

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96147261
608L 67102 (2006.01)
※ 申請日期：96.12.11
※IPC 分類：C08K 3/10 (2006.01)
608K 3/102 (2006.01)
B65D 81/126 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於封裝之除氧聚酯

OXYGEN-SCAVENGING POLYESTERS USEFUL FOR PACKAGING

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商伊士曼化學公司

EASTMAN CHEMICAL COMPANY

代表人：(中文/英文)

麥可 J 布萊克

BLAKE, MICHAEL J.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國田納西州金斯普特市南威爾克斯大道200號

200 SOUTH WILCOX DRIVE, KINGSPORT, TENNESSEE 37660,

U. S. A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 傑森 克里斯多夫 真金賜
JENKINS, JASON CHRISTOPHER
2. 雷貝卡 佛洛 摩若
MORROW, REBEKAH FAUVER
3. 馬克 艾德華 史特瓦
STEWART, MARK EDWARD

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年12月28日；11/646,696

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於除氧聚酯、其製造方法及其在適於封裝之聚酯中或與適於封裝之聚酯摻合以提供具有改良之除氧特性之封裝組合物的用途。

【先前技術】

許多食物及飲料產品對氧氣敏感且即使在暴露於極低含量之氧氣時亦經歷顯著變質。限制該等對氧氣敏感之物品暴露於氧氣可保持此等物品之品質且增加其存放期。藉由限制封裝系統中對氧氣敏感之食物物品的氧氣暴露，可保持食物物品之品質且減少腐壞。因此，該封裝可將庫存物品保存更長久，藉此降低補進存貨之成本及浪費造成之成本。

聚酯聚合物，且尤其聚對苯二甲酸乙二酯(PET)均聚物及共聚物，通常用於封裝應用中。PET具有許多對封裝有價值之特性，但對一些應用而言缺乏足夠氣體阻障，限制其在對氧氣敏感產品(諸如啤酒、果汁、柑橘產品、以西紅柿為主之產品及無菌封裝之肉類)之封裝中的用途。已提出多層結構以改良PET之氣體阻障。具有卓越氧氣阻障(被動型阻障)或除氧特性(主動型阻障)之聚合物可與PET組合以製造由個別聚合物組成之層狀結構。亦已將阻障聚合物與PET之摻合物用於改良封裝之氧氣阻障。

間二甲苯二胺己二酸酯為由衍生自間二甲苯二胺與己二酸之重複單元組成的聚醯胺，其可與PET摻合以提供對氧

氣侵入具有一定程度之抵抗性之封裝。可於聚醯胺或PET與聚醯胺之摻合物中添加諸如鈷鹽之過渡金屬鹽以催化及積極促進聚醯胺聚合物之氧化，藉此進一步增強封裝之氧氣阻障特徵。使用化學移除遷移穿過封裝壁之氧氣的活性除氧劑可為降低封裝中所用塑膠之透氧率的極有效方法。然而，與其使用有關之缺點為在達到完全清除活性之前通常存在較長之"誘導時間"。此不足可藉由增加封裝中聚醯胺之含量來部分解決。然而，此可能會增加最終封裝之成本，且可能對封裝外觀產生不欲之影響，諸如增加混濁度或非所要之顏色。該等除氧劑濃度之增加亦可能會使封裝之製造及再利用複雜化。

JP 46043262揭示由聚酯模製之纖維，其中至少80%之重複結構單元為具有碳-碳不飽和鍵之對苯二甲酸乙二酯。具有不飽和鍵之化合物係以相對於聚酯重複單元0.5-10莫耳%之量使用。接著將此等經改質聚酯接枝以改良纖維之可染性、抗起毛起球性及抗靜電特性。

美國專利申請公開案第2006/0116452號揭示包含醯亞胺化合物及可氧化聚合物之吸氧劑。較佳可氧化聚合物為彼等具有第二及第三碳原子者。

美國專利第5,399,289號揭示除氧組合物，其包含每100 g聚合物具有0.01-1.0當量碳-碳雙鍵之烯系不飽和烴聚合物及過渡金屬催化劑且可併入至各種類型之層中。

美國專利第5,639,815號揭示封裝之壁，其包括一包括聚合物之層且能夠經由其可氧化有機組份之金屬催化氧化中

除氧。可氧化有機組份較佳自身為聚合物且可為組合物中僅有之聚合物。較佳組合物包括含有200 ppm鈷作為催化劑之96%聚對苯二甲酸乙二酯與4%聚(間二甲苯己二醯胺)之摻合物，據稱其在形成為瓶子時具有良好滲透-時間效能。

美國專利第5,859,145號揭示使具有聚烯系主鏈及側位酸及/或酯部分之聚合物酯化及/或轉酯化的方法，該方法包含使聚合物之熔融物與轉酯化化合物接觸以便聚合物經歷酯化及/或轉酯化但不發生醇解。經酯化或轉酯化之聚合物亦具有種類及/或數目與未反應聚合物不同之側接酯部分。該方法可包括添加一定量之有效促進除氧的過渡金屬鹽。亦揭示包括包含烯系或聚烯系主鏈及側接或末端部分(包含，含有苯甲酸、烯丙基或醚之基團)之組份的組合物。

美國專利第6,083,585號揭示包括縮合共聚物之組合物，該共聚物主要包含聚酯區段及除氧量之聚烯烴寡聚物區段。聚酯區段包含衍生自典型瓶及封裝聚酯(諸如PET及PEN)之區段。共聚物較佳係由反應性擠壓期間之轉酯化形成且通常包含約0.5至約12重量%的聚烯烴寡聚物區段。

美國專利第6,780,916號揭示在伸展時提供良好光學特性且有效除氧之樹脂組合物，該樹脂組合物包含成膜聚酯及有效量之除氧顆粒，該等顆粒具有使得尺寸小於約25微米之顆粒不超過由包括顆粒外觀密度之式定義之濃度的粒徑分布。據稱，用於所述聚合物之合適二醇包括1,4-丁二

醇。

此項技術中仍對具有使其適用於封裝應用之除氧特性的聚酯組合物存在需要。

【發明內容】

在一態樣中，本發明係關於包括以構成100莫耳%之聚酯組合物中二醇殘基總量計約1莫耳%至約50莫耳%之量的具有4至8個碳原子之一或多種不飽和二醇殘基，及以構成100莫耳%之聚酯組合物中的二羧酸殘基之總量計至少50莫耳%之量的具有2至20個碳原子的一或多種脂族二羧酸殘基。或者，一或多種不飽和二醇殘基可以在各狀況下構成100莫耳%之聚酯組合物中二醇殘基之總量計2莫耳%至20莫耳%，或5莫耳%至15莫耳%之量存在。

適用於本發明之一或多種不飽和二醇包括2-丁烯-1,4-二醇；2-戊烯-1,5-二醇；3-丁烯-1,5-二醇；2-己烯-1,6-二醇；3-己烯-1,6-二醇；2-庚烯-1,7-二醇；3-庚烯-1,7-二醇；4-庚烯-1,7-二醇；2-辛烯-1,8-二醇；3-辛烯-1,8-二醇；及4-辛烯-1,8-二醇。

一或多種脂族二羧酸殘基可包含(例如)在各狀況下以構成100莫耳%之聚酯組合物中二羧酸或二羧酸酐殘基之總量計至少50莫耳%，或至少75%之量存在的(例如)己二酸殘基。

本發明聚酯組合物可進一步包含具有2至20個碳原子之一或多種脂族二醇殘基，或例如下列各物中之一或多者：乙二醇、二乙二醇(DEG)；三乙二醇；丙-1,3-二醇；丁-

1,4-二 醇 ； 戊 -1,5-二 醇 ； 己 -1,6-二 醇 ； 3-甲 基 戊 二 醇 -(2,4) ； 2-甲 基 戊 二 醇 -(1,4) ； 2,2,4-三 甲 基 戊 -二 醇 -(1,3) ； 2,5-乙 基 己 二 醇 -(1,3) ； 2,2-二 乙 基 丙 二 醇 -(1,3) ； 或 己 二 醇 -(1,3) 。

在一態樣中，本發明聚酯組合物可包含以在各狀況下構成100莫耳%之聚酯組合物中二醇殘基之總量計(例如)至少20莫耳%之量，或至少50莫耳%之量，或至少75莫耳%之量的乙二醇殘基。

在另一態樣中，以構成100莫耳%之聚酯組合物中二醇殘基之總量計，一或多種不飽和二醇可包含(例如)2莫耳%至20莫耳%之量存在的2-丁烯-1,4-二 醇，且聚酯組合物進一步包含以至少50莫耳%之量存在的乙二醇殘基。

在另一態樣中，以構成100莫耳%之一或多種聚酯中二醇殘基之總量計，2-丁烯-1,4-二 醇殘基可以5莫耳%至15莫耳%之量存在，且乙二醇殘基係以至少75莫耳%之量存在。

本發明聚酯組合物可進一步包含(例如)以構成100莫耳%聚酯組合物中二醇殘基總量計至多約5莫耳%二乙二醇(DEG)殘基。

聚酯組合物可進一步包含下列各物中一或多者之殘基：草酸或草酸酐；丙二酸或丙二酸酐；丁二酸或丁二酸酐；戊二酸或戊二酸酐；庚二酸或庚二酸酐；辛二酸或辛二酸酐，壬二酸或壬二酸酐；癸二酸或癸二酸酐；十一烷二酸或十一烷二酸酐；或十二烷二酸或十二烷二酸酐。

在另一態樣中，如下文所述，本發明聚酯組合物可進一步包含具有8至14個碳原子的一或多種芳族二羧酸殘基。

在另一態樣中，本發明亦係關於封裝組合物，諸如彼等包含一或多種不飽和二醇殘基且具有一或多種脂族二羧酸者，且進一步(例如)藉由摻合包含以封裝組合物總重量計至少75重量%之量提供的一或多種聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物。

在該等封裝組合物中，一或多種聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物或者可在各狀況下以聚酯組合物總重量計至少90莫耳%，或至少95重量之量存在。

此外，剛所述之一或多種聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物可由以構成100莫耳%之一或多種聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物中之二羧酸/二醇單元的總莫耳數計至少75莫耳%之量的聚對苯二甲酸乙二酯單元構成。一或多種聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物可進一步包含下列各物中一或多者的殘基：二乙二醇(DEG)；三乙二醇；丙-1,3-二醇；丁-1,4-二醇；戊-1,5-二醇；己-1,6-二醇；3-甲基戊二醇-(2,4)；2-甲基戊二醇-(1,4)；2,2,4-三甲基戊二醇-(1,3)；2,5-乙基己二醇-(1,3)；2,2-二乙基丙二醇-(1,3)；或己二醇-(1,3)。

在另一態樣中，一或多種聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物可進一步包含以構成100莫耳%之聚酯組合物中二羧酸或二羧酸酐殘基之總量計至多約10莫耳%之量的間苯二甲酸殘基。

在另一態樣中，所述封裝組合物可進一步包含(例如)在各狀況下以封裝組合物總重量計約10 ppm至約1,000 ppm金屬之量，或20 ppm至750 ppm，或25 ppm至500 ppm之量存在的一或多種過渡金屬。一或多種過渡金屬可包含一或多種過渡金屬鹽，或(例如)可以下列氧化態中之一或多者提供：錳II或III、鐵II或III、鈷II或III、鎳II或III、銅I或II、銻II、III或IV或鈦I、II或IV。

在另一態樣中，一或多種過渡金屬可以氯化物、乙酸鹽、乙醯基丙酮酸鹽、硬脂酸鹽、棕櫚酸鹽、2-乙基己酸鹽、新癸酸鹽或環烷酸鹽中之一或多者的鹽形式提供。

在另一態樣中，本發明封裝組合物可具有(例如)至少0.65 dL/g，或0.75 dL/g至1.15 dL/g之固有黏度且可具有(例如)不超過265°C之熔點。

本發明封裝組合物可為多種形式，例如為吹塑瓶形式或為瓶預成型坯形式。

【實施方式】

藉由參看以下實施方式及其中提供之實例可更容易地理解本發明。

如說明書及隨附申請專利範圍中所用，除非上下文明確另外說明，否則單數形式"一"及"該"包括複數個指示物。舉例而言，提及加工或製造一"聚合物"、"預成型坯"、"物品"、"容器"或"瓶"意欲包括加工或製造複數個聚合物、預成型坯、物品、容器或瓶。提及含有或包括"一"成份或"一"聚合物之組合物分別意欲除所指定者以外亦分別包括

其他成份或其他聚合物。

如下文進一步描述，除非另外說明，否則本說明書全文所述之固有黏度值係如自在25℃下在60/40重量/重量苯酚/四氯乙烷中所量測之固有黏度所計算以單位dL/g來闡述。

除非申請專利範圍中明確排除，否則"包含"或"含有"或"包括"意謂組合物或物品或方法中至少存在指定化合物、元素、物品或方法步驟等，但不排除其他化合物、催化劑、材料、顆粒、方法步驟等之存在，即使該等其他化合物、材料、顆粒、方法步驟等與所指定者具有相同功能。

亦應瞭解提及一或多個方法步驟不排除在組合之所列舉步驟之前或之後存在其他方法步驟，或彼等明確鑑別之步驟之間存在插入方法步驟。此外，加工步驟或成份之字母標記為鑑別離散活性或成份之便利方式，且除非另外說明，否則所引用之字母標記可以任何順序排列。

應進一步瞭解，如本文所用之術語"二羧酸"及"二羧酸酯"意欲涵蓋相應酸酐、酯及酸氯化物。因此，術語"二羧酸殘基"包括彼等以酸、酐、單酯或二酯、酸氯化物或其任何組合之形式提供給聚合反應者。

亦應瞭解當使用措辭"約"描述數值或範圍時，其亦欲包括使用該措辭所修飾之精確數值或範圍。

當吾人稱本發明之聚酯組合物包含一或多種聚酯時，意謂聚酯組合物可由單個聚合產物或多個聚合之產物構成(無論多個聚酯之單體相同或不同)，或本發明之聚酯組合物可為多個聚合之產物，其中多個聚酯實質上具有不同特

徵，例如與除氧濃縮物摻合之封裝聚酯。

舉例而言，在聚酯組合物具有相對大量之一或多種不飽和二醇殘基之彼等狀況下，二醇可由單個聚酯或多個聚酯提供，其各自僅包含不飽和二醇殘基總量之一部分。此外，不飽和二醇之殘基可與其他所述殘基存在於同一聚酯中，或不飽和二醇之殘基可存在於(例如)與包含對苯二甲酸或己二酸殘基之聚酯不同之聚酯中。

類似地，若本發明之聚酯組合物包含相對大量之對苯二甲酸殘基，則對苯二甲酸可由可含有或可不含有一或多種不飽和二醇殘基的單個聚酯提供。此外，對苯二甲酸殘基可由一種以上聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物提供，其(例如)接著可與含有不飽和二醇殘基之一或多種聚酯摻合。因此，當吾人稱本發明聚酯組合物之一或多種聚酯包含一或多種單體之殘基時，並非所有聚酯均需要含有該等殘基，或並非需要組合物含有一種以上聚酯，因為單個聚酯可含有所述之所有殘基。類似地，當吾人稱聚酯組合物包含單體殘基時，則該等單體殘基可提供於單個聚酯或多個聚酯中，該等聚酯可為與彼等含有任何其他所述殘基者相同或不同之聚酯。

因為聚酯可彼此摻合且隨後丟失其單獨特徵(尤其在高溫下摻合時)，所以除非另外說明，否則提供給組合物聚酯組合物之殘基的方式並不特別關鍵，儘管(例如)製備除氧濃縮物，且隨後將該濃縮物與一或多種聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物摻合以便製備含有所要殘基之本發明

組合物實際上可為有利地。在一態樣中，本發明係關於包括以構成100莫耳%之聚酯組合物之聚酯中二醇之總量計(例如)自少至0.01莫耳%至高達50莫耳%或甚至100莫耳%廣泛變動之量存在的具有4至8個碳之一或多種不飽和脂族二醇殘基(例如2-丁烯-1,4-二醇)之除氧聚酯組合物。本發明之聚酯組合物進一步包含以構成100莫耳%聚酯組合物中二羧酸殘基之總量計(例如)至少50莫耳%之量存在的具有2至20個碳原子之一或多種脂族二羧酸(且尤其為己二酸)殘基。

根據本發明，如本文進一步所述，具有4至8個碳之一或多種不飽和脂族二醇殘基(在下文中有時描述為"不飽和二醇殘基"或甚至"不飽和二醇")尤其在與一或多種過渡金屬氧化催化劑組合時提供除氧作用。組合物中所存在之不飽和二醇殘基提供使組合物適用於對氧氣敏感之產品的封裝的特性。

在一態樣中，本發明之不飽和二醇(例如2-丁烯-1,4-二醇)殘基可以使其尤其適用於封裝的相對小之量存在於除氧聚酯組合物中，例如以約0.01莫耳%至約10莫耳%之量併入至(例如)聚對苯二甲酸乙二酯聚合製程中以製備具有除氧作用之聚對苯二甲酸乙二酯共聚物，或以隨後經熔融摻合之單獨聚酯聚合或藉由一些其他方式併入至聚酯組合物中。

在另一態樣中，可將本發明之不飽和二醇(且尤其為2-丁烯-1,4-二醇)殘基以除氧濃縮物形式提供至本發明之聚

酯組合物中，以構成100莫耳%之除氧聚酯濃縮物中二醇的總殘基計，該等濃縮物包含相對大量，例如約1莫耳%至高達100莫耳%之不飽和二醇或高達約50莫耳%不飽和二醇殘基。如本文進一步所述，此等除氧聚酯濃縮物在與大量一或多種其他聚酯摻合時，且尤其在與一或多種聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物摻合時可用於提供除氧作用。

剛描述之該等除氧聚酯濃縮物可視情況包括(例如)以構成100莫耳%之除氧聚酯中二羧酸之總量計約5莫耳%至100莫耳%之量的己二酸殘基。當製備為具有大量己二酸之濃縮物時，該等除氧聚酯濃縮物之聚合在低於彼等製備諸如聚對苯二甲酸乙二酯均聚物及共聚物之典型封裝聚酯之溫度的溫度下為令人滿意的。因此，當隨後添加至一或多種聚酯中以製造本發明之除氧聚酯組合物時，當與在較高聚合溫度下製造且其中不飽和二醇殘基係在聚合期間直接併入至聚酯中之除氧聚酯組合物(諸如聚對苯二甲酸乙二酯均聚物及共聚物)相比時，此等除氧濃縮物可提供改良之除氧作用。

此等濃縮物可進一步包含一或多種其他二羧酸(無論脂族、脂環族或芳基二羧酸)殘基及一或多種其他二醇(無論脂族、脂環族或芳基二醇，且尤其為諸如彼等來自乙二醇者之脂族二醇殘基)殘基。

在另一態樣中，本發明係關於適用於封裝之除氧聚酯組合物，其包含(例如)相對於聚酯組合物總重量以至少75重

量%，或至少85重量%，或至少92重量%，或至少95重量%或更高之量存在的一或多種聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物(下文亦簡稱為"PET聚合物")。此等除氧聚酯組合物進一步包含以(例如)已描述之量且(例如)由或以一或多種除氧濃縮物形式提供的一或多種不飽和二醇(諸如2-丁烯-1,4-二醇)殘基。

在各種態樣中，除氧聚酯濃縮物可(例如)在各狀況下相對於本發明聚酯組合物總重量以至多約5重量%，或至多約2重量%，或至多1重量%之量，或0.5重量%至5重量%之量存在於本發明之聚酯組合物中。

本發明聚酯組合物可進一步包含(例如)相對於聚酯組合物總重量以約10 ppm至約1,000 ppm金屬之量存在的過渡金屬作為氧化催化劑。剛描述之本發明聚酯組合物適用於封裝，且在保持使組合物適用於多種封裝應用(且尤其適用作瓶預成型坯及吹塑瓶)之特性的同時展現除氧特性。

本發明不飽和二醇之特徵為具有4至8個碳原子及至少一個雙鍵。實例包括諸如以下各物之脂族二醇：2-丁烯-1,4-二醇；2-戊烯-1,5-二醇；3-丁烯-1,5-二醇；2-己烯-1,6-二醇；3-己烯-1,6-二醇；2-庚烯-1,7-二醇；3-庚烯-1,7-二醇；4-庚烯-1,7-二醇；2-辛烯-1,8-二醇；3-辛烯-1,8-二醇；及4-辛烯-1,8-二醇。

在一重要態樣中，適用於本發明之不飽和二醇包含單獨或與具有4至8個碳原子之一或多種其他不飽和二醇混雜之2-丁烯-1,4-二醇。

如本文所用之術語"2-丁烯-1,4-二醇殘基"意欲包括衍生自2-丁烯-1,4-二醇(Chem. Abs. No. 110-64-5, 不管其為順式或反式異構體)以及相應酯及醚的殘基。2-丁烯-1,4-二醇亦稱作1,4-二羥基-2-丁烯。

當吾人稱本發明聚酯包含具有4至8個碳原子之不飽和二醇殘基時, 期望措辭"殘基"具有其在此項技術中公認之含義, 亦即其為當分子在縮合或轉酯化反應中反應形成聚酯時保留在聚酯聚合物中之分子的部分。本發明聚酯為聚縮合或轉酯化反應之產物, 在上述反應中羧基與醇基(諸如本發明不飽和二醇之醇基)組合形成酯基, 或包含酯基之聚酯與具有可轉酯化基團之聚合物及尤其具有酯鍵之聚合物發生轉酯化。

在一態樣中, 本發明係關於除氧聚酯組合物, 其具有一或多種不飽和二醇(尤其2-丁烯-1,4-二醇)殘基及對苯二甲酸殘基。尤其在對苯二甲酸殘基係由一或多種聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物("PET聚合物")提供時, 此等除氧聚酯組合物適用於封裝, 該等組合物進一步特徵為具有改良之除氧特性。

因此在另一態樣中, 本發明聚酯組合物可由除氧聚酯濃縮物構成, 其中濃縮物包含相對大量之一或多種本發明不飽和二醇殘基。

在另一態樣中, 本發明係關於藉由將除氧濃縮物與諸如一或多種PET均聚物或共聚物之聚酯摻合從而直接聚合來製造聚酯組合物之方法, 及由該等具有除氧特性之聚酯組

合物製造封裝之方法。

在另一態樣中，本發明係關於由剛所述之聚酯組合物製造之封裝，及製造該封裝之方法，及尤其包含剛所述之聚酯組合物的預成型坯及吹塑物品(諸如瓶)。

當用以製造用於碳酸軟飲料、果汁、水及其類似物之容器時，本發明之除氧聚酯組合物通常展現高分子量且具有相應之高固有黏度(IV)。

因此在一態樣中，聚酯組合物之固有黏度可為至少 0.65 dL/g，或至少 0.70 dL/g，或至少 0.75 dL/g，或至少 0.80 dL/g，至少 0.82 dL/g，或至少 0.84 dL/g，或至少 0.85 dL/g，或至少 0.86 dL/g，或至少 0.90 dL/g，至多約 0.95 dL/g，或至多約 1.0 dL/g，或至多約 1.1 dL/g。

較高固有黏度之益處包括對化學試劑之侵襲較不敏感，且展現較小應力破裂性。

在一態樣中，本發明係關於適用作封裝之除氧聚酯組合物，該等聚酯組合物包含一或多種聚酯，該等聚酯具有已併入其中之具有 4 至 8 個碳原子之一或多種不飽和二醇(例如，2-丁烯-1,4-二醇)殘基及對苯二甲酸殘基，該等組合物通常具有至少 0.65 dL/g 之固有黏度。

除氧聚酯組合物中本發明不飽和二醇殘基之總量可在廣泛範圍內變動，例如以構成 100 莫耳%之除氧聚酯組合物中二醇的總量計約 0.01 莫耳%至約 50 莫耳%或更高。

本發明聚酯組合物可具有聚酯形式之不飽和二醇殘基，其具有相對大量(例如，約 5 莫耳%至 100 莫耳%，或 10 莫耳

%至95莫耳%)之(例如)不飽和二醇殘基，例如2-丁烯-1,4-二醇。可視為除氧濃縮物之此等聚酯可接著與(例如)一或多種聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物摻合以獲得具有除氧作用之聚酯組合物。該等除氧濃縮物可視情況包括(例如)以構成100莫耳%之除氧濃縮物中二羧酸之總量計約10莫耳%至100莫耳%的一或多種脂族二羧酸(且尤其為己二酸)殘基("己二酸殘基")。當製備為具有(例如)2-丁烯-1,4-二醇殘基及大量己二酸之濃縮物時，在相對低溫下之聚合係令人滿意地，且產生隨後可與一或多種封裝聚酯(例如一或多種聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物)令人滿意地摻合之濃縮物。下文闡述己二酸含量之其他益處及範圍。

因此，如本文中進一步所述，此等除氧聚酯濃縮物可與過渡金屬氧化催化劑及具有對苯二甲酸殘基之一或多種聚酯(諸如一或多種聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物("PET聚合物"))摻合以提供當與缺乏不飽和二醇殘基之摻合物比較時改良之除氧作用，同時提供使摻合物適用於封裝應用之特性。

適用作濃縮物之本發明之除氧聚酯組合物可因此包含(例如)以構成100莫耳%之除氧濃縮物之聚酯中二醇的總量計約0.5莫耳%至高達100莫耳%，或1莫耳%至50莫耳%，或2莫耳%至20莫耳%，或5莫耳%至15莫耳%具有4至8個碳原子之一或多種不飽和二醇(諸如2-丁烯-1,4-二醇)殘基。或者，不飽和二醇殘基在各狀況下以構成100莫耳%之除

氧濃縮物之聚酯中二醇的總量計可以至少約0.25莫耳%，或至少0.5莫耳%，或至少1莫耳%，或至少5莫耳%，或至少10莫耳%，至多約15莫耳%或至多20莫耳%，或至多50莫耳%，或至多70莫耳%，或至多75莫耳%，或至多90莫耳%，或更高之量存在。

本發明之除氧聚酯濃縮物可進一步包含(例如)在各狀況下以構成100莫耳%之除氧聚酯濃縮物之聚酯中二羧酸總量計約5莫耳%至高達100莫耳%，或10莫耳%至95莫耳%，或15莫耳%至75莫耳%之量存在的己二酸及/或其他脂族二羧酸殘基。或者，己二酸殘基在各狀況下以構成100莫耳%之聚酯濃縮物中二羧酸之總量計可以至少約5莫耳%，或至少10莫耳%，或至少15莫耳%，或至少20莫耳%，至多約50莫耳%，或至多60莫耳%，或至多70莫耳%，或至多75莫耳%，或至多90莫耳%，或至多95莫耳%，或甚至100%莫耳%之量存在。

此等除氧聚酯濃縮物可視情況含有其他二醇殘基(無論為脂族、脂環族或芳基二醇)，只要不飽和二醇(諸如2-丁烯-1,4-二醇)殘基包含(例如)在各狀況下以構成100莫耳%濃縮物之聚酯的二醇總量計至少0.01莫耳%，或至少0.1莫耳%，或至少1莫耳%，或至少1.5莫耳%，或0.01至100莫耳%，或0.01至50莫耳%，或2莫耳%至20莫耳%，或5莫耳%至15莫耳%的聚酯二醇。

此等除氧聚酯濃縮物可進一步包含具有2至12個碳原子的一或多種其他脂族二羧酸殘基，該等二羧酸諸如庚二

酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸或1,4-環己烷二甲酸。在各狀況下，所給出之莫耳百分比值係基於總計100莫耳%聚酯之全部二羧酸含量。為了在相對低聚合溫度下聚合，聚酯濃縮物通常將(例如)除任何所存在之己二酸外且以總計100莫耳%濃縮物之全部二羧酸含量計亦以至少10莫耳%，或至少20莫耳%，或至少35莫耳%，或至少50莫耳%之量包含大量該等脂族二羧酸。

除本發明不飽和二醇殘基及可選之己二酸殘基外，此等濃縮物可(例如)以至多約5莫耳%，或至多20莫耳%之總量包含一定量的芳族二羧酸(諸如對苯二甲酸、間苯二甲酸或萘二甲酸)，應瞭解該等芳族二羧酸之使用可能增加以商業上可接受之速率製備濃縮物所需的聚合溫度。因此，當期望濃縮物時，此等可選芳族二羧酸通常將以相對小之量使用。實際上，在一些實施例中，除氧聚酯濃縮物可實質上不包含芳族殘基。因此，可(例如)由可與此等濃縮物摻合之PET均聚物或共聚物提供本發明之芳族殘基。

舉例而言，若對苯二甲酸以較少量存在於濃縮物中，則其通常將以在各狀況下構成100莫耳%濃縮物之聚酯中所存在的二羧酸總量計不超過20莫耳%，或不超過15莫耳%，或不超過10莫耳%，或不超過5莫耳%，或甚至2莫耳%或更少之量存在。在一些實施例中，該等意欲為濃縮物之聚酯可實質上不包含對苯二甲酸殘基。

類似地，若間苯二甲酸以較少量存在於濃縮物中，則其通常將以在各狀況下構成100莫耳%濃縮物中所存在的二

羧酸總量計不超過20莫耳%，或不超過15莫耳%，或不超過10莫耳%，或不超過5莫耳%，或甚至2莫耳%或更少之量存在。在一些實施例中，聚酯濃縮物可實質上不包含間苯二甲酸殘基。

或者，此等芳族二羧酸可以較大量與本發明之一或多種不飽和二醇在單個聚酯中組合使用以製造具有適於封裝之特性的本發明除氧聚酯組合物。將選擇反應條件以使得在聚合反應製程後仍存在顯著不飽和現象。

此等除氧濃縮物除具有4至8個碳原子之一或多種不飽和二醇(且尤其為2-丁烯-1,4-二醇)殘基外亦可進一步包含一或多種其他二醇(無論為脂族、脂環族或芳基二醇)殘基，且尤其為諸如彼等來自乙二醇之脂族二醇殘基。因為乙二醇之使用允許相對低之聚合溫度且相對廉價，所以該等濃縮物可包含(例如)在各狀況下以構成100莫耳%之除氧聚酯中二醇內容物之總量計至少30莫耳%，或至少50莫耳%，或至少75莫耳%，或至少90莫耳%的大量乙二醇。適用於製備濃縮物且不使所需聚合溫度過度升高之其他脂族二醇包括(除乙二醇外或替代部分乙二醇)二乙二醇(DEG)；三乙二醇；1,4-環己烷二甲醇；丙-1,3-二醇；丁-1,4-二醇；及己-1,6-二醇。

若存在於此等濃縮物中，則二乙二醇(DEG)可在各狀況下以構成100莫耳%之除氧聚酯濃縮物中所存在的二醇總量計至多20莫耳%或更多，或不超過15莫耳%，或不超過10莫耳%，或不超過5莫耳%，或甚至2莫耳%或更少之量

存在。在一些實施例中，濃縮物實質上將不包含故意添加至聚合製程中之二乙二醇，以使得所存在之任何二乙二醇係在聚合製程期間形成。

若存在於濃縮物中，則1,4-環己烷二甲醇殘基通常在各狀況下將以構成100莫耳%之此等濃縮物中所存在的二醇總量計不超過20莫耳%，或不超過15莫耳%，或不超過10莫耳%，或不超過5莫耳%，或甚至2莫耳%或更少之量存在。在一些實施例中，此等除氧聚酯濃縮物將實質上不包含1,4-環己烷二甲醇。

在一些實施例中，其中除氧聚酯濃縮物包含不飽和二醇(諸如2-丁烯-1,4-二醇)殘基及大量烷基二羧酸(諸如己二酸)，聚酯特徵為在不飽和二醇殘基保持顯著除氧作用之溫度下(例如在約180至約240°C，或190至230°C，或200至220°C之溫度下)可容易地聚合。因此，聚合反應可在(例如)不超過約240°C，或不超過230°C，或不超過220°C之溫度下以令人滿意的速率進行。聚合方法另外與通常製備PET均聚物及共聚物且在下文進一步描述之某些態樣中之彼等方法類似，2-丁烯-1,4-二醇可在包含2-丁烯-1,4-二醇、乙二醇及對苯二甲酸之混合物中直接聚合以提供適於封裝之本發明聚酯組合物。

用於摻合之本發明較佳除氧聚酯組合物特徵可在於其與其可摻合之聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物的相容性。舉例而言，將除氧濃縮物與PET均聚物及共聚物熔融摻合產生除氧聚酯組合物，其可用於需要透明封裝的食物

封裝應用中，例如用於碳酸軟飲料及水瓶應用中。

在一態樣中，可使用多種聚合方法製備此等除氧聚酯濃縮物，例如藉由使一或多種二酸或二酯化合物與(例如)以構成100莫耳%除氧濃縮物之聚酯中二醇的總量計約0.01莫耳%至約95莫耳%不飽和二醇殘基的不飽和二醇反應來製備。或者，可提供給除氧聚酯濃縮物在各狀況下以各自構成100莫耳%之聚酯濃縮物中二羧酸及二醇之總量計至少5至約95莫耳%之量的不飽和二醇及視情況之(例如)至多約5莫耳%，或至多約20莫耳%，或至多約100莫耳%之量的己二酸及包含(例如)至少25莫耳%，或至少30莫耳%，或至少50莫耳%乙二醇的額外二醇組份。因此，二酸組份可較佳包括大量脂族及環脂族酸殘基(包括己二酸殘基)，且二醇組份較佳包括大量不飽和二醇(諸如2-丁烯-1,4-二醇)及視情況之乙二醇殘基。如說明書全文中所用，所有二酸組份之莫耳百分比總計100莫耳%，且所有二醇組份之莫耳百分比總計100莫耳%。

因為本發明不飽和二醇殘基之除氧作用在高聚合溫度下可能因交聯及其他非所要反應而喪失，故此等除氧聚酯濃縮物可包括大量己二酸或另一脂族二羧酸或二醇以便降低達成令人滿意的聚合速率所需之溫度，在此溫度下不飽和二醇殘基在聚合反應後仍保留實質除氧作用。

除己二酸外，亦可將其他組份併入至除氧聚酯濃縮物中以獲得適於併入不飽和二醇殘基之聚合溫度，且此在本文其他處進一步描述。

因此根據本發明之一態樣，可經認為提供除氧聚酯"濃縮物"且可包括諸如己二酸之單體的一或多種聚酯(其允許相對低之聚合溫度)提供給除氧聚酯組合物具有4至8個碳原子之一或多種不飽和二醇殘基。如已描述，可用於製備該等聚酯之其他二羧酸包括鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、環己烷二甲酸、環己烷二乙酸、二苯基-4,4'-二甲酸、丁二酸、戊二酸、壬二酸、癸二酸及其類似酸。彼等熟習此項技術者將容易地瞭解除己二酸以外亦可使用脂族二羧酸或脂族二羧酸可用於替代至少部分己二酸，且對獲得令人滿意的聚合速率所需之溫度具有相對小的影響。

若在欲為濃縮物之本發明除氧聚酯中以較少量存在，則環己烷二甲酸通常將以在各狀況下構成100莫耳%聚酯濃縮物之二羧酸總量計不超過10莫耳%，或不超過5莫耳%，或不超過2莫耳%之量存在。吾人期望環己烷二甲酸之使用將對獲得令人滿意的聚合速率所需之聚合溫度具有相對小的影響。

適用於製備此等濃縮物之二醇除本發明之不飽和二醇(2-丁烯-1,4-二醇)外亦包括乙二醇、具有6至20個碳原子的環脂族二醇及具有2至20個碳原子的脂族二醇。該等二醇之實例包括二乙二醇(DEG)；三乙二醇；1,4-環己烷二甲醇；丙-1,3-二醇；丁-1,4-二醇；戊-1,5-二醇；己-1,6-二醇；3-甲基戊二醇-(2,4)；2-甲基戊二醇-(1,4)；2,2,4-三甲基戊-二醇-(1,3)；2,5-乙基己二醇-(1,3)；2,2-二乙基丙二

醇-(1,3)；己二醇-(1,3)；1,4-二-(羥基乙氧基)-苯；2,2-雙-(4-羥基環己基)-丙烷；2,4-二羥基-1,1,3,3-四甲基-環丁烷；2,2-雙-(3-羥基乙氧基苯基)-丙烷；及2,2-雙-(4-羥基丙氧基苯基)-丙烷。有利地選擇任何其他二醇以使得其不會使獲得令人滿意的聚合速率所需之溫度過度升高。

除不飽和二醇(諸如2-丁烯-1,4-二醇)殘基及視情況之己二酸殘基外，聚酯可因此亦包括衍生自具有8至14個碳原子的一或多種其他二羧酸(諸如芳族二羧酸)，具有4至12個碳原子的其他脂族二羧酸或具有8至12個碳原子的環脂族二羧酸之殘基。

適用於酸組份之二羧酸單元的實例為來自鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、環己烷二甲酸、環己烷二乙酸、二苯基-4,4'-二甲酸、丁二酸、戊二酸、壬二酸、癸二酸及其類似物之單元，其中間苯二甲酸、對苯二甲酸適於以相對小量用於濃縮物。如所述，此等酸之相應酸酐、酯及酸氯化物的使用包括於術語"二羧酸"中。

除衍生自本發明不飽和二醇(且尤其為2-丁烯-1,4-二醇)之單元外，此等除氧濃縮物之二醇組份亦可包括來自包括具有6至20個碳原子的環脂族二醇及具有2至20個碳原子的脂族二醇之其他二醇的單元。該等二醇之實例包括乙二醇；二乙二醇(DEG)；三乙二醇；1,4-環己烷二甲醇；丙-1,3-二醇；丁-1,4-二醇；戊-1,5-二醇；己-1,6-二醇；3-甲基戊二醇-(2,4)；2-甲基戊二醇-(1,4)；2,2,4-三甲基戊-二醇-(1,3)；2,5-乙基己二醇-(1,3)；2,2-二乙基丙二醇-

(1,3)；己二醇-(1,3)；1,4-二-(羥基乙氧基)-苯；2,2-雙-(4-羥基環己基)-丙烷；2,4-二羥基-1,1,3,3-四甲基-環丁烷；2,2-雙-(3-羥基乙氧基苯基)-丙烷；及2,2-雙-(4-羥基丙氧基苯基)-丙烷。

此等包含具有4至8個碳原子之一或多種不飽和二醇(諸如2-丁烯-1,4-二醇)殘基及視情況之己二酸殘基之除氧聚酯濃縮物可在相對低的聚合溫度下聚合，但可藉由足以實現如下文關於聚對苯二甲酸乙二酯均聚物及共聚物進一步詳述的酯化及聚縮合之習知聚合程序以其他方式製備。以2-丁烯-1,4-二醇及視情況之己二酸製備之聚酯進一步表徵為具有相對低的固有黏度且需要比封裝聚酯(諸如PET聚合物)低的聚合溫度來獲得令人滿意的聚合速率。

在下文所述之例示性實施例中，乙二醇可(例如)以構成100莫耳%之聚酯中二醇內容物的總量計至少50莫耳%，或至少75莫耳%，或至少90莫耳%，或至少95莫耳%之量存在。當使用較少量之乙二醇時，時間、溫度及壓力值中之一或多者可不同。

因此，意欲為濃縮物且包含具有4至8個碳原子之一或多種不飽和二醇(且尤其為2-丁烯-1,4-二醇)殘基且視情況進一步包含己二酸殘基之本發明聚酯特徵為能在約180至約240°C，或190至230°C，或200至220°C之聚縮合溫度下以約0.8托之最終真空製造(例如)以達成約0.3至約0.7 dL/g的ItV。

或者，包含2-丁烯-1,4-二醇殘基及己二酸殘基之除氧聚

酯組合物可在約 250°C 至約 275°C，或 255°C 至 270°C，或 260°C 至 265°C 之聚縮合溫度下以約 0.8 托之最終真空製造 (例如) 以達成 (例如) 至多約 0.6 dL/g 或至多約 0.8 dL/g 之 ItV。

在另一態樣中，適於製備此等濃縮物之聚酯熔融相製造法包括使二羧酸與二醇視情況在酯化催化劑存在下在酯化區中直接縮合，隨後在預聚物及精加工區中在聚縮合催化劑存在下聚縮合；或一般在轉酯催化劑存在下在酯化區中酯交換，隨後在聚縮合催化劑存在下預聚合且精加工。

意欲為濃縮物且具有大量一或多種不飽和二醇之本發明除氧聚酯組合物特徵為與諸如封裝中所用之聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物的聚酯相比在有機溶劑中相對可溶。此等除氧聚酯濃縮物同樣可具有相對低的熔融溫度，且在製備與封裝聚酯的合適摻合物時可能需要考慮此等不同。

在其他態樣中，意欲為濃縮物之聚酯可使用與其可摻合的聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物所用之彼等方法類似之方法製備。

在一態樣中，本發明係關於對苯二甲酸殘基由一或多種聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物 ("PET 聚合物") 提供之除氧聚酯組合物，其 (例如) 在各狀況下相對於聚酯組合物總重量以至少約 50 重量%，或至少 75 重量%，或至少 85 重量%，或至少 90 重量%，或至少 95 重量% 之量存在。在此態樣中，本發明之聚酯組合物可實質上保持其所衍生之

聚合物的獨立特性；可經歷由於高溫，且部分取決於高溫下維持摻合之時間長度的適量轉酯化；或可實質上經轉酯化從而摻合物實質上為無規聚酯，其中難以單獨鑑別構成摻合物的初始聚合物。

或者，如下文進一步描述，可使一或多種不飽和二醇（諸如2-丁烯-1,4-二醇）在用於製備聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物之聚合製程中直接聚合。當在聚合期間直接併入至聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物中時，本發明不飽和二醇之部分殘基可能無法處於通常用於製備聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物之聚合溫度，或許需要使所用之本發明不飽和二醇的量增加或使聚合溫度降低，或其兩者。在一較佳實施例中，具有大量2-丁烯-1,4-二醇殘基之除氧聚酯濃縮物係如已描述在適中聚合溫度下製備，且使此等除氧聚酯濃縮物隨後與一或多種聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物摻合以獲得具有有效量之2-丁烯-1,4-二醇殘基且具有適於封裝應用之特性的除氧聚酯組合物。

適用於製備本發明聚酯組合物或一或多種不飽和二醇殘基可在聚合期間或經轉酯化直接併入至其中的PET聚合物為熱塑性聚酯，且可包括較少量除酯鍵以外的鍵，以使得其可為（例如）聚醚酯、聚酯鹽胺或聚醚酯鹽胺。應瞭解特定聚酯種類係視起始物質（亦即，聚酯前驅物反應物及/或組份）而定。然而，PET聚合物通常為聚酯且缺乏大量其他鍵。本發明PET聚合物中典型的酯鍵量在各狀況下以構成PET聚合物之殘基鍵總數計為至少50%酯鍵，或至少75%

酯鍵，或至少90%酯鍵，或至少95或至少98%酯鍵。在一態樣中，本發明聚酯組合物實質上完全由酯鍵所構成。

本發明聚酯組合物可因此包含與一或多種聚對苯二甲酸乙二酯均聚物及共聚物摻合之除氧濃縮物。此等摻合物可以多種方式摻合，例如藉由兩種聚合物完全或部分熔融的熔融摻合，藉由經擠壓機熔融摻合，藉由物理混合隨後熔融或進一步在高溫下混合，或其類似方法摻合。類似地，此等組合物可保持濃縮物及構成其之PET聚合物的顯著特性。或者，濃縮物及PET聚合物可經部分轉酯化，以使得摻合物包含一部分轉酯化產物係衍生自且可鑑別為衍生自所摻合之兩種聚合物的嵌段共聚物。在另一替代形式中，濃縮物及PET聚合物可經轉酯化以使得摻合產物實質上為無規共聚物，其中可能難以或不可能鑑別衍生出摻合物的個別聚酯。可使所獲得之聚酯隨後進一步聚縮合以在必要時(例如)藉由固態聚合來擴展分子量。

因此，適用於製備本發明之聚酯組合物之PET均聚物及共聚物，及一或多種不飽和二醇(諸如2-丁烯-1,4-二醇)可在聚合期間併入至其中之彼等PET均聚物及共聚物係由聚對苯二甲酸乙二酯之重複單元在各狀況下以構成100莫耳%之組合物中二羧酸/二醇單元的總莫耳量計至少60莫耳%，或至少75莫耳%，或至少80莫耳%，或至少85莫耳%，或至少90莫耳%，或至少95莫耳%，或至少96莫耳%之量所構成。因此，PET聚合物可包含由對苯二甲酸乙二酯單元構成的均聚物，或(例如)對苯二甲酸乙二酯單元及衍生

自烷二醇或芳基二醇與脂族或芳基二羧酸之其他單元(具有或不具有一或多種不飽和二醇(諸如2-丁烯-1,4-二醇)殘基的共聚酯。

除了剛描述之重複對苯二甲酸乙二酯單元外，可以較少量存在於本發明聚酯組合物中之其他重複聚酯單元的實例亦包括聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚對苯二甲酸(1,4-環己烷二甲基)酯(PCT)、聚(對苯二甲酸乙二酯-共-對苯二甲酸1,4-環己烷二甲酯)(PETG)、共聚(對苯二甲酸1,4-環己烷二甲酯/對苯二甲酸乙二酯)(PCTG)、聚(對苯二甲酸1,4-環己烷二甲酯-共-間苯二甲酸1,4-環己烷二甲酯)(PCTA)及聚(對苯二甲酸乙二酯-共-間苯二甲酸乙二酯)(PETA)。

本發明聚酯組合物之形式或製備方法不受限制，且包括製造過程中之熔融物或在聚合後呈熔融狀態(諸如可在射出成形機中見到)，且呈液體、球粒、預成型坯及/或瓶形式。聚酯可為在25°C及1 atm下以固體形式分離之球粒形式以便於傳輸及加工。該等球粒之形狀不受限制且以規則或不規則形狀之離散顆粒為代表且因此可與片、膜或纖維區分。

適用於本發明之PET聚合物可藉由使對苯二甲酸二烷基酯或萘二甲酸二烷基酯轉酯化或可藉由直接以二醇使對苯二甲酸或萘二甲酸酯化而加以製備。該等方法之其他細節闡述於下文中。

本發明之PET聚合物可藉由使包含至少75莫耳%對苯二甲酸或對苯二甲酸C₁-C₄二烷基酯，或至少80莫耳%，或至

少 85 莫耳%，或至少 90 莫耳%且對於許多應用而言至少 95 莫耳%對苯二甲酸或對苯二甲酸 C_1 - C_4 二烷基酯之二酸或二酯組份與包含(例如)至少 50 莫耳%，或至少 75 莫耳%，或至少 80 莫耳%，或至少 85 莫耳%，或至少 90 莫耳%，且對於許多應用而言至少 95 莫耳%之乙二醇的二醇組份反應而加以製造。因此較佳地，二酸組份為對苯二甲酸且二醇組份為乙二醇。如本文所用，所有二酸組份之莫耳百分比總計 100 莫耳%，且所有二醇組份之莫耳百分比總計 100 莫耳%。

所得之本發明聚酯組合物可包括聚對苯二甲酸伸烷基酯、PEN 或其混合物連同其他熱塑性聚合物(諸如，聚碳酸酯及聚醯胺)之混雜物。較佳地，本發明除氧聚酯組合物主要係由(例如)以聚合物(填充物、化合物、無機化合物或顆粒、纖維、抗衝擊改質劑或可形成不連續相的其他聚合物除外)重量計至少 75 重量%，或至少 80 重量%，或至少 95 重量%之量的聚對苯二甲酸乙二酯聚合物或共聚物所構成。除了衍生自對苯二甲酸之單元外，聚酯組合物之酸組份可經衍生自一或多種其他二羧酸(諸如較佳具有 8 至 14 個碳原子之芳族二羧酸、較佳具有 4 至 12 個碳原子之脂族二羧酸或較佳具有 8 至 12 個碳原子的環脂族二羧酸)的單元改質或置換。

適用於酸組份之二羧酸單元的實例為來自鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、環己烷二甲酸、環己烷二乙酸、二苯基-4,4'-二甲酸、丁二酸、戊二

酸、己二酸、壬二酸、癸二酸及其類似物之單元，其中以間苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸及環己烷二甲酸為較佳。

如所述，此等酸之相應酸酐、酯及酸氯化物的使用係包括於術語"二羧酸"中。

除了衍生自一或多種本發明不飽和二醇(諸如2-丁烯-1,4-二醇)的任何單元及彼等衍生自乙二醇者之外，PET聚合物之二醇組份亦可經來自其他二醇(包括具有6至20個碳原子之環脂族二醇及具有2至20個碳原子之脂族二醇)之單元改質或置換。該等二醇之實例包括二乙二醇(DEG)；三乙二醇；1,4-環己烷二甲醇；丙-1,3-二醇；丁-1,4-二醇；戊-1,5-二醇；己-1,6-二醇；3-甲基戊二醇-(2,4)；2-甲基戊二醇-(1,4)；2,2,4-三甲基戊-二醇-(1,3)；2,5-乙基己二醇-(1,3)；2,2-二乙基丙二醇-(1,3)；己二醇-(1,3)；1,4-二-(羥基乙氧基)-苯；2,2-雙-(4-羥基環己基)-丙烷；2,4-二羥基-1,1,3,3-四甲基-環丁烷；2,2-雙-(3-羥基乙氧基苯基)-丙烷；及2,2-雙-(4-羥基丙氧基苯基)-丙烷。

可藉由足以實現酯化及聚縮合的習知聚合程序製備PET聚合物，該等方法的特徵在於具有與彼等用於形成存在大量不飽和二醇殘基之聚酯濃縮物者相比相對較高之聚合溫度。聚酯熔融相製造法包括使二羧酸與二醇視情況在酯化催化劑的存在下在酯化區中直接縮合，隨後在預聚物及精加工區中在聚縮合催化劑的存在下聚縮合；或一般在轉酯化催化劑的存在下在酯化區中發生酯交換，隨後在聚縮合催化劑的存在下預聚合且精加工，且隨後可各自視情況根

據已知方法固態化。熔融相聚縮合及可選之固態化之後，若欲執行固態化，則呈前驅物球粒狀之PET聚合物通常具有在 0.55 dL/g 至約 0.70 dL/g 範圍內之初始固有黏度 (It.V.)，及在約 0.70 dL/g 至約 1.15 dL/g 範圍內之最終 It.V.。

或者，本發明聚酯組合物之PET聚合物可藉由連續熔融相聚縮合完全製成熔融相，以使得以此方式製備之PET聚合物具有至少 0.75 dL/g，或至少 0.8 dL/g，或至少 0.82 dL/g 之 It.V.。

為進一步說明，將一或多種二羧酸(包括對苯二甲酸或其形成酯之衍生物)與一或多種二醇(包括乙二醇)之混合物連續饋入至一在介於約 200°C 與 300°C 之間，通常 230°C 至 290°C，或 240 至 270°C 之溫度下且在約 1 psig 至約 70 psig 之壓力下操作的酯化反應器中。反應物之滯留時間通常在約 1 至約 5 小時之範圍內。通常，在高壓下且在約 240°C 至約 270°C 之溫度下將二羧酸以二醇直接酯化。持續酯化反應直至達到至少 60% 之酯化度，但更普遍地係直至達到至少 85% 之酯化度以製備所要單體。酯化單體反應通常在直接酯化製程中係未經催化且在轉酯化製程中係經酯化。聚縮合催化劑可在酯化區中視情況隨酯化/轉酯化催化劑一起加入。

可使用之典型酯化/轉酯化催化劑包括單獨使用或視情況與乙酸鋅、乙酸錳或乙酸鎂或苯甲酸鋅、苯甲酸錳或苯甲酸鎂及/或彼等熟習此項技術者熟知的其他該等催化劑

材料組合使用之烷氧化鈦、二月桂酸二丁基錫。酯化區中亦可存在含磷化合物及鈷化合物。酯化區中形成之所得產物包括單體、低分子量寡聚物、DEG及作為縮合副產物之水，以及由催化劑與其他化合物(諸如著色劑或含磷化合物)反應形成的其他痕量雜質。單體及寡聚物物質的相對量將視該方法為直接酯化反應(在該狀況下寡聚物物質之量較大且甚至作為主要物質存在)或轉酯化方法(在該狀況下，單體之相對量相對於寡聚物物質佔優勢)而定。隨酯化反應進行移除水且移除過量二醇以提供有利之平衡條件。酯化區通常在(若存在)一系列一或多個反應器中連續產生單體與寡聚物混合物。或者，可在一或多個分批反應器中產生單體與寡聚物混合物。

一旦製造酯化單體達到所要酯化度，則將其自酯化區之酯化反應器傳輸至由預聚物區及精加工區構成之聚縮合區。

聚縮合反應係在預聚區中以熔融相起始且持續，且在精加工區中以熔融相精加工，隨後可將熔融物固化為晶片、球粒或任何其他形狀形式之前驅物固體。為便利起見，將固體稱為球粒，但應瞭解球粒可具有任何形狀、結構或稠度。若需要，則可藉由使前驅物球粒在固態化區中固態化來繼續聚縮合反應。或者，ItV建立可完全在熔融相中完成，且完全省略隨後之固態化步驟。

儘管提及預聚物區及精加工區，但應瞭解各區可包含一系列一或多個在不同條件下操作之不同反應容器，或者可

使用一或多個在不同條件下操作之子階段在單個反應器中將該等區組合為一個反應容器。亦即，預聚物階段可涉及使用連續操作之一或多個反應器，一或多個分批反應器或甚至在單個反應容器中執行的一或多個反應步驟或子階段。在一些反應器設計中，預聚合區就反應時間而言代表聚縮合的第一半，而精加工區代表聚縮合的第二半。儘管其他反應器設計可將預聚合區與精加工區之間的滯留時間調整為約2:1比率，但預聚合區與精加工區之間的所有設計的常見差別在於後一區在比預聚合區中之操作條件較高之溫度、較低之壓力及較高之表面更新速率下操作。一般而言，預聚合區與精加工區各自包含一個或一系列一個以上反應容器，且預聚合反應器及精加工反應器係作為製造聚酯聚合物之連續方法的部分串聯定序。

在業內亦稱為低聚器之預聚合區中，將低分子量單體與少量寡聚物經聚縮合而聚合以在催化劑存在下形成聚對苯二甲酸乙二酯聚酯。若在單體酯化階段未添加催化劑，則在此階段添加催化劑以催化單體與低分子量寡聚物之間的反應，從而形成預聚物且分出作為副產物之二醇。若於酯化區中添加聚縮合催化劑，則通常將其與二醇摻合且以二醇饋料形式饋入至酯化反應器中。亦可在預聚合區中添加諸如含磷化合物、鈷化合物及著色劑之其他化合物。然而，可替代預聚合區或除預聚合區以外在精加工區中添加此等化合物。

在典型基於酯交換之方法中，彼等熟習此項技術者認識

到其他催化劑材料及添加催化劑材料及其他成份之點可與典型直接酯化法不同。

典型聚縮合催化劑包括以所得聚酯聚合物之重量計 0.1 ppm 至 1,000 ppm 之量的銻、鈦、鋳、鋅及錫化合物。添加至預聚合區中之常見聚合催化劑為以銻為主的聚合催化劑。合適的以銻為主的催化劑包括業內公認之銻(III)及銻(V)化合物，且尤其為二醇可溶之銻(III)及銻(V)化合物，其中銻(III)最常用。其他合適化合物包括與二醇反應但不必可溶於其中的彼等銻化合物，該等化合物之實例包括氧化銻(III)。合適銻催化劑之特定實例包括氧化銻(III)及乙酸銻(III)、羥乙酸銻(III)、乙二醇(ethyleneglycoxide)銻(III)及其混合物，其中氧化銻(III)較佳。所添加之銻催化劑的較佳量為有效提供以所得聚酯重量計介於約 75 ppm 與約 400 ppm 銻之間之含量的量。

所提及之預聚物聚縮合階段一般採用一系列兩個或多個容器且係在約 250°C 至約 305°C 之溫度下操作歷時約 1 至約 4 小時。此階段期間，單體及寡聚物之 η_{sp}/c 通常增加至約不超過 0.35 dL/g。使用 15 托至 70 托範圍內之施加真空自預聚物熔融物移除二醇副產物以驅使反應完全。為此，通常攪動聚合熔融物以促進二醇自聚合物熔融物之逸出且輔助高度黏稠聚合熔融物穿過聚合容器移動。當將聚合物熔融物饋入連續容器中時，聚合物熔融物之分子量及因此之固有黏度增加。各容器之溫度一般增加且壓力降低以允許各連續容器中之較大程度的聚合。然而為了促進二醇、水、

醇、醛及其他反應產物之移除，反應器通常係在真空下運作或以惰性氣體淨化。惰性氣體為在反應條件下不引起非所要反應或產物特徵之任何氣體。合適氣體包括(但不限於)二氧化碳、氫、氦及氮。

一旦獲得通常不超過 0.35 dL/g，或不超過 0.40 dL/g，或不超過 0.45 dL/g 之 It.V.，則將預聚物自預聚合區饋入至精加工區，其中第二半聚縮合係在溫度攀升至比預聚合區中存在之溫度高的一或多個精加工容器中繼續(或許攀升至 280°C 至 305°C 範圍內之值)，直至熔融物之 It.V. 自預聚合區中熔融物之 It.V. (通常 0.30 dL/g 但一般不超過 0.35 dL/g) 增加至(例如)約 0.50 dL/g 至約 0.70 dL/g 範圍內之 It.V.。業內一般稱為"高聚合器"、"精加工器"或"聚縮合器"之最終容器係在低於預聚合區中所用之壓力的壓力下操作，該壓力通常在介於約 0.8 托與 4.0 托，或約 0.5 托至約 4.0 托之間的範圍內。儘管精加工區通常涉及與預聚合區相同之基礎化學，但分子大小且因此之黏度不同，意謂反應條件亦不同。然而類似於預聚物反應器，各精加工容器係與閃蒸器連接且通常各自經攪動以促進乙二醇之移除。

或者，若在固態化步驟不存在之狀況下採用僅熔融相聚縮合法時，精加工器係在類似溫度及壓力下操作，其中例外為精加工器中熔融物之 It.V. 增加至約 0.70 dL/g 至高達約 1.0 dL/g，或高達 1.1 dL/g，或高達 1.2 dL/g 範圍內之 It.V.。

本發明之 PET 均聚物或共聚物可包括包含鋁原子(例如，

以聚合物重量計至少 3 ppm之量)以及一或多種鹼土金屬原子、鹼金屬原子或鹼性化合物殘基(例如，鋰)之催化劑系統。該等聚合物通常具有在熔融相聚合期間獲得之至少 0.72 dL/g之It.V.。

PET均聚物或共聚物包括2006年7月28日申請且與本文具有共同受讓人之美國專利申請案第11/495,431號(其揭示內容以引用的方式完全併入本文中)所揭示及主張者。

在另一態樣中，PET均聚物或共聚物可包含以催化劑系統形式提供之鋁原子以及一或多種鹼土金屬原子、鹼金屬原子或鹼性化合物殘基，且進一步包含有效使鋁原子與鹼土金屬原子、鹼金屬原子或鹼性化合物殘基之組合的催化活性至少部分去活化的催化劑去活化劑。

在一態樣中，PET均聚物或共聚物係藉由包含使聚酯聚合物熔融物在鋁原子及一或多種鹼土金屬原子、鹼金屬原子或鹼性化合物存在下聚縮合之方法製造。

在本發明之另一態樣中，適用於本發明之PET均聚物或共聚物可藉由包括於含有鋁原子及鹼土金屬原子或鹼金屬原子或鹼性化合物殘基(例如，鋰原子)的聚酯熔融物中添加催化劑去活化劑之步驟的方法製造，其中該催化劑去活化劑係在滿足以下條件中之一或多者時添加至聚酯熔融物中且隨後使聚酯熔融物固化：

- a) 聚酯熔融物達到至少 0.50 dL/g之It.V.，或
- b) 若存在，則施加至聚酯熔融物之真空至少部分釋放，或

c)若熔融相聚製程中存在聚酯熔融物，則在製造聚酯聚合物之最終反應器內，或在最終反應器與切割聚酯熔融物之切割器前之間添加磷化合物，或

d)若熔融相聚合製程中存在聚酯熔融物，則至少85%時間用於使聚酯熔融物聚縮合；或

e)聚酯熔融物之It.V.在固化後獲得之0.10 dL/g的It.V.內；或

f)在聚酯熔融物固化20分鐘或更少時間內之點。

因此，適用於本發明之PET均聚物或共聚物可包含鋁原子及一或多種鹼土金屬原子、鹼金屬原子或鹼性化合物殘基(視情況經一或多種催化劑去活化劑去活化)作為催化劑系統。

鋁原子可以(例如)在各狀況下以PET聚合物總重量計約1 ppm至約35 ppm，或5 ppm至25 ppm，或10 ppm至20 ppm之量存在。

一或多種鹼土金屬原子、鹼金屬原子或鹼性化合物殘基可以(例如)在各狀況下以一或多種PET均聚物或共聚物總重量計約1 ppm至約25 ppm，或1 ppm至20 ppm，或5 ppm至18 ppm，或8 ppm至15 ppm之總量存在。

在一態樣中，一或多種鹼土金屬原子、鹼金屬原子或鹼性化合物殘基包含鋰。在此態樣中，鋰之量可為(例如)在各狀況下以PET聚合物總重量計約1 ppm至約25 ppm，或5 ppm至20 ppm，或8 ppm至15 ppm。

在製備PET均聚物或共聚物之方法中，所用之催化劑系

統可視情況經一或多種催化劑去活化劑(例如，磷原子)去活化。若存在，則磷原子之量可在(例如)至多約 150 ppm，或至多約 115 ppm，或至多約 70 ppm 之範圍內。

在一態樣中，PET 聚合物可具有(例如)可在熔融相中完全達成之約 0.50 至約 1.1 範圍內之 IV，或 0.70 至 0.85 範圍內之 IhV。

在製造 PET 均聚物或共聚物之方法中，聚酯聚合物之最終 IV 因此通常完全在熔融相聚合製程中實現。此與習知方法相反，其中聚酯聚合物之分子量增加至適中 IV，固化，且隨後固態相聚合以使分子量繼續增加至最終所要較高 IV。習知方法在熔融相中不允許明顯催化劑去活化，因為隨後之固體相聚合需要催化。因為該方法能完全在熔融相中將分子量建構至所要最終 IV，所以催化劑可至少部分經去活化以藉此在隨後顆粒熔融後至少避免一些催化活性，此為產生額外醛之常見促成因素。

因此在一態樣中，PET 聚合物包含以聚合物重量計至少 3 ppm 之量存在的鋁原子，該聚合物具有經熔融相聚合獲得之至少 0.72 dL/g 之 It.V.。在一些態樣中，PET 聚合物展現較低之殘餘乙醛含量，例如 10 ppm 或更低。

在另一態樣中，PET 聚合物可包含：(i) 鋁原子，(ii) 鹼土金屬原子或鹼金屬原子或鹼性化合物殘基，及 (iii) 有效於使該等 (i) 鋁原子與 (ii) 鹼土金屬原子或鹼金屬原子或鹼性化合物殘基之組合的催化活性至少部分去活化之量的催化劑去活化劑。

聚縮合容器中之滯留時間及將二醇與酸以連續方法饋入酯化區之饋入速率係部分基於聚對苯二甲酸乙二酯聚酯之目標分子量而確定。因為分子量可基於聚合物熔融物之固有黏度而容易地確定，所以一般使用聚合物熔融物之固有黏度來確定聚合條件，諸如溫度，壓力，反應物饋入速率及聚縮合容器內之滯留時間。

一旦在精加工器中獲得所要It.V.，則可將熔融物饋入將其過濾且擠壓成所要形式之粒化區中。聚酯可經過濾以移除超過指定尺寸之粒子，隨後以熔融相擠壓以形成聚合物片、長絲或球粒。儘管此區被稱為"粒化區"，但應瞭解此區不僅限於將熔融物固化為球粒形狀，而且亦包括固化為任何所要形狀。較佳地，在聚縮合後立即擠壓聚合物熔融物。擠壓後，較佳係藉由以水噴淋或浸入水槽中而驟冷聚合物以促進固化。將經固化縮合聚合物切成任何所要形狀，包括球粒。

或者，一旦在熔融相聚合中製得聚酯聚合物，則可固化之。使來自熔融相製程之聚酯聚合物固化之方法不受限制。舉例而言，熔融相之熔融聚酯聚合物可經模導向或僅切割，或經模導向隨後切割熔融聚合物。可將齒輪泵用作驅使熔融聚酯聚合物穿過模之驅動力。代替使用齒輪泵，亦可將熔融聚酯聚合物饋入單螺桿或雙螺桿擠壓機中且視情況在190℃或更高溫度下在擠壓噴嘴處經模擠壓。一旦穿過模，則可將聚酯聚合物拉成股，與冷流體接觸，且切成球粒，或可使聚合物在模頭處視情況在水下粒化。將聚

酯聚合物熔融物視情況過濾以在切割前移除超過指定尺寸之粒子。可使用任何習知熱粒化或分割方法及設備，包括(但不限於)分割、股粒化及股(壓迫輸送)粒化、造粒機(pastillator)、水環粒化機、熱表面粒化機、水下粒化機及離心分離粒化機。

用於使聚酯聚合物結晶之方法及設備不受限且包括以氣體或液體熱結晶。結晶可在機械攪動容器；流體化床；由流體運動攪動之床；未經攪動之容器或管中進行；在高於聚酯聚合物之玻璃轉移溫度(T_g)，較佳在 140°C 至 190°C 之液體介質中結晶；或此項技術中已知之任何其他方法。同樣，可使聚合物應變結晶。亦可將聚合物在低於其 T_g (自玻璃態)之聚合溫度下饋入至結晶器中，或可將其在高於其 T_g 之聚合溫度下饋入至結晶器中。舉例而言，可將來自熔融相聚合反應器之熔融聚合物經模板饋入且水下切割，且接著立即饋入至使聚合物水下結晶的水下熱結晶反應器中。或者，熔融聚合物可經切割，使其冷卻至低於其 T_g ，且接著饋入水下熱結晶設備或任何其他合適的結晶設備中。或者，可將熔融聚合物以任何習知方法切割，使其冷卻至其 T_g 以下，視情況儲存且接著結晶。視情況而言，可將結晶聚酯根據已知方法固態化。

可使由縮合聚合物形成之球粒處於固態化區，其中使固體首先結晶，隨後固態化聚合(SSP)以將聚酯組合物固體之It.V.自離開熔融相之It.V.進一步增加至適用於所欲最終用途的所要It.V.。通常，固態化聚酯固體之It.V.在0.70

dL/g至1.15 dL/g範圍內。在典型SSP法中，使結晶球粒處於一加熱至180°C至220°C之逆流氮氣流中，歷時一段將It.V.增加至所要目標所需的時間。

隨後，可將PET聚合物固體與除氧濃縮物摻合(除非PET聚合物已併有2-丁烯-1,4-二醇或具有4至8個碳原子的一或多種其他不飽和二醇之殘基)以形成可經熔融及擠壓以形成諸如容器(例如，飲料瓶)或其他模製物品之物件的封裝組合物。在此階段，通常將球粒饋入至適於製造預成型坯(可將其伸長吹塑成瓶)的射出成形機中。

根據本發明之各種實施例，可將諸如再熱添加劑(例如，氮化鈦顆粒)之多種添加劑在PET聚合物聚合期間的任何點或其後添加至(包括)酯化區、由預聚合區及精加工區構成之聚縮合區、粒化區或粒化區之前，及此等區之間的任何點。亦可在固態化球粒離開固態化反應器時將顆粒添加至其中。此外，可將諸如氮化鈦顆粒之再熱添加劑與其他饋料組合添加至PET球粒中饋入射出成形機中或可單獨饋入射出成形機中。為說明之目的，將顆粒以熔融相添加或在未將聚酯組合物固化或分離為球粒之情況下添加至射出成形機中。因此，可將顆粒在熔融模製法之任何點添加至該方法中以製造預成型坯。在添加點之各狀況下，顆粒可作為純粉末，或在液體中之粉末或作為聚合濃縮物添加，且可添加至未經使用或回收之PET中，或作為聚合濃縮物使用未經使用或回收之PET作為PET聚合物載劑添加。

亦可將其他組份添加至本發明之聚酯摻合物中以增強聚酯聚合物之效能特性。舉例而言，可包括結晶助劑、抗衝擊改質劑、表面潤滑劑、防套疊劑(denesting agents)、化合物、抗氧化劑、紫外光吸收劑、催化劑去活化劑、著色劑、成核劑、乙醛還原化合物、其他再熱增速助劑、諸如滑石粉之黏性瓶添加劑及填充劑，及其類似物。聚合物亦可含有少量分枝劑，諸如三官能或四官能共聚單體，諸如偏苯三甲酸酐、三羥甲基丙烷、苯均四酸二酐、異戊四醇及此項技術中一般已知的其他形成聚酯之多元酸或二醇。所有此等添加劑及許多其他添加劑及其用途為此項技術中所熟知且無需廣泛討論。此等化合物中之任一者可用於本組合物中。較佳地，本發明除氧聚酯組合物基本上可由PET聚合物與氧化催化劑之摻合物構成，其中除氧濃縮物包含2-丁烯-1,4-二醇或本發明一或多種其他不飽和二醇的殘基，且僅有改質量之其他成份存在。

本發明之除氧聚酯組合物或摻合物視情況可含有一或多種其他UV吸收化合物。一實例包括以共聚單體、側基或端基形式與聚酯分子共價鍵結的UV吸收化合物。合適UV吸收化合物在聚酯加工溫度下為熱穩定的，在約320 nm至約380 nm範圍內吸收且最小限度地自聚合物遷移。UV吸收化合物較佳提供小於約20%，更佳小於約10% UV光穿過0.012吋厚的瓶壁或樣本的透射率，其中該UV光具有370 nm之波長。合適的化學反應性UV吸收化合物可包括(例如)經取代之次甲基化合物。

合適的化合物、其製造及併入聚酯中之方法包括彼等美國專利第4,617,374號中所揭示者，其揭示內容以引用的方式併入本文中。其他合適的UV吸收材料包括二苯甲酮、苯并三唑、三嗪、苯并噁嗪酮衍生物。此等UV吸收化合物以重量計可以介於約1 ppm至約5,000 ppm，較佳約2 ppm至約1,500 ppm，且更佳介於約10 ppm與約1000 ppm之間的量存在。亦可使用UV吸收化合物之二聚體。可使用兩種或多種UV吸收化合物之混合物。此外，因為UV吸收化合物與聚合物主鏈反應或共聚合至聚合物主鏈中，所以所得聚合物呈現獲改良之可加工性，包括降低由剝落及/或揮發及其類似現象所引起之UV吸收化合物的損失。

本發明之聚酯及摻合物係適於形成多種形狀之物品，包括膜、片、管、預成型坯、模製物品、容器及其類似物。形成該等物品之合適方法為已知的且包括擠壓、擠壓吹塑、熔融澆鑄、射出成形、伸長吹塑、熱成形及其類似方法。

本發明之除氧聚酯組合物亦可視情況含有顏色穩定劑，諸如某些鈷化合物。可將此等鈷化合物以乙酸鈷或醇化鈷(鈷鹽或高碳數醇)形式添加。其可以於乙二醇中之溶液形式添加。可將含有大量鈷添加劑之聚酯樹脂製成用於擠壓機添加之母體混合物。以鈷添加劑作為增色劑添加係用於使樹脂的黃色(以b*量得)最小化或消除之方法。亦可將其他鈷化合物用作顏色穩定劑，諸如鋁酸鈷、苯甲酸鈷、氯化鈷及其類似物。亦可添加某些二乙二醇(DEG)抑制劑以

降低或防止最終樹脂產物中形成DEG。較佳地，特定類型之DEG抑制劑將包含含有乙酸鈉之組合物以減少適用二醇與二羧酸或經羥基烷基或羥基烷氧基取代之羧酸酯化及聚縮合期間形成DEG。亦可添加應力破裂抑制劑以改良由此樹脂製造的瓶或片之應力破裂抗性。

根據本發明製備之PET聚合物以及聚酯摻合物包括彼等具有約265°C或更低，或約260°C或更低，或約255°C或更低之第二循環DSC熔點者，且彼等具有約95°C或更低，或約90°C或更低之乾式玻璃轉移溫度者。此等形態就提供可接受之加工特性而言為有利的，同時與缺乏2-丁烯-1,4-二醇或具有4至8個碳原子的一或多種其他不飽和二醇之殘基的聚酯及聚酯組合物相比時，可達成獲改良之除氧作用。當將包含一或多種不飽和二醇(諸如，2-丁烯-1,4-二醇)殘基之聚酯與適於封裝組合物之聚酯(例如)以至多約10莫耳%之量摻合時，所得聚酯摻合物具有獲改良之除氧作用，同時保持使其適用於封裝的特性。

本說明書全文所述之固有黏度(It.V.)值係以由在25°C下在60/40重量/重量苯酚/四氯乙烷中所量測之固有黏度(Ih.V.)計算的單位dL/g來闡述。固有黏度係由所量測之溶液黏度計算。以下等式描述此等溶液黏度量測，及隨後對Ih.V.之計算且由Ih.V.計算It.V.：

$$\eta_{inh} = [\ln(t_s/t_o)]/C$$

其中 η_{inh} = 在25°C下在60%苯酚及40% 1,1,2,2-四氯乙烷之0.50 g/100 mL之聚合物濃度下的固有

黏度

$\ln$ =自然對數

t_s =樣本流經毛細管之流動時間

t_0 =空白溶劑流經毛細管之流動時間

C =每 100 mL 溶劑 (0.50%) 中以公克計之聚合物
濃度

固有黏度為在特定聚合物黏度之無限稀釋度下的極限值。其由以下等式定義：

$$\eta_{int} = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) = \lim_{C \rightarrow 0} \ln(\eta_r/C)$$

其中 η_{int} =固有黏度

$$\eta_r = \text{相對黏度} = t_s/t_0$$

$$\eta_{sp} = \text{比黏度} = \eta_r - 1$$

儀錶校正包括重複測試標準參考材料且接著應用適當數學等式以產生"公認" I.V. 值。

$$\text{校正因數} = \frac{\text{參考材料之公認 Ih.V.}}{\text{三重複測定之平均值}}$$

校準 IhV = 所計算出之 Ih.V. $\times$ 校正因數

可使用以下畢爾梅耶等式 (Billmeyer equation) 估算固有黏度 (It.V. 或 η_{int})： $\eta_{int} = 0.5 [e^{0.5 \times \text{校準 Ih.V.}} - 1] + (0.75 \times \text{校準 Ih.V.})$

本發明之除氧聚酯組合物可用於形成用以製備封裝容器之預成型坯。通常藉由使預成型坯穿過一組石英紅外加熱燈，將預成型坯安置於瓶模中，且接著將加壓空氣吹過塑模之開口端來將預成型坯加熱至高於聚合組合物之玻璃轉移溫度。

可由本發明之除氧聚酯組合物製造多種其他物品，諸如片、瓶、盤、其他封裝及射出成形物品。可由本發明之除氧聚酯組合物製造任何類型之瓶。因此在一個實施例中，提供由本發明除氧聚酯組合物製造的適於容納水之飲料瓶。在另一實施例中，提供適於容納趁熱填充至瓶中之飲料的熱定型飲料瓶。在另一實施例中，瓶適於容納碳酸軟飲料。此外，在另一實施例中，瓶適於容納酒精飲料。

本發明亦提供用於由本發明之除氧聚酯組合物製造除氧聚酯預成型坯或射出成形瓶之方法，該等方法包含將液體或固體PET聚合物及液體熔融除氧濃縮組合物或固體除氧濃縮組合物饋入用於製造預成型坯或瓶之機器中，除氧聚酯濃縮物已在本文其他處描述。根據本發明，不僅可在製造預成型坯或射出成形瓶階段而且可在提供製造除氧聚酯組合物之方法的其他實施例中添加濃縮物，該方法包含於熔融相未經使用之PET聚合物中添加除氧聚酯濃縮物，該濃縮物包含足以提供具有實質除氧作用的聚酯組合物之量的一或多種不飽和二醇(諸如，2-丁烯-1,4-二醇)殘基。

本發明之除氧聚酯組合物可進一步包含氧化催化劑。適用於本發明之氧化催化劑可包含以(例如)封裝組合物總重量計約10 ppm至約1,000 ppm，或20 ppm至750 ppm，或25 ppm至500 ppm之量存在於本發明聚酯或摻合物中的過渡金屬鹽(諸如鈷鹽)。或者，過渡金屬鹽可以在各狀況下封裝組合物的總重量計至少10 ppm，或至少15 ppm，或至少25 ppm，或至少50 ppm，至多500 ppm，或至多750 ppm，或

至多 800 ppm，或至多 1,000 ppm 之量存在於本發明聚酯摻合物中。若存在於本發明之除氧濃縮物中，則過渡金屬鹽可以(例如)除氧濃縮物總重量計約 35 ppm 至約 5,000 ppm 或更多，或 100 ppm 至 3,000 ppm，或 500 ppm 至 2,500 ppm 之量存在。或者，可在將本發明濃縮物用於製備本發明聚酯摻合物時添加過渡金屬鹽。

合適氧化催化劑包括可在至少兩種氧化態之間容易地相互轉化之過渡金屬催化劑。較佳地，過渡金屬為過渡金屬鹽形式，其中金屬係選自元素週期表之第一、第二或第三過渡系。合適金屬包括錳 II 或 III、鐵 II 或 III、鈷 II 或 III、鎳 II 或 III、銅 I 或 II、銻 II、III 或 IV 及鈦 I、II 或 IV。金屬之合適平衡離子包括(但不限於)氯離子、乙酸根、乙醯基丙酮酸根、硬脂酸根、棕櫚酸根、2-乙基己酸根、新癸酸根、辛酸根或環烷酸根，及其混合物。金屬鹽亦可為離聚物，在該狀況下採用聚合平衡離子。該等離聚物為此項技術中所熟知。可使用有效催化除氧之任何量之催化劑。在本發明聚酯摻合物中之典型量為至少約 10 ppm，或至少 25 ppm，或至少 50 ppm，或至少 100 ppm，至多約 750 ppm，或至多約 1,000 ppm，或 50 ppm 至至多 500 ppm。

若存在於本發明除氧聚酯濃縮物中，則過渡金屬催化劑之典型量可更高，例如至少約 50 ppm，或至少 250 ppm，或至少 500 ppm，至多約 1,000 ppm，或至多約 2,500 ppm，或至多約 5,000 ppm，或至多約 10,000 ppm 或更高。當以附加量提供至本發明之聚酯摻合物中時，此等除氧濃縮物因

此亦可用作過渡金屬催化劑濃縮物。吾人已發現鈷鹽尤其適用。

當與本發明之PET均聚物及共聚物摻合時，除氧聚酯濃縮物通常以(例如)在各狀況下構成100莫耳%之聚酯摻合物中的二醇內容物總量計，提供給除氧聚酯組合物約0.01莫耳%至約10莫耳%，或0.05莫耳%至8莫耳%，或0.1莫耳%至5莫耳% 2-丁烯-1,4-二醇或一或多種其他不飽和二醇殘基。可與本發明除氧濃縮物摻合之其他聚酯包括如本文另外描述之若干熱塑性聚合物中之任一者，且尤其為諸如聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物之一或多種熱塑性聚酯。

本發明之除氧聚酯組合物因此可包括使可氧化組份(2-丁烯-1,4-二醇或本發明一或多種其他不飽和二醇之殘基)有效氧化之過渡金屬作為氧化催化劑。催化劑可在氧化反應中消耗或不消耗，或若消耗，則僅可藉由轉化回催化活性態而暫時消耗。

實例包括+2或+3氧化態之鈷，+2氧化態之銻及+2氧化態之銅。金屬可以鹽形式添加，更便利地以諸如辛酸鈷、乙酸鈷或新癸酸鈷之羧酸鹽形式添加。

本發明之除氧聚酯組合物中催化劑之量為有效活躍除氧之量。需要提供足夠量之除氧過渡金屬催化劑以可見顯著除氧作用，且此量在不同過渡金屬之間可變化，且亦視應用中之所要或所需除氧程度而定。

在封裝組合物中，約10 ppm至約1,000 ppm範圍內之

量，或至少 10 ppm 或至少 30 ppm，或至少 50 ppm，或至少 60 ppm，或至少 75 ppm，或至少 100 ppm 之量適於多數應用。儘管有效，但大於約 500 ppm 之量提供之改良增加抵不過成本增加。所報導之量係基於聚合物摻合物之重量且係對金屬量測，而非其添加至組合物中之化合物重量。在鈷作為除氧過渡金屬之狀況下，合適量可為至少 20 ppm，或至少 30 ppm，或至少 50 ppm，或至少 60 ppm，或至少 75 ppm，或至少 100 ppm，或至少 125 ppm。

可將催化劑單獨添加或在載劑(諸如液體或蠟)中添加至用於製造包含本發明聚酯摻合物之物品的擠壓機或其他裝置中，或其可以與其他聚酯或其他熱塑性聚合物之濃縮物形式或以與 PET/聚酯摻合物之濃縮物形式添加。載劑與聚酯可具反應性或不具反應性，且可採用揮發性或非揮發性載劑液體。與上文針對聚酯組份所述之摻合方案類似，過渡金屬催化劑明顯可在本發明除氧聚酯組合物之製備期間的多個點且經多種摻合方案添加。尤其適用方法為在最終除氧聚酯組合物製備後期，甚至晚至形成物品之前的最終熔融步驟中將除氧聚酯組合物及過渡金屬組合。在一些實例中，諸如當提供鈷作為過渡金屬時，可較佳在 PET 與除氧聚酯濃縮物摻合期間而非早期(例如，PET 聚合期間)添加鈷。

可將本發明之除氧聚酯組合物用於提供當與缺乏不飽和二醇(諸如，2-丁烯-1,4-二醇)殘基之組合物相比具有降低之每日透氧率的封裝組合物。即使在不存在奈米複合黏土

或矽酸鹽之狀況下，每日透氧率可有利地降低，藉此降低樹脂組合物成本。

多層層壓阻障封裝之一或多個層中可使用本發明之除氧聚酯組合物。然而，該等多層封裝製造成本昂貴。本發明之一較佳實施例之優勢在於本發明除氧聚酯組合物可在一個層中提供氧氣之被動阻障及主動除氧。因此，本發明亦係關於提供由本發明聚酯摻合物形成之單層瓶。

本發明除氧聚酯組合物適用於藉由擠壓或射出成形製造所有類型之模且製造熱成型物品。

特定應用包括用於封裝需要高度除氧之食物、飲料、化妝品、藥品及個人護理產品之容器及膜。飲料瓶之實例包括伸長吹塑及擠壓吹塑水瓶及碳酸軟飲料瓶，但該應用尤其適用於含有果汁、運動飲料、啤酒或氧氣決定性影響飲品口味、香氣、效能(防止維他命降解)或顏色之任何飲料的瓶應用。此等除氧聚酯組合物亦尤其適用於底部容器及帶蓋(無論為熱成型蓋或膜)容器中之食物盤(諸如雙重加熱食物盤或冷藏食物盤)，其中食物內容物新鮮度可隨氧氣進入而衰減。亦發現本發明除氧聚酯組合物在化妝品容器及藥品或藥用裝置之容器製造中的用途。本發明除氧聚酯組合物(包括預成型坯、瓶、片及所有其他應用)可為多層物品之單個層或包含整個物品作為單個層。

在需要透明無色樹脂之應用中，加工期間產生之微黃色可藉由添加藍色染料加以遮蔽。著色劑可在聚合期間添加至摻合物組份中或在混配期間直接添加至摻合物中。若在

摻合期間添加，則著色劑可以純形式或濃縮物形式添加。著色劑之量視其吸收率及特定應用之所要顏色而定。

視應用而定，其他典型添加劑亦包括抗衝擊改質劑。併入聚酯中之合適抗衝擊改質劑包括美國專利第6,986,864號中所揭示者，其揭示內容以引用的方式併入本文中。此項技術中熟知且適用於本發明的典型市售抗衝擊改質劑的實例包括乙烯/丙烯三聚物、以苯乙烯為主之嵌段共聚物及各種丙烯酸核/殼型抗衝擊改質劑。抗衝擊改質劑可以總組合物的0.1至25重量%之習知量且較佳以組合物的0.1至10重量%之量使用。

在許多應用中，封裝內容物不僅對氧氣之進入敏感，而且該等內容物亦可受紫外(UV)光影響。因此，亦可能需要以有效保護封裝內容物之量將已知UV吸收化合物中之任一者併入至聚酯或摻合物中。

可與本發明之除氧聚酯組合物一起使用抗氧化劑以控制除氧起始。本文定義之抗氧化劑為抑制聚合物之氧化降解或交聯的任何材料。通常，添加該等氧化物以利於聚合材料之加工及/或延長其適用壽命。關於本發明，該等添加劑可延長不足受熱歷程或不存在輻射(光起始)之狀況下的除氧誘導期。接著，當需要層或物品之除氧特性時，可使層或物品(及任何併入之光起始劑)曝露於輻射或暴露於足夠溫度概況。合適抗氧化劑包括受阻酚、亞磷酸鹽、第一或第二抗氧化劑、受阻胺光穩定劑及其類似物。諸如2,6-二-(第三丁基)-4-甲基苯酚(BHT)、2,2'-亞甲基-雙(6-第三

丁基-對甲酚)、三苯基亞磷酸鹽、參-(壬基苯基)亞磷酸鹽、Irganox 1010及二月桂基硫代二丙酸鹽之抗氧化劑將適於(但不限於)用於本發明中。合適量包括能抑制氧化降解之任何量且較佳為約10 ppm至約10,000 ppm(1重量%)。

本發明之除氧聚酯組合物可單獨使用或在其他聚合物摻合物中使用，或作為藉由共射出、共擠壓、層壓或塗覆製備的多層結構中之一層使用。此等多層結構可藉由此項技術中已知的任何成型技術(諸如，吹塑、熱成型及射出成形)形成為物品。或者，可將本發明之除氧聚酯組合物併入至一個層中，且可將氣體阻障聚合物併入至另一層中。合適多層結構包括將除氧聚酯組合物併入至中央層的三層結構，將除氧聚酯組合物併入至至少一個中間層的四層結構及可將除氧聚酯組合物併入至中央層或第二及第四層的五層結構。在四層及五層物品中，其他內部層可包含效能聚合物，諸如阻障聚合物、回收聚合物及其類似物。此外，本發明之除氧聚酯組合物摻合物可與回收聚合物摻合。一般而言，內層及最外層將由適於所要最終用途的未經使用之聚合物製成。因此例如，對於食物或飲料容器而言，內層及最外層將由合適聚酯(諸如PET)製成。

較佳地，本發明之聚酯及摻合物係單獨使用且以封裝組合物的形式加以製備。

本發明可藉由其較佳實施例之以下實例進一步說明，儘管應瞭解除非另外明確說明，否則此等實例僅為說明之目的而包括在內且不欲限制本發明之範疇。

實例

實例 1

含有 2-丁烯-1,4-二醇殘基的聚己二酸乙二酯之製備

製備含有 10 莫耳% 2-丁烯-1,4-二醇之聚己二酸乙二酯共聚物，其包括來自己二酸、乙二醇及 2-丁烯-1,4-二醇之殘基。於 500 mL 圓底燒瓶中裝入 80.0 g 己二酸、85.0 g 乙二醇、11.36 g 2-丁烯-1,4-二醇及 0.56 g 0.334 重量%之鈦的乙二醇溶液，其中鈦化合物為異丙醇鈦的單乙醯化形式。將燒瓶配備懸臂式攪拌器、氮氣入口、真空連接構件及半浸沒於貝爾蒙特金屬浴 (Belmont metal bath) 中以加熱系統。在整個聚合中始終保持 100 rpm 之恆定攪拌速度。將燒瓶內容物在 190°C 下及大氣壓下加熱 125 分鐘，隨後經 10 分鐘升至 200°C 及 3.8 托，接著將其保持 30 分鐘。此階段完成後，藉由將攪拌速度及系統溫度保持恆定從而實現經 5 分鐘升至 0.8 托。將系統在此等條件下保持 120 分鐘。完成後，將系統冷卻至環境溫度且藉由打破燒瓶且自攪拌棒移除聚合物來分離聚合物。

聚合物之 GPC 分析表明 M_n 為 6,556， M_w 為 22,212 且 M_z 為 92,815。IhV=0.360 dL/g。

實例 2

使用實例 1 之程序，將 80.0 g 己二酸、85.0 g 乙二醇、22.71 g 2-丁烯-1,4-二醇及 0.56 g 0.334 重量%鈦之乙二醇溶液 (其中鈦化合物為異丙醇鈦之單乙醯化形式) 組合以製備含有約 20 莫耳%可氧化部分之聚己二酸乙二酯共聚物。

聚合物之GPC分析表明Mn為7,334，Mw為28,518且Mz為58,312。IhV=0.421 dL/g。

實例 3-6

將PEA濃縮物與聚對苯二甲酸乙二酯及新癸酸鈷摻合。

藉由使7.5 g樣本1之聚合物與42.5 g乙酸乙酯及7.5 g樣本2之聚合物與42.5 g乙酸乙酯組合製備PEA濃縮物溶液。將1.0 g新癸酸鈷溶解於99.0 g乙酸乙酯中。

將市售PET樣本塗以適當量之上述溶液，藉由氮吹掃及真空移除溶劑，且使用設定為278°C之DACA共混儀(DACA microcompounder)擠壓樣本。研磨經擠壓聚合物使其穿過3 mm篩，且使用下文所述之OxySense方案測試。

實例 3

將96.5 g市售PET樣本塗以23.3 g由實例1聚合物製備之溶液及4.44 g新癸酸鈷溶液。擠壓後，分析表明鈷濃度為以重量計76 ppm之鈷。

實例 4

將96.5 g市售PET樣本塗以23.3 g由實例1聚合物製備之溶液及2.22 g新癸酸鈷溶液。擠壓後，分析表明鈷濃度為以重量計42 ppm之鈷。

實例 5

將96.5 g市售PET樣本塗以11.65 g由實例2聚合物製備的溶液及4.44 g新癸酸鈷溶液。擠壓後，分析表明鈷濃度為以重量計86 ppm之鈷。

實例 6

將 96.5 g 市售 PET 樣本塗以 11.65 g 由實例 2 聚合物製備之溶液及 2.22 g 新癸酸鈷溶液。擠壓後，分析表明鈷濃度為以重量計 45 ppm 之鈷。

Oxysense 量測技術

使用藉助於 OxySense 儀器 (OxySense Inc. 1311 North Central Expressway, Suite 440 Dallas, Texas 75243, USA) 獲得之氧吸收量測評估實例 11-17 之聚合物的除氧效能。該儀器之一般操作原理描述於 CRC Press, Boca Raton, FL (2002) 出版之 "An Exciting New Non-Invasive Technology for Measuring Oxygen in Sealed Packages the OxySense™ 101" D. Saini 及 M Desautel, Proceedings of Worldpak 2002 中。用於評估實例之程序描述於下文。

使用聚矽氧黏著劑將 OxySense Inc. 提供之對氧敏感的 "OxyDots" 膠黏至 Wheaton prescored 20 ml 玻璃安瓶 (Wheaton #176782) 內部。將約 1 g 經研磨聚合物樣本置於 20 ml 安瓶 (或安瓶) 中。接著使用標準玻璃吹製技術密封安瓶之主幹。使用 OxySense 儀器上之探針量測安瓶中氣相的氧含量，以監測密封於安瓶中之 OxyDot 的反應。該儀器將此讀數轉化為與 OxyDot 接觸之氧含量。接著儲存密封之安瓶且週期性監測頂部空間中之氧含量。將複本之氧結果平均化且報導為 O₂%。

下表 1 中給出除氧資料。連同實例 3-6 產生之資料，存在兩對照；0% 氧對照，其包括於 Oxysense 安瓶中裝入約 25 g Burdick and Jackson 水 (及約 0.8 g 亞硫酸鈉以消耗所存在之

氧且防止細菌生長)，及21%氧對照，其係藉由將5 g B & J水裝入Oxysense安瓶中且在研究之每天量測所存在之氧而製備。對各聚合物而言，執行兩個樣本。因此，樣本將列為：實例3 a及b，實例4 a及b等。

將校正對照密封且校正以獲得0%及21%對照。在起始日(第"0"天)進入烘箱之前藉由OxySense量測所有安瓶。將其儲存於75℃烘箱中以促進除氧，因此縮短測試時間。在樣本測試之日，將其自烘箱中取出，使其在約3小時內達到室溫且接著測試。在整個研究期間，將對照安瓶始終保持於室溫。

自資料可以觀察到所有樣本均清除氧。

表 1

樣本編號 說明	氧%(平均)							
	1 低校正	2 高校正	3A	3B	4A	4B	5A	5B
ppm鉍			76	76	42	42	86	86
天數								
0	0.03	20.4	20.3	20.2	20.1	20.4	20.8	20.3
1	0.2	21.4	20.6	20.6	20.8	20.9	21.2	20.7
2	0.1	21.6	20.5	20.4	20.9	20.9	21.0	20.3
5	0.03	21.9	19.8	19.7	20.9	21.0	19.2	19.2
7	0.03	22.0	19.1	19.0	20.6	20.7	18.0	18.0
13	0.04	22.4	16.6	16.7	19.0	18.9	16.0	16.0
20	-0.02	22.3	14.3	14.8	17.3	16.5	15.1	14.9
27	0.01	22.4	13.5	13.7	15.6	15.0	14.4	14.4

樣本編號 說明	6A	6B
ppm鉍	45	45
天數		
0	20.6	20.6
1	21.0	20.9
2	20.8	21.0
5	20.7	20.7
7	20.2	20.1
13	18.5	18.1
20	17.1	16.8
27	16.4	16.3

五、中文發明摘要：

本發明揭示除氧聚酯組合物，其包含一或多種不飽和二醇(例如2-丁烯-1,4-二醇)殘基及一或多種脂族二羧酸(例如己二酸)殘基。該等組合物可以濃縮物形式使用，且可(例如)與一或多種聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物摻合以獲得適用於提供除氧作用之封裝的組合物。

六、英文發明摘要：

Oxygen-scavenging polyester compositions are disclosed that include residues of one or more unsaturated diols, for example, 2-butene-1,4-diol, and residues of one or more aliphatic dicarboxylic acids, for example adipic acid. The compositions may be used as concentrates, and may be blended, for example, with one or more polyethylene terephthalate homopolymers or copolymers, to obtain compositions suitable for use in packaging, providing oxygen-scavenging effect.

十、申請專利範圍：

1. 一種聚酯組合物，其包含：

以構成100莫耳%之該聚酯組合物中二醇殘基之總量計約1莫耳%至約50莫耳%之量的具有4至8個碳原子的一或多種不飽和二醇殘基，及

以構成100莫耳%之該聚酯組合物中二羧酸殘基之總量計至少50莫耳%之量的具有2至20個碳原子的一或多種脂族二羧酸殘基。

2. 如請求項1之聚酯組合物，其中該(等)一或多種不飽和二醇殘基係以構成100莫耳%之該聚酯組合物中二醇殘基之總量計2莫耳%至20莫耳%之量存在。

3. 如請求項1之聚酯組合物，其中該(等)一或多種不飽和二醇殘基係以構成100莫耳%之該聚酯組合物中二醇殘基之總量計5莫耳%至15莫耳%之量存在。

4. 如請求項1之聚酯組合物，其中該(等)一或多種不飽和二醇包含下列各物中之一或多者：2-丁烯-1,4-二醇；2-戊烯-1,5-二醇；3-丁烯-1,5-二醇；2-己烯-1,6-二醇；3-己烯-1,6-二醇；2-庚烯-1,7-二醇；3-庚烯-1,7-二醇；4-庚烯-1,7-二醇；2-辛烯-1,8-二醇；3-辛烯-1,8-二醇；或4-辛烯-1,8-二醇。

5. 如請求項1之聚酯組合物，其中該(等)一或多種不飽和二醇包含2-丁烯-1,4-二醇。

6. 如請求項1之聚酯組合物，其中該(等)一或多種脂族二羧酸之殘基包含己二酸殘基。

7. 如請求項6之聚酯組合物，其中該等己二酸殘基係以構成100莫耳%之該聚酯組合物中二羧酸或二羧酸酐之殘基的總量計至少50莫耳%之量存在。
8. 如請求項6之聚酯組合物，其中該等己二酸殘基係以構成100莫耳%之該聚酯組合物中二羧酸或二羧酸酐之殘基的總量計至少75莫耳%之量存在。
9. 如請求項1之聚酯組合物，其中該聚酯組合物進一步包含以構成100莫耳%之該聚酯組合物中二醇殘基之總量計至少50莫耳%之量的乙二醇殘基。
10. 如請求項1之聚酯組合物，其中該聚酯組合物進一步包含以構成100莫耳%之該聚酯組合物中二醇殘基之總量計至少75莫耳%之量的乙二醇殘基。
11. 如請求項1之聚酯組合物，其中以構成100莫耳%之該聚酯組合物中二醇殘基之總量計，該(等)一或多種不飽和二醇包含以2莫耳%至20莫耳%之量存在的2-丁烯-1,4-二醇，且其中該聚酯組合物進一步包含以至少50莫耳%之量存在的乙二醇殘基。
12. 如請求項1之聚酯組合物，其中該組合物進一步包含下列各物中之一或多者的殘基：草酸或草酸酐；丙二酸或丙二酸酐；丁二酸或丁二酸酐；戊二酸或戊二酸酐；庚二酸或庚二酸酐；辛二酸或辛二酸酐；壬二酸或壬二酸酐；癸二酸或癸二酸酐；十一烷二酸或十一烷二酸酐；或十二烷二酸或十二烷二酸酐。
13. 一種封裝組合物，其包含：

如請求項1之聚酯組合物，及

一或多種聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物，其係以該封裝組合物之總重量計至少75重量%之量提供。

14. 如請求項13之封裝組合物，其中該(等)一或多種聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物係以該聚酯組合物總重量計至少90重量%之量存在。
15. 如請求項13之封裝組合物，其中該(等)一或多種聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物係由聚對苯二甲酸乙二酯單元，以構成100莫耳%之該(等)一或多種聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物中二羧酸/二醇單元的總莫耳數計，至少75莫耳%之量所構成。
16. 如請求項13之封裝組合物，其中該(等)一或多種聚對苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物進一步包含以構成100莫耳%之該聚酯組合物中二羧酸或二羧酸酐殘基總量計至多約10莫耳%之量的間苯二甲酸殘基。
17. 如請求項13之封裝組合物，其中該組合物進一步包含以該聚酯組合物總重量計約10 ppm至約1,000 ppm金屬之量存在的一或多種過渡金屬。
18. 如請求項17之封裝組合物，其中該(等)一或多種過渡金屬係以該封裝組合物總重量計25 ppm至500 ppm之量存在。
19. 如請求項17之封裝組合物，其中該(等)一或多種過渡金屬包含一或多種過渡金屬鹽。
20. 如請求項17之封裝組合物，其中該(等)一或多種過渡金

屬包含下列各物中之一或多者：錳II或III、鐵II或III、鈷II或III、鎳II或III、銅I或II、銻II、III或IV或鈳I、II或IV。

21. 如請求項17之封裝組合物，其中該(等)一或多種過渡金屬係以氯化物、乙酸鹽、乙醯基丙酮酸鹽、硬脂酸鹽、棕櫚酸鹽、2-乙基己酸鹽、新癸酸鹽或環烷酸鹽中之一或多者的鹽形式提供。
22. 如請求項13之封裝組合物，其中該封裝組合物之固有黏度為至少0.65 dL/g。
23. 如請求項13之封裝組合物，其中該封裝組合物之該固有黏度為0.75 dL/g至1.15 dL/g。
24. 如請求項13之封裝組合物，其中該組合物為吹塑瓶形式。
25. 如請求項13之封裝組合物，其中該組合物為瓶預成型坯形式。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)