglicht.

**[0009]** Weiter haben frühere Versuche bei der Bildung von Copolyestern mit 1,4-Cyclohexandimethanol sich auf Copolyester mit hohen inneren Viskositäten, I.V., von mehr als 0,6 konzentriert, was auf dem Glauben beruhte, dass niedrige innere Viskositäten keine ausreichende Festigkeit besitzen würden. Insbesondere wurde geglaubt, dass Copolyester mit niedriger innerer Viskosität nicht für eine ausreichende Bindefestigkeit sorgen können, um kommerziell annehmbare Binderfasern zu bilden. In der Tat wurden frühere Polyethylenterephthalat-Copolyester, die 1,4-Cyclohexandimethanol enthalten, mit inneren Viskositäten im Bereich von 0,6 bis 0,8 hergestellt, um Binderfasern zum Binden von Polyestern oder anderen Fasern zu bilden. Jedoch waren derartige Versuche nicht vollständig erfolgreich, Copolyester mit der gewünschten hohen Klarheit und dem gewünschten Farbton oder der gewünschten Binefähigkeit bei niedrigen Aktivierungstemperaturen bereitzustellen, wenn sie in Form einer Binderfaser vorlagen. So gibt es einen Bedarf in der Technik an Binderfasern, die einen Copolyester mit einer inneren Viskosität von weniger als 0,6 umfassen, während sie verbesserte Klarheit, Farbe und Binderfaser-Bindefestigkeit bei niedrigen Aktivierungstemperaturen besitzen.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0010]** Die Erfindung überwindet die Probleme, die mit früheren Binderfasern verbunden waren, indem sie Binderfasern bereitstellt, die einen Copolyester mit ausgezeichneter Farbe, thermoplastischem Fluss und verbesserter Bindevielseitigkeit umfassen. Die Binderfasern der Erfindung sind zur Herstellung von Vliesstoffen aus Textil- und Industriegarnen geeignet.

**[0011]** Speziell stellt die Erfindung Binderfasern bereit, die einen Copolyester umfassen, der mit einer Glycol-Komponente und einer Dicarbonsäure-Komponente hergestellt wird. Die Glycol-Komponente enthält allgemein 1,4-Cyclohexandimethanol in einer Menge im Bereich von 10 bis 60 Mol-% und Ethylenglycol in einer Menge im Bereich von 40 bis 90 Mol-%. Mindestens 90 Mol-% der Dicarbonsäure-Komponente sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Säuren, Estern oder Anhydriden von Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und deren Mischungen. Der Copolyester der Erfindung wird so gebildet, dass die resultierenden Copolyester eine innere Viskosität von 0,36 bis 0,58, gemessen bei 25 °C unter Verwendung von 0,5 g Polymer pro 100 ml eines Lösungsmittels, das aus 60 Gew.-% Phenol und 40 Gew.-% Tetrachlorethan besteht (ASTM D-2857-70), und einen ausgezeichneten thermoplastischen Fluss und eine ausgezeichnete Binefähigkeit aufweisen. In der Tat sind die Copolyester besonders zur Verwendung als Binderfasern geeignet, da die Copolyester eine niedrigere I.V. besitzen, was eine verbesserte Bindung der Binderfaser bei Vliesstoffen bei relativ niedrigen Temperaturen ermöglicht. Die Erfindung wird nachstehend in mehr Einzelheiten erörtert.

#### Detaillierte Beschreibung

**[0012]** Die Erfindung betrifft Binderfasern, die aus Copolyestern hergestellt sind. Die Copolyester können Farbstoffe leichter als Copolyester mit hoher I.V. annehmen. In der Tat wird durch die Verwendung einer niedrigeren I.V. ein Copolyester-Polymer gebildet, das klar und nicht opak ist und leicht zu Binderfasern mit ausgezeichneten Bineigenschaften verarbeitet werden kann. Weiter wird die Verarbeitung der Copolyestern zu Binderfasern durch die niedrigen Schmelzspinntemperaturen der Copolyester mit niedrigerer I.V. der Erfindung unterstützt.

**[0013]** Die Copolyester werden aus der Reaktion einer Glycol-Komponente und einer Dicarbonsäure-Komponente gebildet. Die Glycol-Komponente umfasst im Allgemeinen 1,4-Cyclohexandimethanol in einer Menge im Bereich von 10 bis 60 Mol-% und Ethylenglycol in einer Menge im Bereich von 40 bis 90 Mol-%. Die Dicarbonsäure-Komponente enthält mindestens 90 Mol-% einer Säure, eines Esters oder eines Anhydrids von Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und deren Mischungen. Die Copolyester besitzen eine I.V. zwischen 0,36 bis 0,58. Diese und andere Merkmale werden nachstehend in mehr Einzelheit erörtert.

## Glycol-Komponente

**[0014]** Wie oben erwähnt, umfasst die Glycol-Komponente im Allgemeinen 1,4-Cyclohexandimethanol in einer Menge im Bereich von 10 bis 60 Mol-% und Ethylenglycol in einer Menge im Bereich von 40 bis 90 Mol-%. Vorzugsweise liegt das 1,4-Cyclohexandimethanol in einer Menge im Bereich von 20 bis 40 Mol-%, bevorzugter von 25 bis 35 Mol-% vor. Bei dem 1,4-Cyclohexandimethanol kann es sich um ein cis-, trans- oder eine cis/trans-Mischung von Isomeren handeln. Das Ethylenglycol liegt vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 60 bis 80 Mol-% und bevorzugter 65 bis 75 Mol-% vor.

**[0015]** Zusätzlich zu dem 1,4-Cyclohexandimethanol und Ethylenglycol kann die Glycol-Komponente bis zu 20 Mol-% und bevorzugt 4 Mol-% Diethylenglycol und auch bis zu 10 Mol-% an herkömmlichen Glycolen einschließen, einschließlich, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Glycolen, die 3 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten, wie Propylenglycol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglycol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-buty1-1,3-propandiol, 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol, 2,4-Dimethyl-2-ethylhexan-1,3-diol, 2-Ethyl-2-isobutyl-1,3-propandiol, 1,3-Butandiol, 1,8-Octandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiol, Thiodiethanol und 1,3-Cyclohexandimethanol.

## Dicarbonsäure-Komponente

**[0016]** Die Dicarbonsäure-Komponente enthält mindestens 90 Mol-% oder mehr einer Säure, eines Esters oder eines Anhydrids von Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure. Es sollte bemerkt werden, dass jedes der Naphthalindicarbonsäure-Isomere oder alle Mischungen von Isomeren verwendet werden können, wobei die 1,4-, 1,5-, 2,6- und 2,7-Isomere bevorzugt sind. Zusätzlich können die 1,4-Cyclohexandicarbonsäure-Einheiten als cis-, trans- oder cis/trans-Mischungen von Isomeren vorliegen. Die bevorzugte Dicarbonsäure-Komponente ist Dimethylterephthalat

**[0017]** Zusätzliche Dicarbonsäure-Komponenten (außer den Säuren, Estern oder Anhydriden von Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure) können in Mengen von bis zu etwa 10 Mol-% zugesetzt werden. Geeignete zusätzliche Dicarbonsäure-Komponenten enthalten 4 bis 40 Kohlenstoffatome und sind in den US-Patenten 5,608,031 und 5,668,243 beschrieben.

**[0018]** Vorzugsweise ist die zusätzliche Dicarbonsäure-Komponente eine Säure, ein Ester oder ein Anhydrid einer aromatischen Dicarbonsäure vorzugsweise mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, einer aliphatischen Dicarbonsäure vorzugsweise mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder einer cycloaliphatischen Dicarbonsäure vorzugsweise mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen.

**[0019]** Besonders bevorzugte Beispiele für zusätzliche Dicarbonsäure-Komponenten außer Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure umfassen Isophthalsäure, Sulfoisophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure 1,4-Cyclohexandiessigsäure, Diphenyl-4,4'-dicarbonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, 1,12-Dodecandisäure und Dimersäure. Copolyester können aus einer oder mehreren der obigen Dicarbonsäuren hergestellt werden.

## Verzweigungsmittel

**[0020]** Geringe Mengen, typisch weniger als 2 Mol-%, herkömmlicher Verzweigungsmittel können mit der Glycol-Komponente und der Dicarbonsäure-Komponente umgesetzt werden, um die Copolyester zu bilden. Herkömmliche Verzweigungsmittel umfassen polyfunktionelle Säuren, Anhydride, Alkohole und deren Mischungen. Beispiele für geeignete Verzweigungsmittel umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäuredianhydrid, Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaerythrit.

## Reaktionsverfahren zur Bildung der Copolyester.

**[0021]** Bei der Bildung der Copolyester kann die Umsetzung der Glycol-Komponente und der Dicarbonsäure-Komponente unter Verwendung herkömmlicher Polyester-Polymerisationsbedingungen durchgeführt werden. Beispielsweise kann, wenn die Copolyester mittels einer Esteraustausch-Reaktion, d.h. aus der Esterform der Dicarbonsäure-Komponenten, hergestellt werden, das Reaktionsverfahren zwei Schritte umfassen. Im ersten Schritt werden die Glycol-Komponente und die Dicarbonsäure-Komponente, wie beispielsweise Dimethylterephthalat, bei erhöhten Temperaturen, typisch 180 °C bis 280 °C, und Überdrücken im Bereich von 0 bis 4,1 Bar (0,0 bis 60 psig) umgesetzt. Vorzugsweise liegt die Temperatur bei der Esteraustausch-Reaktion im Bereich von 190 °C bis 240 °C, während der bevorzugte Überdruck im Bereich von 1,0 bis 2,8 Bar (15 bis 40 psig)

liegt. Danach wird das Reaktionsprodukt bei noch höheren Temperaturen und unter verringertem Druck erwärmt, um unter Beseitigung von Glycol, welches leicht unter diesen Bedingungen verflüchtigt und aus dem System entfernt wird, Polyester zu bilden. Dieser zweite Schritt oder Polykondensationsschritt wird unter höherem Vakuum und bei einer Temperatur fortgesetzt, die im Allgemeinen im Bereich von 240 °C bis 300 °C, vorzugsweise 250 °C bis 290 °C und am bevorzugtesten 270 °C bis 285 °C liegt, bis ein Polymer mit dem gewünschten Polymerisationsgrad erhalten wird, welcher durch die I.V. bestimmt wird. Der Polykondensationsschritt kann unter verringertem Druck durchgeführt werden, der im Bereich von 533 bis 0,13 mBar (400 mm Hg (Torr) bis 0,1 mm Hg (Torr)) liegt. Ohne die Hilfe eines geeigneten Katalysators verlaufen die obigen Reaktionen nicht mit einer nennenswerten Geschwindigkeit.

**[0022]** Um sicherzustellen, dass die Umsetzung der Glycol-Komponente und der Dicarbonsäure-Komponente durch einen Esteraustausch-Reaktionsmechanismus zur Vollständigkeit getrieben wird, wird es bevorzugt, 3 Mol oder bevorzugter 2,3 bis 2,6 Mol Glycol-Komponente zu einem Mol Dicarbonsäure-Komponente zu verwenden. Es versteht sich jedoch, dass das Verhältnis von Glycol-Komponente zu Dicarbonsäure-Komponente im Allgemeinen durch den Aufbau des Reaktors festgelegt wird, in dem das Reaktionsverfahren stattfindet.

**[0023]** Bei der Polyester-Herstellung durch direkte Veresterung, d.h. aus der Säureform der Dicarbonsäure-Komponente, werden Copolyester hergestellt, indem man eine Dicarbonsäure, wie Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und deren Mischungen mit der Glycol-Komponente umsetzt. Die Reaktion wird bei einem Überdruck von 0,07 bis 69 Bar (1 bis 1000 psig), vorzugsweise weniger als 7 Bar (100 psig) durchgeführt, was ein lineares oder verzweigtes Polyesterprodukt mit niedrigem Molekulargewicht und einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 1,4 bis 10 erzeugt. Die Temperaturen, die bei der direkten Veresterung verwendet werden, liegen typisch im Bereich von 180 °C bis 280 °C, bevorzugter im Bereich von 220 °C bis 270 °C. Dieses Polymer mit niedrigem Molekulargewicht kann dann durch eine Polykondensationsreaktion polymerisiert werden.

**[0024]** Um sicherzustellen, dass die Umsetzung der Glycol-Komponente und der Dicarbonsäure-Komponente durch einen direkten Veresterungs-Reaktionsmechanismus zur Vollständigkeit getrieben wird, wird es bevorzugt, 3,0 bis 1,05 Mol Glycol-Komponente zu einem Mol Dicarbonsäure-Komponente zu verwenden. Es versteht sich jedoch, dass das Verhältnis von Glycol-Komponente zu Dicarbonsäure-Komponente durch den Aufbau des Reaktors festgelegt wird, in dem das Reaktionsverfahren stattfindet.

**[0025]** Allgemein werden Copolyester mit niedrigerer I.V. erhalten, indem kürzere Verweilzeiten oder langsamere Reaktionsgeschwindigkeiten verwendet werden, verglichen mit Verfahren zur Bildung von Copolyestern mit hoher I.V. Beispielsweise kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch Verringerung der Reaktionstemperatur, Verringerung der Katalysatorkonzentration, Erhöhung des absoluten Drucks im Reaktor oder durch eine Kombination dieser Faktoren verringert werden.

**[0026]** Das Verfahren zur Bildung der Copolyester kann als Chargen-, Halbchargen- oder kontinuierliches Verfahren durchgeführt werden. Vorteilhaft wird das Verfahren als kontinuierliches Verfahren betrieben. In der Tat ist es möglich, eine überlegene Färbung des Copolyesters zu erzeugen, wenn ein kontinuierliches Verfahren verwendet wird, da das Aussehen des Copolyesters verschlechtert werden kann, wenn gestattet wird, dass der Copolyester bei einer erhöhten Temperatur über eine zu lange Dauer in einem Reaktor verweilt.

#### Katalysatorsystem

**[0027]** Eine Vielfalt von Katalysatorsystemen ist bei der Umsetzung der Glycol-Komponente und der Dicarbonsäure-Komponente nützlich. Typisch enthält ein Katalysatorsystem katalytische Materialien und katalytische Inhibitoren.

#### Katalytische Materialien

**[0028]** Katalytische Materialien, die für das Katalysatorsystem geeignet sind, umfassen Materialien, die Titan, Mangan, Zink, Cobalt, Gallium, Lithium, Calcium, Silicium und Germanium enthalten. Derartige Katalysatorsysteme sind in den US-Patenten 3,907,754, 3,962,189, 4,010,145, 4,356,299, 5,668,243 und 5,681,918 beschrieben. Im Allgemeinen umfasst das Katalysatorsystem der Erfindung Materialien, die Titan, Mangan und/oder Zink und deren Mischungen enthalten. Während die Mengen der einzelnen katalytischen Materialien in dem Katalysatorsystem variieren, ist es erwünscht, dass die Gesamtmenge an katalytischen Materialien in dem Katalysatorsystem unter 25 [125?] ppm, vorzugsweise unter 100 ppm und am bevorzugtesten unter 80 ppm liegt. Die "ppm" für das Katalysatorsystem und den nachstehend beschriebenen katalytischen Inhibitor

beziehen sich auf das Gewicht des Elements, auf das Bezug genommen wird, und sind auf das theoretische Gewicht des End-Copolyesterprodukts bezogen.

**[0029]** Katalytische Titan-Materialien werden gewöhnlich in Form eines Alkoholats in einer Menge im Bereich von 10 bis 35 ppm, bevorzugter 10 bis 25 und am bevorzugtesten 12 bis 20 ppm zugesetzt. In der Tat weisen Copolyester, die mit geringeren Mengen an katalytischen Titan-Materialien gebildet werden, eine bessere Stabilität auf, wenn sie in der Schmelze gehalten werden. Geeignete Titanalkoholate umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Acetyltriisopropyltitanat, Tetraisopropyltitanat und Tetraisobutyltitanat. Das katalytische Titan-Material kann dem Reaktionsverfahren vor der direkten Veresterungs- oder Esteraustauschreaktion oder vor der Polykondensationsreaktion zugesetzt werden.

**[0030]** Mangan wird typisch in Form eines Salzes, wie eines organischen Säuresalzes, in einer Menge im Bereich von 0 bis 70 ppm, bevorzugt 20 bis 70 ppm, bevorzugter 30 bis 70 ppm und am bevorzugtesten 40 bis 70 ppm zugesetzt. Beispiele für geeignete Mangansalze umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Mangan(II)-benzoattetrahydrat, Manganchlorid, Manganoxid, Manganacetat, Manganacetylacetonat und Mangansuccinat. Mangan wird dem Reaktionsverfahren vor einer direkten Veresterungs- oder Esteraustauschreaktion zugesetzt.

**[0031]** Zink kann dem Katalysatorsystem zusätzlich zu dem Mangan- oder anstelle des Mangan-Katalysator(s) zugesetzt werden. Zink wird typisch in Form eines Salzes in einer Menge im Bereich von 0 bis 100 ppm, bevorzugt 25 bis 100 ppm und bevorzugter 50 bis 80 ppm zugesetzt. Beispiele für geeignete Zinkverbindungen umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Zinkacetat, Zinkphosphatmonohydrat, Zinksuccinat und Zinkalkoholat. Zink wird dem Reaktionsverfahren typisch vor einer direkten Veresterungs- oder Esteraustauschreaktion zugesetzt.

**[0032]** Falls gewünscht, kann auch ein katalytisches Cobalt-Material als Teil des Katalysatorsystems verwendet werden. Wenn es verwendet wird, wird Cobalt typisch in Form eines Salzes, wie eines organischen Säuresalzes, zugesetzt. Beispiele für geeignete Cobaltsalze umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Cobalt(II)-acetattrihydrat, Cobalt(II)-nitrat, Cobalt(II)-chlorid, Cobaltacetylacetonat, Cobaltnaphthenat und Cobaltsalicylat. Cobalt kann in einer Menge im Bereich von 0,0 bis 90 ppm zugesetzt werden. Wie nachstehend beschrieben, kann das Cobalt sowohl als katalytisches Material als auch als Färbemittel fungieren. Cobalt wird dem Reaktionsverfahren nach der direkten Veresterungs- oder Esteraustauschreaktion zugesetzt.

**[0033]** Obwohl sie weniger bevorzugt sind, können katalytische Calcium-, Gallium- und Siliciummaterialien in dem Katalysatorsystem verwendet werden. Beispiele für geeignete Calciumverbindungen umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Calciumacetat, Calciumglycolat und Calciumphosphatmonohydrat. Beispiele für geeignete Galliumverbindungen umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Galliumchlorid, Galliumnitrihydrat, Galliumoxid, Galliumlactat und Galliumphosphid. Beispiele für geeignete Siliciumverbindungen schließen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Siliciumacetat und Tetraethylorthosilicat ein. Katalytische Germaniummaterialien schließen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Oxide, organische Salze und insbesondere Glycolate von Germanium ein.

**[0034]** Ein bevorzugtes Esteraustausch-Katalysatorsystem für die Umsetzung von Estern von Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure enthält Titan-, Mangan- und gegebenenfalls Cobalt-Materialien. In dem Esteraustausch-Katalysatorsystem liegt das Titan in einer Menge im Bereich von 10 bis 35 ppm, bevorzugt 10 bis 25 ppm vor und liegt das Mangan in einer Menge im Bereich von 20 bis 70 ppm vor. Zusätzlich beträgt in einem weiteren Ester-Katalysatorsystem die Gesamtmenge an katalytischen Materialien in dem Katalysatorsystem gleich oder weniger als 125 ppm, vorzugsweise weniger als 100 ppm, bevorzugter weniger als 80 ppm und am bevorzugtesten weniger als 70 ppm. Ein bevorzugtes Ester-Katalysatorsystem wird typisch in Kombination mit einem katalytischen Inhibitor, der 40 bis 90 ppm P umfasst; und einem Färbemittel in einer wirksamen Menge, z.B. 2 bis 10 ppm eines blauen und/oder roten substituierten Anthrachinon-Farbstoffs, verwendet. Im Allgemeinen ist das bevorzugte Esteraustausch-Katalysatorsystem im Wesentlichen frei von katalytischen Zinkmaterialien, bevorzugter enthält es weniger als 5 ppm katalytische Zinkmaterialien und ist am bevorzugtesten frei von katalytischen Zinkmaterialien. Das bevorzugte Ester-Katalysatorsystem für Binderfasern ist im Wesentlichen frei von katalytischen Sb-Materialien, es enthält bevorzugter weniger als 5 ppm katalytische Sb-Materialien und ist am bevorzugtesten frei von katalytischen Sb-Materialien.

#### Katalytischer Inhibitor

**[0035]** Um die Wirkungen des Katalysatorsystems zu stabilisieren und die Wirkung von katalytischen Zink-,

Mangan- und Cobaltmaterialien zu fördern, ist es wünschenswert, dem Reaktionsverfahren nach einer Esteraustausch- oder direkten Veresterungsreaktion, aber vor der Durchführung des Polykondensationsreaktions-Schritts, einen katalytischen Phosphor-Inhibitor zuzusetzen. Typisch wird Phosphor in Form eines Phosphats, wie Phosphorsäure oder eines organischen Phosphatesters, in einer Menge im Bereich von etwa 40 bis 90 ppm und bevorzugter im Bereich von 60 bis 75 ppm zugesetzt. Geeignete Phosphatester zur Verwendung in dieser Erfindung umfassen saures Ethylphosphat, saures Diethylphosphat, Triethylphosphat, Arylalkylphosphate und Tris-2-ethylhexylphosphat. Ein nützlicher katalytischer Phosphat-Inhibitor wird unter der Handelsbezeichnung Merpol® A verkauft, welches im Handel von Du Pont erhältlich ist.

#### Färbemittel

**[0036]** Bei der Bildung der Copolyester der Erfindung können Färbemittel, manchmal als Toner bezeichnet, zugesetzt werden, um dem resultierenden Copolyester einen gewünschten Farbton und/oder eine gewünschte Helligkeit zu verleihen. Wenn gefärbte Copolyester gewünscht werden, können während der Umsetzung der Glycol-Komponente und der Dicarbonsäure-Komponente Pigmente oder Farbstoffe in die Reaktionsmischung eingeschlossen werden, oder sie können mit dem vorgeformten Copolyester schmelzgemischt werden. Ein bevorzugtes Verfahren zum Einschließen von Färbemitteln besteht darin, ein Färbemittel mit thermisch stabilen organischen gefärbten Verbindungen mit reaktiven Gruppen zu verwenden, so dass das Färbemittel copolymerisiert und dem Copolyester einverleibt wird, um den Farbton des Copolyesters zu verbessern. Beispielsweise können Färbemittel wie Farbstoffe, die reaktive Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen besitzen, einschließlich, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, blauer und roter substituierter Anthrachinone, in die Polymerkette copolymerisiert werden. Färbemittel und Farbstoffe sind in Einzelheit in den US-Patenten 4,521,556, 4,740,581, 4,749,772, 4,749,773, 4,749,774, 4,950,732, 5,384,377, 5,372,864, 5,340,910 und 5,681,918 beschrieben. Wenn Farbstoffe als Färbemittel verwendet werden, können sie dem Copolyester-Reaktionsverfahren nach einer Esteraustausch- oder direkten Veresterungsreaktion zugesetzt werden. Weiter wird es, wenn ein Farbstoff oder eine Farbstoffmischung als das Toner-Färbungsmittel für den Copolyester verwendet wird, bevorzugt, dass die Gesamtmenge des Farbstoffs weniger als 10 ppm beträgt.

**[0037]** Alternativ können der Reaktion anorganische Pigmente, wie Titandioxid- und Cobalt-haltige Materialien, zugesetzt werden. Vorteilhaft kann, wenn ein Katalysatormaterial Cobalt enthält, das Cobalt auch als Färbemittel wirken. Man muss bei der Steuerung der Cobaltmenge Sorgfalt walten lassen, um eine Opazität und trübe Färbung in den Copolyestern der Erfindung zu vermeiden. Um das Maß der Opazität und trüben Farbe zu steuern, kann Cobalt in einer Menge im Bereich von 0,0 bis 90 ppm verwendet werden.

#### Copolyester für die Binderfasern

**[0038]** Die Copolyester weisen eine innere Viskosität, I.V., im Bereich von 0,36 bis 0,58 auf. Vorzugsweise weisen die Copolyester eine I.V. im Bereich von 0,38 bis 0,58, bevorzugter von 0,4 bis 0,53, bevorzugter von 0,40 bis 0,50 und am bevorzugtesten von 0,41 bis 0,49 auf. Die I.V. der Copolyester der Erfindung wird bestimmt, indem man die I.V. bei 25 °C unter Verwendung von 0,5 g Polymer pro 100 ml eines Lösungsmittels misst, das aus 60 Gew.-% Phenol und 40 Gew.-% Tetrachlorethan besteht. Das grundsätzliche Verfahren zur Bestimmung der I.V. eines Copolyesters ist in ASTM D-2857-70 angegeben. Die Copolyester, die mit den niedrigeren I.V.-Werten erzeugt werden, besitzen eine ausgezeichnete Farbe, da sie klarer sind als frühere Copolyester und Farbstoffe leichter als Copolyester mit einer höheren I.V. annehmen können. Weiter werden Copolyester mit niedriger I.V. leichter bei niedrigeren Temperaturen gefärbt und möglicherweise leichter bedruckt als ähnliche Copolyester mit höherer I.V. Zusätzlich sind, da die Copolyester niedrige I.V.-Werte aufweisen, die Produktionsgeschwindigkeiten der Copolyester ziemlich hoch.

**[0039]** Die Polymerisation von 1,4-Cyclohexandimethanol mit Ethylenglycol und Terephthalsäure kann so gesteuert werden, dass ein amorphes Polyethylenterephthalat-Polymer mit ähnlichen Glasübergangstemperaturen wie jenen von Polyethylenterephthalat gebildet werden. Wie es in der Technik bekannt ist, weisen amorphe Polymere im Allgemeinen eine höhere Klarheit auf und sind nicht opak wie viele kristalline Polymere. Deshalb sorgt, obwohl einige der verwendeten 1,4-Cyclohexandimethanol-Mengen Copolyester mit etwas Kristallinität bilden könnten, die überlegene Klarheit von amorphen Polyestern für ausgeprägte Vorteile.

**[0040]** Im Allgemeinen weist ein Copolyester mit einer niedrigeren I.V. eine niedrigere Extrusionstemperatur auf. Deshalb können Copolyester der Erfindung vorteilhaft bei niedrigerer Temperatur zu Fasern schmelzgesponnen werden. Beispielsweise kann ein Copolyester mit einer I.V. von 0,47 bei einer Temperatur von etwa 233 °C schmelzgesponnen werden, wohingegen ein ähnlicher Copolyester mit einer I.V. von 0,6 bis 0,7 im Allgemeinen ein Faserspinnen bei einer Temperatur von 275 – 285 °C erfordert. Typisch wird ein Copolyester der

Erfindung bei einer Temperatur von weniger als etwa 250 °C, in einigen Fällen von so wenig wie 235 °C, schmelzgesponnen, was sich den zum Spinnen von Polypropylen verwendeten Bedingungen annähert. Diese Copolyester können durch eine Spinnöse mit 332 Löchern und einer Lochgröße von 0,55 mm schmelzgesponnen werden. Im Allgemeinen variieren die Schmelzspinnrücke von 69 bis 138 Bar (1000 psig bis 2000 psig).

**[0041]** Typisch können die Klarheit und die Farbe (der Farbton) der Copolyester unter Verwendung eines Standard-Spektrokolorimeters bewertet werden. Zum Beispiel ist ein geeignetes Spektrokolorimeter zur Bewertung der Klarheit und Farbe des Polyesters ein HunterLab Ultrascan, das im Handel von HunterLab, Reston, Virginia, erhältlich ist. Durch die Verwendung eines HunterLab Ultrascan-Spektrokolorimeters können die Klarheit und die Farbe, d.h. die Gelbfärbung und/oder Blaufärbung, quantitativ bestimmt werden. Die Verwendung eines HunterLab Ultrascan-Spektrokolorimeters für die Bewertung und quantitative Bestimmung der Farbe und der Klarheit eines Copolyesters ist im US-Patent 5,681,918 beschrieben. Wenn das HunterLab Ultrascan verwendet wird, zeigt ein L\*-Wert den Klarheitsgrad an, wobei höhere L\*-Werte höhere Klarheitsgrade darstellen. Der Grad der Gelbfärbung und/oder Blaufärbung wird als b\*-Wert quantitativ bestimmt, wobei 0,0 neutral darstellt, während Werte über 0,0 Gelbfärbungsgrade anzeigen und Werte unter 0,0 den Blaufärbungsgrad in dem Copolyester anzeigen. Die Copolyester der Erfindung weisen typisch einen L\*-Wert von mehr als etwa 65, im Allgemeinen 69 bis 72, und einen b\*-Wert auf, der zwischen -2,5 und +2,5 variiert, bevorzugt von -1,0 bis +1,0 variiert und bevorzugter im Bereich von -0,4 bis +0,5 liegt und am bevorzugtesten 0,0 ist..

**[0042]** Die Copolyester können ein Teil der zu bildenden Binderfasern sein oder können die gesamte Binderfaser bilden.

**[0043]** Den Copolyestern können herkömmliche Zusätze zugesetzt werden, abhängig von der gewünschten Endverwendung des Copolyesters. Geeignete Zusätze für die Copolyester sind in Einzelheiten in den US-Patenten 5,608,031 und 5,773,554 beschrieben. Typische Zusätze für die Copolyester umfassen Pigmente, Antioxidantien, Stabilisatoren, Flammverzögerungsmittel, Schlagzähmacher, Epoxyverbindungen, Formentrennmittel, Nukleierungsmittel, Radikal-Stabilisatoren, Schmiermittel und andere Verarbeitungsmittel.

**[0044]** Ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung ist eine Faser. Die Faser kann mit jeder gewünschten, in der Technik bekannten Länge und im Allgemeinen in Form eines kontinuierlichen Filaments oder einer Spinnfaser hergestellt werden. Fasern könne durch irgendein verfügbares herkömmliches Mittel aus den Copolyestern der Erfindung hergestellt werden, einschließlich Schmelzspinnen und Schmelzblasen. Abhängig von der Endverwendung kann jedes Denier mit den Fasern gebildet werden, welche die Copolyester der Erfindung verwenden, einschließlich Fasern mit einem Denier-Wert im Bereich von Mikrodenier bis  $5,55 \times 10^{-3}$  g/m (50 Denier), vorzugsweise bis zu  $2,22 \times 10^{-3}$  g/m (20 Denier).

**[0045]** Die Copolyester können verwendet werden, um Binderfasern in jeder gewünschten, in der Technik bekannten Konfiguration zu bilden. Die Copolyester sind bevorzugt Binderfasern mit der Form einer faserigen Struktur. Ein Hauptvorteil der Binderfasern besteht darin, dass gebundene Produkte mit wenig oder keiner Formänderung durch die bloße Anwendung von Wärmebehandlung, Radiofrequenzen oder Ultraschallfrequenzen auf ein ungebundenes Kissen aus Filamenten erhalten werden können. In der Tat sind die Copolyester der Erfindung besonders zur Verwendung als Binderfasern geeignet, da die Copolyester eine niedrigere I.V. besitzen, was einen besseren Fluss und bessere Erweichungseigenschaften bei niedrigeren Temperaturen ermöglicht. Daher ist ein verbessertes Binden der Binderfasern bei niedrigeren Temperaturen möglich als bei früher bekannten Binderfasern für Vliesstoffe, wenn Binderfasern verwendet werden, welche die Copolyester der Erfindung enthalten. In der Tat sind die Binderfasern, die aus den Copolyestern der Erfindung gebildet werden, besonders für die Bindung an Polyester, Acrylat, Nylon, Glas, Baumwolle und entfettete Wolle geeignet. Typisch weisen die Binderfasern, die mit den Copolyestern der Erfindung gebildet sind, Deniers von  $1,11 \times 10^{-4}$  bis  $2,22 \times 10^{-3}$  g/m (1 bis 20 Denier) auf. Jedoch können andere faserige Formen, wie schmelzgeblasene Gewirke oder ein Spinnverbund Mikrodenier-Größen aufweisen.

**[0046]** Die Binderfasern der Erfindung können in Form von Einkomponenten- oder Zweikomponenten-Binderfasern vorliegen. Geformte Binderfasern können mit Querschnittsbeinen gebildet werden, welche bei der Extrusion mit Bindermaterialien überzogen werden.

**[0047]** Zweikomponenten-Binderfasern weisen Seite an Seite einen Mantel/Kern oder eine andere in der Technik bekannte Konfiguration auf. Das Verfahren zur Herstellung und zum Binden einer Zweikomponenten-Binderfaser mit niedriger Schmelztemperatur ist in Einzelheiten im U.S. Patent 3,589,956 beschrieben. In einer Zweikomponenten-Faser der Erfindung liegen die Copolyester dieser Erfindung in Mengen von 10 bis 75



Gew.-% der Zweikomponenten-Faser vor. Die andere Komponente kann aus einem großen Bereich von anderen polymeren Materialien ausgewählt sein, einschließlich, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Polyestern, wie Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat. Zweikomponenten-Binderfasern können mit anderen Fasern gemischt oder allein verwendet werden, um Vliesstoffe und Watten mit hoher Bauschigkeit mit verschiedenen Eigenschaften herzustellen. Im Allgemeinen enthalten Zweikomponenten-Binderfasern ein Polymer mit einem hohen Schmelzpunkt, um die strukturelle Unversehrtheit während des Bindeverfahrens sicherzustellen, und ein niedriger schmelzendes oder amorphes Polymer, um die Matrix in Vliesstoffen zu binden. Alternativ können Wirtschaftlichkeitsüberlegungen diktieren, dass ein viel preiswerteres Kernmaterial verwendet wird.

**[0048]** Binderfasern dieser Erfindung werden leicht mit einem großen Bereich von anderen Fasern gemischt und anschließend durch Wärme oder Energie aktiviert, um Vliesstoffe mit einem guten Zusammenhalt und einer guten Festigkeit bereitzustellen. Beispielsweise könnten andere Fasern ohne Beschränkung in den Mischungen Polyester, Acrylfasern, Nylon, Glas, Cellulosefasern (Baumwolle, Fasern auf Cellulose-Basis und Celluloseester-Fasern) und andere ähnliche Fasern einschließen. Die Einverleibung in Vliesstoffe kann auch die Laminierung an andere Stoffe, Folien und einige Metalloberflächen unterstützen. Die Menge an Binderfaser in der Vlies-Mischung liegt im Allgemeinen im Bereich von 5 bis 30 Gew.-%; jedoch gibt es Fälle, in denen 100 % Binderfasern in Stoffform verwendet werden.

## BEISPIELE

Beispiel 1 Copolyester mit wenig Katalysator, niedriger I.V. für Binderfasern

**[0049]** Es wurde ein Vergleich vorgenommen zwischen Binderfasern, die mit einer I.V. von 0,59 und einer niedrigen I.V. von 0,47 gebildet waren. Der Copolyester, der mit der höheren I.V. von 0,59 gebildet war, wurde unter Verwendung eines Katalysator-Systems mit einer hohen Konzentration an katalytischen Materialien hergestellt. Im Gegensatz dazu wurden die Copolyester, die mit der niedrigen I.V. von 0,47 gebildet wurden, unter Verwendung eines Katalysator-Systems mit einer geringen Konzentration an katalytischen Materialien gebildet.

**[0050]** Ein Copolyester mit einer niedrigen I.V., der etwa 31 Mol-% 1,4-Cyclohexandimethanol und etwa 69 Mol-% Ethylenglycol enthielt, wurde aus 1,4-Cyclohexandimethanol, Ethylenglycol und Dimethylterephthalat hergestellt. Die Reaktion wurde mit einem Überschuss der Glycol-Komponente durchgeführt. Die Reaktion verlief, indem man zuerst einen Esteraustausch-Reaktionsschritt durchführte, gefolgt von einem Polykondensations-Reaktionsschritt. Die Esteraustausch-Reaktion wurde bei Temperaturen im Bereich von 190 °C bis 240 °C und einem Druck von 1,0 bis 2,8 Bar (15 bis 40 psig) in Anwesenheit eines Katalysatorsystems durchgeführt, das 16 ppm Ti (als Tetraisopropyltitanat) und 46 ppm Mg (als Manganacetat) enthielt. Das Produkt der Esteraustausch-Reaktion wurde einem Polykondensations-Reaktionsschritt unterzogen, bei dem die Temperatur bei 250 °C bis 260 °C begann und bei 269 °C bis 282 °C endete. Ähnlich begann der Druck der Polykondensationsreaktion bei 100 bis 267 mBar (75 bis 200 Torr) und endete bei 0,4 bis 3,3 mBar (0,3 bis 2,5 Torr). Vor Beginn des Polykondensations-Reaktionsschrittes wurden dem Katalysatorsystem weniger als etwa 10 ppm einer Mischung von blauem und rotem Anthrachinon-Farbstoff zugesetzt, und ein katalytischer Inhibitor, der Merpol<sup>®</sup>A von Du Pont umfasste, wurde in einer Menge von etwa 70 ppm P zugesetzt.

**[0051]** Der Copolyester mit einer hohen I.V., I.V. 0,59, wurde so hergestellt, dass er die gleiche Zusammensetzung wie die Copolyester mit niedriger I.V. aufwies. Wie bei den Copolyestern mit niedriger I.V. verlief die Reaktion zuerst, indem man zuerst einen Esteraustausch-Reaktionsschritt durchführte, gefolgt von einem Polykondensations-Reaktionsschritt. Die Esteraustausch-Reaktion wurde bei einer Temperatur im Bereich von 190 °C bis 240 °C und einem Druck von 1,0 bis 2,8 Bar (15 bis 40 psig) in Anwesenheit eines Katalysatorsystems durchgeführt, das 56 ppm T (als Tetraisopropyltitanat) und 46 ppm Mg (als Manganacetat) enthielt. Das Produkt der Esteraustausch-Reaktion wurde einem Polykondensations-Reaktionsschritt unterzogen, bei dem die Temperatur bei 250 °C bis 260 °C begann und bei 275 °C bis 285 °C endete. Der Druck der Polykondensationsreaktion begann bei 100 bis 267 mBar (75 bis 200 Torr) und endete bei 0,4 bis 2,7 mBar (0,3 bis 2,0 Torr). Die Verwendung einer längeren Reaktionszeit war erforderlich, um den Copolyester mit einer höheren I.V. zu erhalten. Vor Beginn des Polykondensations-Reaktionsschrittes wurden 56 ppm Cobaltacetat zu dem Katalysatorsystem gegeben, und ein katalytischer Inhibitor, der Merpol<sup>®</sup>A von Du Pont umfasste, wurde in einer Menge von 79 ppm P zugesetzt.

**[0052]** Ein HunterLab UltraScan Spektrokolorimeter wurde zur Bewertung und Quantifizierung der Farbe und Klarheit der drei Copolyester verwendet.

TABELLE 1

I.V.	L*-Farbe	b*-Farbe
0,47	69-72	-0,5 - +0,5
0,59	64,2	2,7

**[0053]** Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, besaßen die Copolyester mit niedrigerer I.V., die mit den Systemen niedriger Katalysator-Konzentration gebildet wurden, eine überlegene Klarheit und Farbe. Beispiel 2 Bindefestigkeit für Binderfasern, die mit Copolyestern niedriger und hoher I.V. hergestellt wurden.

**[0054]** Copolyester-Pellets mit einer I.V. von 0,47, die etwa 31 Mol-% 1,4-Cyclohexandimethanol und etwa 69 Mol-% Ethylenglycol enthielten, wurden aus 1,4-Cyclohexandimethanol, Ethylenglycol und Dimethylterephthalat unter Reaktionsbedingungen hergestellt, die denen von Beispiel 1 ähnlich waren. Das Katalysatorsystem, das verwendet wurde, um die Pellets mit niedriger I.V. zu bilden, enthielt 35 ppm Ti (als Tetraisopropyltitanat) und 46 ppm Mg (als Manganacetat), 50 ppm Cobaltacetat, während der katalytische Inhibitor Merpol®A von Du Pont in einer Menge von 70 ppm P umfasste.

**[0055]** Die Copolyester-Pellets mit einer I.V. von 0,47 wurden 4 Stunden bei 65 °C in einem Rotationstrockner getrocknet. Durch Schmelzextrudieren der Pellets zu Multifilament-Fasern mit  $1 \times 10^{-3}$  g/m (9 Denier)/Filament wurden Einkomponenten-Binderfasern aus den Copolyester-Pellets mit niedriger und hoher I.V. geformt. Die Filamente wurden unter Verwendung einer Spinnöse mit 332 Löchern (0,55 mm Öffnungen) bei einer Schmelztemperatur von 233 °C und einer Aufnahmegeschwindigkeit von 100 m/m gebildet. Die Copolyester-Pellets mit einer I.V. von 0,59 aus Beispiel 1 wurden gleichermaßen zu Einkomponenten-Binderfasern geformt, außer dass die Pellets bei einer Schmelztemperatur von 275 °C gesponnen wurden.

**[0056]** Die wie gesponnenen Fasern wurden anschließend in einem 2-Stufenverfahren (70 °C Wasser, gefolgt von einer Wärmekammer), 3:1 Gesamt-Ziehverhältnis, zu 7 Kräuselungen/Inch und einem Kräuselwinkel von 88° Stauchkammer-gekräuselt. Die resultierende  $3,3 \times 10^{-4}$  g/m (3 Denier)-Filamentfaser wurde dann mit einem Finish auf Wasser-Basis geschmiert und im Ofen getrocknet.

**[0057]** Beide Einkomponenten-Binderfasern aus Copolyestern mit niedriger I.V., 0,49, und hoher I.V., 0,59, wurden mit 75 % Polyethylenterephthalat-Fasern vereinigt, um einen innig gemischten kardierten Vliesstoff mit 100 g/m<sup>2</sup> (3 oz/yd<sup>2</sup>) zu bilden. Der Vliesstoff wurde aktiviert und einem Bindefestigkeitstest unterzogen, indem man den innig gemischten Vliesstoff auf einer Presse band, wobei die obere und untere erwärmte Platte den Vliesstoff unter Druck kontaktierten. Die Aktivierung betrug 30 Sekunden bei Temperaturen im Bereich von 93 bis 135 °C (200 bis 275°F). 2,5 cm (1 Inch) breite Streifen wurden verwendet, um die Instron-Zugfestigkeiten bei einer 13 cm (5 Inch) Messgerätlänge zu erhalten. Die Ergebnisse der Bindefestigkeitstests sind in Einzelheiten in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführt.

TABELLE 2

PET/Einkomponenten-Vliesstoffproben

Vliesstoff mit Binderfaser aus Copolyester mit I.V. von 0,47			
Aktivierungstemp. °C/°F	durchschn. Bruch- kraft, g	durchschn. Dehnung, %	durchschn. Modul g
93/100	333	12,0	12.637
107/225	820	4,1	61.637
121/250	2899	15,3	116.625
135/275	4837	22,6	97.984

Vliesstoff mit Binderfaser aus Copolyester mit I.V. von 0,59			
Aktivierungstemp. °C/°F	durchschn. Bruch- kraft, g	durchschn. Dehnung, %	durchschn. Modul g
93/100	35	18,5	481
107/225	196	5,0	9.273
121/250	617	6,9	29.340
135/275	2366	15,4	71.949

**[0058]** Ähnliche Tests wurden auch mit einer coextrudierten Mantel/Kern-Zweikomponenten-Binderfaser mit 35 % Bindermantel aus einem Copolyester mit einer I.V. von 0,41 und 65 % Polyethylterephthalat-Kern mit etwa  $4,4 \times 10^{-4}$  g/m (4 Denier) durchgeführt. Es wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.  
Beispiel 3 Binefestigkeitstests von Binderfasern.

**[0059]** Einkomponenten-Binderfasern wurden aus einem Terephthalat-Copolyester gebildet, der 31 Mol-% 1,4-Cyclohexandimethanol, 69 % Ethylenglycol und eine Dicarbonsäure-Komponente enthielt, die 100 Mol-% Dimethylterephthalat enthielt.

**[0060]** Eine erste Einkomponenten-Binderfaser wurde aus einem ersten Copolyester gebildet, der in Anwesenheit eines Katalysatorsystems mit einer geringen Menge an katalytischen Materialien gebildet wurde. Beim ersten Copolyester fand ein Esteraustausch-Reaktionsschritt in Anwesenheit eines Katalysatorsystems statt, das 35 ppm Ti (als Tetraisopropyltitanat) und 46 ppm Mn (als Manganacetat) enthielt. Vor Beginn eines Polykondensationsschrittes wurden 50 ppm Co (als Cobaltacetat) zum Katalysatorsystem gegeben, und ein katalytischer Inhibitor, der Mropol®A von Du Pont umfasste, wurde in einer Menge von 70 ppm P dazugegeben. Der erste Copolyester wurde mit einer I.V. von 0,47 gebildet und besaß ein Denier von etwa  $3,3 \times 10^{-4}$  g/m (3 Denier).

**[0061]** Eine zweite Einkomponenten-Binderfaser wurde aus den Copolyester-Pellets von Beispiel 1 mit einer I.V. von 0,47 gebildet. Die Copolyester-Pellets mit I.V. von 0,47 aus Beispiel 1 wurden in Anwesenheit eines Katalysatorsystems mit geringerer Konzentration gebildet. Die zweite Einkomponenten-Binderfaser besaß ein Denier von etwa  $3,3 \times 10^{-4}$  g/m (3 Denier).

**[0062]** Die erste und zweite Einkomponenten-Binderfaser wurden mit Polyethylterephthalat-Fasern mit einem Denier von  $6,7 \times 10^{-4}$  g/m (6 Denier) vereinigt, um einen Vliesstoff zu bilden. Die Binderfaser umfasste 25 % des Vliesstoffes wobei die Polyethylterephthalat-Fasern die anderen 75 % umfassten. Das Vlies, das die Binderfasern enthielt, wurde aktiviert und einem Binefestigkeitstest durch die im vorstehenden Beispiel 2 beschriebenen Verfahren unterzogen, mit der Ausnahme, dass man die obere und untere Platte einen Spalt aufweisen ließ, um einen Berührungskontakt ohne irgendeinen am Druckmesser registrierten Druck zu ermöglichen. Die Ergebnisse der Binefestigkeitstests sind nachstehend in Tabelle 3 angegeben.

TABELLE 3

Vliesstoff mit Binderfaser aus erstem Copolyester			
Aktivierungstemp. °C/°F	durchschn. Bruch- kraft, g	durchschn. Dehnung, %	durchschn. Modul, g
149/300	2.591	18	31.636
163/325	2.476	26	17.340

Vliesstoff mit Binderfaser aus zweitem Copolyester			
Aktivierungstemp. °C/°F	durchschn. Bruch- kraft, g	durchschn. Dehnung, %	durchschn. Modul, g
149/300	2.434	17	45.586
163/325	2.661	21	27.966

[0063] Wie anhand der vorstehenden Tabelle 3 gezeigt, schien die Verwendung von verschiedenen Mengen an Katalysatormaterialien innerhalb des Bereichs der Erfindung die Bindefestigkeit der Binderfasern, die mit ähnlichen inneren Viskositäten hergestellt waren, nicht signifikant zu beeinflussen.

Beispiel 4 Einkomponenten-Binderfasern wurden aus Copolyestern gebildet, die 31 Mol-% 1,4-Cyclohexandimethanol, 69 % Ethylenglycol und eine Dicarbonsäure-Komponente enthielten, welche 100 Mol-% Dimethylterephthalat enthielt. Eine erste Einkomponenten-Binderfaser wurde aus dem zweiten Copolyester mit niedriger I.V., weniger Katalysator von Beispiel 3 hergestellt. Eine zweite Einkomponenten-Binderfaser wurde aus dem Copolyester von Beispiel 1 mit einer I.V. von 0,59 hergestellt. Sowohl die erste als auch die zweite Einkomponenten-Binderfaser wurden durch das in Beispiel 2 beschriebene Verfahren hergestellt. Innig gemischte, kardierte Vliesstoffe wurden aus der ersten und zweiten Einkomponenten-Binderfaser durch das in Beispiel 2 beschriebene Verfahren hergestellt. Bindefestigkeitstests wurden ähnlich jenem, der in Beispiel 3 beschrieben ist, durchgeführt. Die Ergebnisse der Bindefestigkeitstests sind nachstehend in Tabelle 4 wiedergegeben.

TABELLE 4

Vliesstoff mit Binderfaser aus Copolyester mit I.V. 0,47			
Aktivierungstemp. °C/°F	durchschn. Bruch- kraft, g	durchschn. Dehnung, %	durchschn. Modul, g
107/225	133	7	5.841
121/250	393	6	15.827
135/275	883	12	29.362
149/300	2.434	17	45.586
163/325	2.661	21	27.966
Vliesstoff mit Binderfaser aus Copolyester mit I.V. 0,59			
Aktivierungstemp. °C/°F	durchschn. Bruch- kraft, g	durchschn. Dehnung, %	durchschn. Modul, g
107/225	45	20	652
121/250	219	5	7.947
135/275	590	12	15.372
149/300	1.748	22	20.433
163/325	2.640	29	17.902

**[0064]** Wie in Tabelle 4 gezeigt, besaßen die Binderfasern, die mit der niedrigeren I.V. von 0,47 hergestellt waren, eine höhere Bindefestigkeit bei niedrigeren Aktivierungstemperaturen.

Beispiel 5 PET-Copolyester mit niedriger Viskosität, die eine 30/70 cis/trans-Mischung von 1,4-Cyclohexandimethanol enthalten.

**[0065]** Es wurde ein Polyethylenterephthalat-Copolyester aus einer Glycol-Komponente und einer Dicarbonsäure-Komponente gebildet. Die Glycol-Komponente enthielt 31 Mol-% einer 30/70 cis/trans-Mischung von 1,4-Cyclohexandimethanol und 69 Mol-% Ethylenglycol. Die Dicarbonsäure-Komponente umfasste 100 Mol-% Dimethylterephthalat. Der Polyethylenterephthalat-Copolyester wurde durch ein Schmelzphasen-Polykondensationsverfahren unter Verwendung eines Katalysatorsystems hergestellt, das 32 ppm Ti, 46 ppm Mn, 50 ppm Co und 70 ppm P enthielt. Der gebildete Polyethylenterephthalat-Copolyester wies eine I.V. von 0,50 auf.

**[0066]** Pellets dieses Copolyesters wurden 2 Stunden bei 60 °C getrocknet und dann zu Multifilament-Fasern mit  $1 \times 10^{-3}$  g/m (9 Denier)-Filament unter Verwendung einer Spinnöse mit 332 Löchern (0,55 mm Öffnung) mit einer Aufnahmegeschwindigkeit von 1000 m/m, einer Schmelzspinnntemperatur von 240 °C und einer Extrusionsrate von 19,5 kg pro Stunde (43 Pfund pro Stunde) schmelzextrudiert. Eine Geschwindigkeit von 4,1 m<sup>3</sup> pro Minute (145 Kubikfuß pro Minute) wurde verwendet, um die Filamente bei der Extrusion zu quenchen. Die wie gesponnenen Fasern wurden anschließend in einem Einstufen-Ziehverfahren unter Verwendung eines Wasserbads bei 68 °C gezogen. Die Fasern wurden unter Verwendung einer Klappereinheit von 655 mBar (9,5 psi) ohne Frischdampf so Stauchkammer-gekräuselt, dass 7,5 Kräuselungen pro Inch und ein Kräuselwinkel von 90° geliefert wurden. Die Faser wurde 2 Minuten bei 60 °C in entspanntem Zustand getrocknet. Es wurde bestimmt, dass die resultierende Spinnfaser  $3,3 \times 10^{-4}$  g/m (3 Denier) pro Filament aufwies.

**[0067]** Ähnlich gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn der Copolyester vor dem Spinnvorgang nicht getrocknet wurde.

**[0068]** Fasern wurden auch leicht aus PET-Copolyestern produziert, die 22 Mol-% CHDM (I.V. 0,40) oder 45 Mol-% CHDM (I.V. 0,49) enthielten.

Beispiel 6 Herstellung von Vliesstoff

**[0069]** Eine Einkomponenten-Binderfaser mit  $3,3 \times 10^{-4}$  g/m (3 Denier) pro Filament aus Beispiel 5 wurde mit Polyethylenterephthalat-Spinnfasern ( $2,5 \times 10^{-4}$  g/m (2 1/4 Denier pro Filament) so gemischt, dass eine Mischung geliefert wurde, die 20 Gew.-% Binderfaser enthielt. Ein ähnlicher gemischter Vliesstoff mit 42 g/m<sup>2</sup> (1 1/4 oz/yd<sup>2</sup>) wurde durch Kardieren gebildet. Der Vliesstoff wurde durch Fördern des Vlieses durch einen Infrarotofen, gefolgt von Heißquetschen (80 °C), gebunden. Es wurde eine gute Zugfestigkeit in Maschinen- und Querrichtung und eine gute Drapierfähigkeit erhalten.

**[0070]** Eine gute Bindung wurde auch erhalten, indem man das Vlies aus der Karde durch einen Ofen mit Luftströmung bei 150 °C mit zweiminütiger Verweilzeit leitete.

**[0071]** Es wurde festgestellt, dass Binderfasern aus den Zusammensetzungen dieser Erfindung auch durch Ultraschall- und Radiofrequenz aktivierbar sind.

Beispiel 7 Herstellung von leuchtend gefärbtem Vliesstoff.

**[0072]** Ein 50 g/m<sup>2</sup> (1 1/2 oz/yd<sup>2</sup>)-Vliesstoff wurde ähnlich wie in Beispiel 6 hergestellt; jedoch war der Matrix-Polyester rot gefärbt. Die klaren, nicht-opaken Bindungen, die durch die Einkomponenten-Binderfaser aus Beispiel 5 geliefert wurden, beeinflussten minimal die Leuchtkraft des Farbtons. Dies ist ein Vorteil gegenüber mit Isophthalsäure modifizierten Polyethylenterephthalat-Copolyester-Binderfasern, die im Allgemeinen opaquer sind und häufig zu einem matten, trüben Aussehen bei gefärbten Gütern beitragen.

Beispiel 8 Mantel/Kern-Bikomponenten-Faser

**[0073]** Eine 50/50 Mantel/Kern-Bikomponenten-Faser wurde unter Verwendung von Polyethylenterephthalat-Homopolymer (I.V. 0,54) als Kern und einem Polyethylenterephthalat-Copolyester, der dem von Beispiel 5 ähnlich war (I.V. 0,41), als Mantel hergestellt. Die Bikomponenten-Faser wurde wie folgt gebildet: Kristallisierte getrocknete Pellets aus PET wurden in einem Extruder geschmolzen und als Kern bei einer Schmelztemperatur von 295 °C eingespeist. Getrocknete Pellets aus PET-Copolyester wurden zum Einfülltrichter des Extruders transportiert, welcher den Mantel-Schmelzstrom einspeiste. Der Mantelstrom wurde bei einer Schmelztemperatur von 225 °C extrudiert. Die geschmolzenen Ströme werden durch eine Spinnöse mit einer Mantel/Kern-Lochkonfiguration bei Zudosierungsgeschwindigkeiten coextrudiert, welche so eingestellt sind, dass sie Fasern mit einem 50 % Copolyestermantel/50 % PET-Kern produzieren. Eine ähnliche 35/65 Man-

tel/Kern-Bikomponenten-Faser wurde ebenfalls in Filament- und Spinnform erzeugt. Die Fasern wurden mit solchen Ziehrollengeschwindigkeiten gezogen, dass Fasern aus Filamenten mit  $4,4 \times 10^{-4}$  g/m (4 Denier) erzeugt wurden, die dann gekräuselt und zu Spinnfasern (51 mm lang) geschnitten wurden.

**[0074]** Diese Zweikomponenten-Binderfasern sind bei der Herstellung von Vliestoffen und Wattierungsstoffen mit hoher Bauschigkeit in Kombinationen mit Polyethylenterephthalat und/oder anderen Matrix-Spinnfasern nützlich. Diese Binderfasern können auch in 100 %-iger Form verwendet werden.

### Patentansprüche

1. Binderfaser, umfassend einen Copolyester, der gebildet ist aus dem Reaktionsprodukt von: einer Glycol-Komponente mit einer Dicarbonsäure-Komponente, wobei die Glycol-Komponente 1,4-Cyclohexandimethanol in einer Menge im Bereich von 10 bis 60 Mol-% und Ethylenglycol in einer Menge im Bereich von 40 bis 90 Mol-% umfasst, wobei mindestens 90 Mol-% der Dicarbonsäure-Komponente ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Säuren, Estern und Anhydriden von Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und deren Mischungen und wobei der Copolyester eine innere Viskosität (I.V.) zwischen 0,36 bis 0,58 aufweist, gemessen bei 25 °C unter Verwendung von 0,5 g Polymer pro 100 ml eines Lösungsmittels, das aus 60 Gew.-% Phenol und 40 Gew.-% Tetrachlorethan besteht (ASTM D-2857-70).
2. Binderfaser nach Anspruch 1, bei der bei einer Aktivierungstemperatur von weniger als 135 °C (275°F) die Binderfaser eine überlegene Bindungsfestigkeit besitzt, wenn sie mit einer Binderfaser verglichen wird, die aus einem Copolyester mit einer I.V. von 0,6 oder mehr gebildet ist.
3. Binderfaser nach Anspruch 1, bei der die Binderfaser durch Ultraschall- und Radiofrequenzen aktiviert werden kann.
4. Binderfaser nach Anspruch 1, bei der die Binderfaser ein Denier im Bereich von  $1,11 \times 10^{-4}$  g/m (1 Denier) bis  $2,22 \times 10^{-3}$  g/m (20 Denier) aufweist.
5. Binderfaser nach Anspruch 1, bei der die Binderfaser eine Einkomponenten-Binderfaser ist.
6. Binderfaser nach Anspruch 1, bei der die Binderfaser eine Zweikomponenten-Binderfaser ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen