



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201533149 A

(43) 公開日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 01 日

(21) 申請案號：103144856

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 22 日

(51) Int. Cl. :

*C08L67/00 (2006.01)**C08L71/08 (2006.01)**C08L79/04 (2006.01)**C08K5/3435 (2006.01)**C08J5/00 (2006.01)**B65D81/24 (2006.01)**C08J3/22 (2006.01)*

(30) 優先權：2013/12/20

歐洲專利局

13199102.8

2013/12/20

歐洲專利局

13199112.7

2013/12/20

歐洲專利局

13199125.9

2013/12/20

歐洲專利局

13199131.7

2014/10/27

美國

62/069,236

2014/10/27

美國

62/069,239

2014/10/27

美國

62/069,252

2014/10/27

美國

62/069,258

2014/12/19

世界智慧財產權組織

PCT/US14/71643

(71) 申請人：英威達技術有限公司 (盧森堡) INVISTA TECHNOLOGIES S. A. R. L. (LU)

盧森堡

(72) 發明人：盧奇納 艾娃 瑪莉 LEUSCHNER, EVA-MARIE (DE)；懷德曼 喬瑟夫

WIEDEMANN, JOSEF (DE)；拜耳 尤伊 BAYER, UWE (DE)；費律奇 卡斯坦

FRITSCH, KARSTEN (DE)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：31 項 圖式數：1 共 110 頁

(54) 名稱

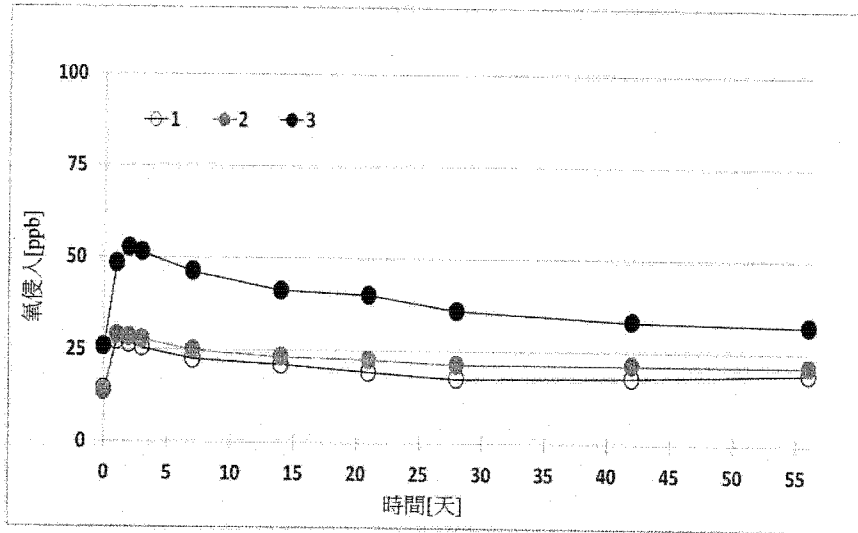
改良之聚酯-醚樹脂調配物

IMPROVED POLYESTER-ETHER RESIN BLENDS

(57) 摘要

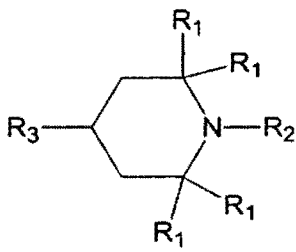
本申請案係關於新穎聚酯-醚組合物及其作為聚酯樹脂中之去氧材料之用途。

The present application relates to novel polyester-ether compositions and their use as oxygen scavenging materials in polyester resins.



- 1: 樣品5
- 2: 樣品6
- 3: 樣品7

圖1



(I)

201533149

201533149

## 發明摘要

C08L67/00(2006.01)  
C08L71/08(2006.01)  
C08L79/04(2006.01)  
C08K5/3435(2006.01)  
C08J5/00(2006.01)  
B65D81/24(2006.01)  
C08J3/22(2006.01)

※ 申請案號： 103144856

※ 申請日： 103. 12. 22.

※IPC 分類：C09K; B65D

### 【發明名稱】

改良之聚酯-醚樹脂調配物

IMPROVED POLYESTER-ETHER RESIN BLENDS

### 【中文】

● 本申請案係關於新穎聚酯-醚組合物及其作為聚酯樹脂中之去氧材料之用途。

### 【英文】

The present application relates to novel polyester-ether compositions and their use as oxygen scavenging materials in polyester resins.

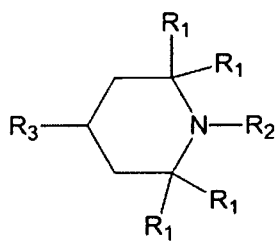
**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第(1)圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：



(I)

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

改良之聚酯-醚樹脂調配物

IMPROVED POLYESTER-ETHER RESIN BLENDS

## 【技術領域】

本申請案係關於新穎聚酯-醚組合物及其在聚酯樹脂中之用途。本申請案亦係關於由該等聚酯-醚組合物形成之物件、預成型體及容器。

## 【先前技術】

聚酯由於其與玻璃相比重量較輕、斷裂減少且潛在成本較低而代替玻璃及金屬封裝材料。然而，標準聚酯之一項重要缺點為其相對高透氣性。此縮短碳酸化軟飲及氧敏感性飲料或食品(諸如啤酒、紅酒、茶、果汁、調味蕃茄醬、乳酪及其類似物)之存放期。已部分回應於食品工業中具有更長的封裝食品之存放期之目標而研發有機去氧材料。此等去氧材料併入至少一部分封裝中且自密封封裝空間移除產品周圍或可漏泄至封裝中的氧，藉此抑制腐敗及延長新鮮度。

適合的去氧材料包括可氧化有機聚合物，其可與侵入之氧反應。可氧化有機聚合物之一個實例為聚醚。聚醚通常以聚酯-醚共聚物形式且以低於封裝材料之10重量百分比之低含量使用。聚酯-醚分散於基質聚酯相中且與適合的去氧催化劑相互作用，該去氧催化劑催化侵入之氧與聚醚之反應。去氧催化劑通常為過渡金屬化合物，例如鈷之有機或無機鹽；其他實例包括錳、銅、鉻、鋅、鐵及鎳。

包含聚酯-醚及去氧催化劑之聚酯容器展示極佳的氧障壁特性。然而，聚醚亦缺乏穩定性。在製備含有聚醚之材料及將其加工成物件

5

及容器期間，可產生不同含量之非所需降解產物，諸如乙醛、四氫呋喃及其他C<sub>2</sub>至C<sub>4</sub>分子。此等副產物可尤其引起產品之非所需變味。該問題由存在過渡金屬去氧催化劑而惡化。去氧催化劑亦可催化聚醚降解反應。

降解產物之量又可藉由向樹脂調配物中添加穩定劑而降低。通常咸信此等穩定劑藉由清除在樹脂產生及其加工成最終物件期間產生之自由基而降低降解產物之量。然而，認為使用此類穩定劑在其自身方式方面存在問題：認為穩定劑將削弱所有自由基反應。因為去氧反應亦涉及過渡金屬催化之自由基機制，認為存在此類穩定劑亦將不利地影響氧障壁特性。換言之，使用穩定劑可減少封裝材料中之副產物，但亦使氧障壁特性退化。因此，穩定劑之使用在實際應用中受限制。

此外，基於過渡金屬之去氧催化劑可賦予樹脂顏色且可催化樹脂中之非吾人所樂見的降解過程。因此，亦需要最小化基於金屬之去氧催化劑之量。

對於一些應用，例如果汁應用，誘導時間，亦即障壁材料有效地清除侵入之氧所需的時間宜儘可能短。許多含有聚酯-醚之聚酯樹脂提供整體極佳障壁特性，但具有過長的誘導時間。因此，需求具有較短誘導時間之障壁材料。

當包含聚酯-醚及去氧催化劑之聚酯容器經受震動(例如藉由自較高高度丟棄容器)時，容器可能分層。此為意外的材料失效方式，因為容器為由聚酯及聚酯-醚之均質調配物製成的單層瓶子。然而，該瓶子如同其係由多層材料製成一般分層。分層為封裝工業中之重要問題，因為分層容器可能漏泄且因為客戶可能不願意接受由分層引起之外觀缺陷。此外，分層可對障壁特性具有不利影響。在薄膜應用中，分層亦可為不合需要的。因此，在此項技術中亦需要提供具有降低之

分層性質之去氧材料。

### 【發明內容】

#### 本發明之第一態樣之概述

現意外發現某些受阻胺光穩定劑(HALS)一方面在減少聚酯-醚組合物中之上述降解產物方面尤其有效，且另一方面不會過度降低氧障壁特性。

因此，在一個態樣中，提供用於製備物件、預形體或容器之組合物，其包含：

a) 80-98.5重量份之基底聚酯；

b) 0.5-20重量份之共聚酯-醚，

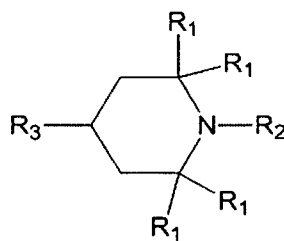
b1) 其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，

b2) 其中該一或多種聚醚片段以該共聚酯-醚之約5至約95重量%之量存在，

b3) 其中該一或多種聚醚片段與該組合物中之基底聚酯及聚酯片段之總量之重量比為0.2-10重量%；

c) 基於過渡金屬之氧化催化劑；及

d) 以全部組合物中之穩定劑之重量計，15-10,000 ppm之量的單體、寡聚或聚合受阻胺光穩定劑(HALS)，其中HALS由式(I)或式(I)化合物之混合物表示，



(I)，

其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，R<sub>2</sub>表示H、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、OH、O-

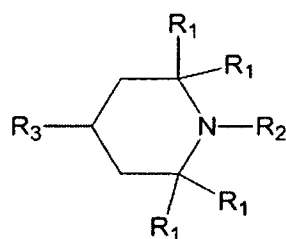
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，或寡聚或聚合HALS之另一部分，且R<sub>3</sub>表示單體、寡聚或聚合HALS之另一部分。

亦提供包含此類組合物或由此類組合物製備之物件、預成型體及容器。

在另一態樣中，提供用於製備物件、預成型體或容器之母料，其包含：

a) 共聚酯-醚，其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，其中該一或多種聚醚片段以共聚酯-醚之約5至約95重量%之量存在；及

b) 以全部組合物中之穩定劑之重量計，100-30,000 ppm之量的單體、寡聚或聚合受阻胺光穩定劑(HALS)，其中HALS由式(I)或式(I)化合物之混合物表示，

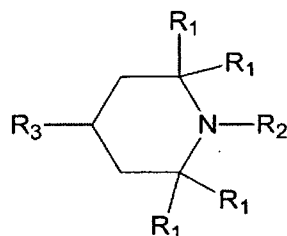


(I)，

其中各R<sub>1</sub>彼此獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，R<sub>2</sub>表示H、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、OH、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，或寡聚或聚合HALS之另一部分，且R<sub>3</sub>表示單體、寡聚或聚合HALS之另一部分。母料較佳不含超過全部母料之0.6重量%之量的無機(著色)顏料及超過全部母料之1.2重量%之量的碳黑。母料較佳不為凝塑成形彈性組合物、層或物件。

在另一態樣中，提供製備用於製備物件、預成型體或容器之母料的方法，其包含混合共聚酯-醚與單體、寡聚或聚合受阻胺光穩定劑(HALS)，其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，其中該一或多種聚醚片段以共聚酯-醚之約5至約95重量%之量存

在，且該單體、寡聚或聚合受阻胺光穩定劑之量以全部組合物中之穩定劑之重量計為100-30,000 ppm，其中HALS由式(I)或式(I)化合物之混合物表示，



(I)，

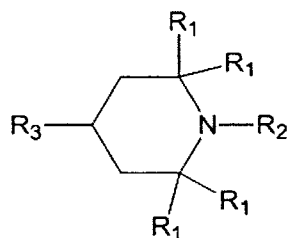
其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，R<sub>2</sub>表示H、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、OH、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，或寡聚或聚合HALS之另一部分，且R<sub>3</sub>表示單體、寡聚或聚合HALS之另一部分。

在另一態樣中，提供製備用於製備物件、預成型體或容器之組合物的方法，其包含混合80-98.5重量份之基底聚酯與以下物質：

a) 0.5-20重量份之共聚酯-醚，其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，其中該一或多種聚醚片段以共聚酯-醚之約5至約95重量%之量存在，

b) 基於過渡金屬之氧化催化劑；及

c) 以全部組合物中之穩定劑之重量計，15-10,000 ppm之量的單體、寡聚或聚合受阻胺光穩定劑(HALS)，其中HALS由式(I)或式(I)化合物之混合物表示，

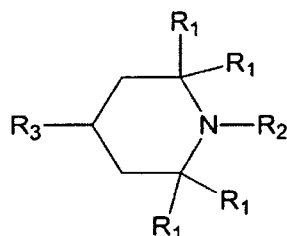


(I)，

其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，R<sub>2</sub>表示H、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、OH、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，或寡聚或聚合HALS之另一部分，且R<sub>3</sub>表示單體、寡聚或

聚合HALS之另一部分。

在另一態樣中，提供單體、寡聚或聚合受阻胺光穩定劑(HALS)之用途，其中HALS由式(I)或式(I)化合物之混合物表示，



(I)，

其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，R<sub>2</sub>表示H、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、OH、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，或寡聚或聚合HALS之另一部分，且R<sub>3</sub>表示單體、寡聚或聚合HALS之另一部分；其係用於降低包含以下物質之物件、預成型體或容器中分解產物之量：80-98.5重量份之基底聚酯；0.5-20重量份之共聚酯-醚，其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，且其中該一或多種聚醚片段以共聚酯-醚之約5至約95重量%之量存在，及基於過渡金屬之氧化催化劑。

### 本發明之第二態樣之概述

現發現若樹脂進一步包含傳統的基於過渡金屬之氧化催化劑，諸如鈷化合物，則將鈦化合物引入聚合物樹脂中可改良氧障壁特性。此非常出人意料，因為完全相同的鈦化合物本身僅提供不良的氧障壁特性。不希望受理論約束，似乎鈦化合物充當共催化劑與基於過渡金屬之氧化催化劑之組合且兩種化合物以互補方式共同起作用，從而意外地改良樹脂之氧障壁特性。此外，極少量的鈦化合物已可提供極顯著的氧障壁特性增加。因此，樹脂中過渡金屬之總量可降低。最有利的是，可使用鈦化合物作為轉酯化或聚縮合催化劑。若鈦化合物具有此類雙重用途，則樹脂中過渡金屬之總量可甚至進一步降低。

因此，在一個態樣中，提供用於製備物件、預成型體或容器之

組合物，其包含：

- a) 80-99.5重量份之基底聚酯；
- b) 0.5-20重量份之共聚酯-醚，其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段；及
- c) 基於過渡金屬之氧化催化劑，
  - c1) 其中過渡金屬係選自鈷、錳、銅、鉻、鋅、鐵及鎳，及
  - c2) 其中以全部組合物中之過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以10-500 ppm之量存在；及

d) 鈦化合物，

其中以過渡金屬及鈦之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑與鈦化合物之重量比為50:1至1:1。

在另一態樣中，提供母料之「椒鹽狀(salt-and-pepper)」混合物，更特定言之，用於製備物件、預成型體或容器之部件套組，其包含兩種母料，該兩種母料可視情況呈混雜物形式：

第一母料，其包含：

- a) 基底聚酯，
- b) 基於過渡金屬之氧化催化劑，其中過渡金屬係選自鈷、錳、銅、鉻、鋅、鐵及鎳，及
- c) 鈦化合物，其中以第一母料中鈦之重量計，鈦化合物以約5至約500 ppm之量存在；及

第二母料，其包含：

- d) 共聚酯-醚；及視情況
- e) 一或多種抗氧化劑。

在另一態樣中，提供由以上態樣中之組合物或部件套組製備之物件、預成型體或容器。

在另一態樣中，提供製備用於製備物件、預成型體或容器之組

合物的方法，其包含混合以下物質：

- a) 80-99.5重量份之基底聚酯；
- b) 0.5-20重量份之共聚酯-醚，其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及聚醚片段；及
- c) 基於過渡金屬之氧化催化劑，
  - c1) 其中過渡金屬係選自鈷、錳、銅、鉻、鋅、鐵及鎳，及
  - c2) 其中以全部組合物中之過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以10-500 ppm之量存在；及
- d) 鈦化合物；

其中以過渡金屬及鈦之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑與鈦化合物之重量比為50:1至1:1。

在另一態樣中，提供製備用於製備物件、預成型體或容器之部件套組之方法，其包含組合兩種母料，

第一母料包含：

- a) 基底聚酯，
- b) 基於過渡金屬之氧化催化劑，其中過渡金屬係選自鈷、錳、銅、鉻、鋅、鐵及鎳，及
- c) 鈦化合物，其中以第一母料中鈦之重量計，鈦化合物以約5至約500 ppm之量存在；及

第二母料包含：

- d) 共聚酯-醚；及視情況
- e) 一或多種抗氧化劑。

### 本發明之第三態樣之概述

意外發現包含本發明之聚酯-醚之聚酯物件展示顯著的短誘導時間。

因此，在一個態樣中，提供用於製備物件、預成型體或容器之

組合物，其包含：

- a) 80-99.5重量份之基底聚酯；
- b) 0.5-20重量份之共聚酯-醚，
  - b1) 其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，及
  - b2) 其中該一或多種聚醚片段以共聚酯-醚之5至45重量%之量存在；
- c) 基於過渡金屬之氧化催化劑，
  - c1) 其中過渡金屬係選自鈷、錳、銅、鉻、鋅、鐵及鎳，及
  - c2) 其中以全部組合物中之過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以10-500 ppm之量存在；及
- d) 鈦化合物。

在本發明之一個態樣中，提供用於製備物件、預成型體或容器之部件套組，其包含兩種母料，該兩種母料可視情況呈混雜物形式：

第一母料包含：

- a) 基底聚酯，
- b) 基於過渡金屬之氧化催化劑，其中過渡金屬係選自鈷、錳、銅、鉻、鋅、鐵及鎳，且其中以第一母料中過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以500-15000 ppm之量存在，
- c) 鈦化合物；及

第二母料包含：

- d) 共聚酯-醚，
  - d1) 其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，及
  - d2) 其中該一或多種聚醚片段以5及45重量%之量存在於共聚酯-醚中；及視情況

e) 一或多種抗氧化劑。

在本發明之一個態樣中，提供由以上態樣中之組合物或部件套組製備之物件、預成型體或容器。

在另一態樣中，提供製備用於製備物件、預成型體或容器之組合物的方法，其包含混合以下物質：

a) 80-99.5重量份之基底聚酯；

b) 0.5-20重量份之共聚酯-醚，

b1) 其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，及

b2) 其中該一或多種聚醚片段以共聚酯-醚之5至45重量%之量存在；

c) 基於過渡金屬之氧化催化劑，

c1) 其中過渡金屬係選自鈷、錳、銅、鉻、鋅、鐵及鎳，及

c2) 其中以全部組合物中之過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以10-500 ppm之量存在；及

d) 鈦化合物。

在另一態樣中，提供製備用於製備物件、預成型體或容器之部件套組之方法，其包含組合兩種母料

第一母料包含：

a) 基底聚酯，

b) 基於過渡金屬之氧化催化劑，其中過渡金屬係選自鈷、錳、銅、鉻、鋅、鐵及鎳，且其中以第一母料中過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以500-15000 ppm之量存在，

c) 鈦化合物；及

第二母料包含：

d) 共聚酯-醚，

d1) 其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，及

d2) 其中該一或多種聚醚片段以5及45重量%之量存在於共聚酯-醚中；及視情況

e) 一或多種抗氧化劑。

#### 本發明之第四態樣之概述

意外發現包含本發明之聚酯-醚之聚酯物件展示降低之分層。亦發現若此等共聚酯-醚之熔點經匹配屬於用作用於製備容器之基底樹脂之聚酯之熔點的區域內，則分層降低。因為用於容器應用之聚酯之熔點通常為約240-250°C，此意謂本發明之具有約225°C與250°C之間的熔點之此等共聚酯-醚尤其適用於降低容器中之分層。

不希望受理論約束，咸信觀測到分層降低之原因在於若共聚酯-醚區域由本發明之共聚酯-醚形成，則由例如丟棄容器誘導之局部應力更易於在容器壁中緩和。此由降低之分層性質與本發明之共聚酯-醚之熔點相關之發現結果支持。亦不希望受理論約束，似乎匹配聚酯基底樹脂與本發明之共聚酯-醚之熔點可促成斷裂能量之黏性消散。

因此，在一個態樣中，提供用於製備物件、預形體或容器之組合物，其包含：

a) 80-99.5重量份之基底聚酯；

b) 0.5-20重量份之共聚酯-醚，其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，其中該一或多種聚醚片段以共聚酯-醚之約5至約45重量%之量存在；及

c) 基於過渡金屬之氧化催化劑；

其中根據ASTM D 3418-97測定，基底聚酯與共聚酯-醚之間的熔點差異小於15°C。

亦提供包含此類組合物或由此類組合物製成之物件或預成型體

以及包含此類組合物或預成型體或由此類組合物或預成型體製備之容器。

在另一態樣中，提供用於製備物件、預成型體或容器之母料，其較佳由以下組成：

a) 共聚酯-醚，

a1) 其中共聚酯-醚包含一或多種聚對苯二甲酸乙二酯(共)聚合物片段及一或多種直鏈或分支鏈聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇)片段，

a2) 其中該一或多種聚醚片段以約5至約45重量%之量存在於共聚酯-醚中，及

a3) 其中根據ASTM D 3418-97測定，共聚酯-醚之熔點為225°C至250°C；及

b) 以該一或多種直鏈或分支鏈聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇)片段之重量計，20至5000 ppm之一或多種抗氧化劑，其選自由受阻苯酚、二苯甲酮、基於硫之抗氧化劑、亞磷酸酯及受阻胺光穩定劑組成之群。

母料可視情況包含以下物質(較佳由以下物質組成)：聚酯或共聚酯、基於過渡金屬之氧化催化劑、離子配伍劑中之一或多者及一或多種選自由以下組成之群的添加劑：染料、顏料、填充劑、分支劑、再加熱劑、抗阻斷劑、抗靜電劑、殺生物劑、發泡劑、偶合劑、阻燃劑、熱穩定劑、抗衝擊改質劑、結晶助劑、潤滑劑、塑化劑、加工助劑、緩衝劑及助滑劑。

在另一態樣中，提供包含一或多種聚對苯二甲酸乙二酯(共)聚合物片段及一或多種聚(丁二醇)或聚(丙二醇)片段之共聚酯-醚，其中該一或多種聚(丁二醇)或聚(丙二醇)片段以20至約35重量%之量存在於共聚酯-醚中，且根據ASTM D 3418-97測定，具有225°C至250°C之熔點。

在另一態樣中，提供製備物件、預成型體或容器之方法，其中

將80-99.5重量份之基底聚酯與以下物質調配：

a) 0.5-20重量份之共聚酯-醚，其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，其中該一或多種聚醚片段以共聚酯-醚之約5至約45重量%之量存在；及

b) 基於過渡金屬之氧化催化劑；

其中根據ASTM D 3418-97測定，聚酯與共聚酯-醚之間的熔點差異小於15°C。

在另一態樣中，提供共聚酯-醚至用途，其係用於製備物件、預成型體或容器；其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，且其中該一或多種聚醚片段以約5至約45重量%之量存在於共聚酯-醚中，且其中根據ASTM D 3418-97測定，共聚酯-醚之熔點為225°C至250°C。

亦提供此類共聚酯-醚之用途，其係用於製備包含該共聚酯-醚及使用該共聚酯-醚製備預成型體或容器之物理或電子說明或建議的部件套組。

### 【圖式簡單說明】

圖1展示障壁調配物之氧誘導時間取決於Terathane<sup>®</sup>聚乙二醇/PTA-EG比率。

### 【實施方式】

以下為本發明之上述態樣之詳細描述，且組分之詳細描述適用於本發明之所有態樣。此外，實施方式中之個別元素意欲可與本發明之以上各種態樣自由組合。

### 本發明之第一態樣之詳細描述

通常，適用於本發明之聚酯可由兩種方法中之一種製備，亦即：(1)酯方法及(2)酸方法。酯方法為其中使二羧酸酯(諸如對苯二甲酸二甲酯)與乙二醇或其他二醇在酯交換反應中反應。用於酯交換反

應中之催化劑已熟知且可選自錳、鋅、鈷、鈦、鈣、鎂或鋰化合物。因為反應為可逆的，因此通常需要移除乙醇(例如當使用對苯二甲酸二甲酯時，甲醇)以將原材料完全轉化成單體。可視情況藉由在酯交換反應結束時引入磷化合物(例如聚磷酸)來螯合交換反應催化劑之催化活性。接著，單體經歷聚縮合。此反應中使用之催化劑通常為銻、銻、鋁、鋅、錫或鈦化合物，或此等物質之混合物。在一些實施例中，宜使用鈦化合物。在第二種用於製備聚酯之方法中，藉由產生單體及水之直接酯化反應使酸(諸如對苯二甲酸)與二醇(諸如乙二醇)反應。與酯方法相同，此反應亦為可逆的，且因此為了驅使反應完成，必須移除水。直接酯化步驟無需催化劑。接著與酯方法中相同，單體經歷聚縮合以形成聚酯，且所使用之催化劑及條件通常與酯方法中相同。總體而言，在酯方法中，存在兩個步驟，亦即：(1)酯交換，及(2)聚縮合。在酸方法中，亦存在兩個步驟，亦即：(1)直接酯化，及(2)聚縮合。

適合的聚酯可為芳族或脂族聚酯，且較佳選自芳族聚酯。芳族聚酯較佳來源於一或多種二醇及一或多種芳族二羧酸。芳族二羧酸包括例如對苯二甲酸、間苯二甲酸、1,4-萘二甲酸、2,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸或2,7-萘二甲酸及4,4'-二苯基二甲酸(且其中較佳為對苯二甲酸)。二醇較佳選自脂族及環脂族二醇，包括例如乙二醇、1,4-丁二醇、1,4-環己烷二甲醇及1,6-己二醇(其中較佳為脂族二醇，且較佳為乙二醇)。較佳聚酯為聚對苯二甲酸乙二酯(PET)及聚乙炔-2,6-萘二甲酸酯(在本文中亦稱為聚乙炔-2,6-萘二甲酸酯)，且尤其較佳為PET。

因此，適合的聚酯包括由包含至少65莫耳%芳族二酸(較佳對苯二甲酸)或芳族酸之C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>二烷基酯(較佳C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>二烷基對苯二甲酸酯)(例如至少70莫耳%或至少75莫耳%或至少95莫耳%)與包含至少65莫耳%二醇(較佳乙二醇)(例如至少70莫耳%或至少75莫耳%或至少95

莫耳%)之二醇組分之反應產生的聚酯。例示性聚酯包括其中二酸組分為對苯二甲酸且二醇組分為乙二醇，藉此形成聚對苯二甲酸乙二酯(PET)之聚酯。所有二酸組分之莫耳百分比總計為100莫耳%，且所有二醇組分之莫耳百分比總計為100莫耳%。

可藉由除乙二醇以外的一或多種二醇組分對聚酯進行改質。在此情況下，聚酯為共聚酯。所描述之聚酯之適合的二醇組分可選自1,4-環己烷-二甲醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇(2MPDO)、1,6-己二醇、1,2-環己二醇、1,4-環己二醇、1,2-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇及鏈中含有一或多個氧原子之二醇，例如二甘醇、三伸乙甘醇、二丙二醇、三丙二醇或此等物質之混合物，及其類似物。通常，此等二醇含有2至18個，較佳2至8個碳原子。環脂族二醇可以其順式或反式組態或兩種形式之混合物形式使用。適合的改質二醇組分可為1,4-環己烷二甲醇或二甘醇，或此等物質之混合物。

可藉由除對苯二甲酸以外的一或多種酸組分對聚酯進行改質。在此情況下，聚酯為共聚酯。直鏈聚酯之適合的酸組分(脂族、脂環族或芳族二羧酸)可選自例如間苯二甲酸、1,4-環己烷二甲酸、1,3-環己烷二甲酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、1,12-十二烷二酸、2,6-萘二甲酸、聯苯甲酸或此等物質之混合物，及其類似物。在聚合物製備中，可使用以上酸組分之官能性酸衍生物。典型官能性酸衍生物包括二羧酸之二甲基、二乙基或二丙基酯或其酐。

如本文所使用，術語「基底聚酯」係指一種聚酯組分，其為全部組合物之主要組分，亦即以全部組合物之50重量%，特定言之超過80重量%，更特定言之超過90重量%過量使用。

有利的是，聚酯為乙二醇與對苯二甲酸及間苯二甲酸及/或5-磺基間苯二甲酸之組合之共聚酯。通常，間苯二甲酸可以共聚物之約5

0.05莫耳%至約10莫耳%存在且5-磺基間苯二甲酸可以共聚物之約0.1莫耳%至約3莫耳%存在。

有利的是，聚酯係選自聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、間苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸乙二酯之共聚物、聚萘二甲酸乙二酯之共聚物、間苯二甲酸乙二酯之共聚物或其混合物；例如聚酯可為聚對苯二甲酸乙二酯之共聚物，諸如聚(對苯二甲酸乙二酯-共-間苯二甲酸乙二酯)或聚(對苯二甲酸乙二酯-共-5-磺基間苯二甲酸乙二酯)。

用於製備物件、預成型體或容器之組合物包含80-98.5重量份之基底聚酯，包括85-98.5、90-98.5或95-98.5重量份之基底聚酯。較佳，組合物包含90-98.5重量份之基底聚酯。

適用於本發明之共聚酯-醚包含具有約200至約5000 g/mol之數目平均分子量之一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段。有利的是，共聚酯-醚具有約600至約2500 g/mol，更特定言之約800至約1800 g/mol或約1000至約1600 g/mol之數目平均分子量。共聚酯-醚以0.5-20重量份，包括0.5-15重量份，0.5-10重量份及0.5-5重量份之量存在於組合物中。組合物較佳包含0.5-10重量份之共聚酯-醚。

一或多種聚醚片段宜以共聚酯-醚之約5至約60重量%之量存在。有利的是，在所有情況下以共聚酯-醚計，聚醚片段以約10至約45重量%，更特定言之約20至約40重量%，或特定言之約25至約35重量%或約25至約30重量%之量存在。

通常，適用於本發明之共聚酯-醚以使得一或多種聚醚片段與組合物中之基底聚酯及聚酯片段之總量之重量比為約0.2至約15重量%，更特定言之約0.5至約10重量%，或特定言之約0.7至約5重量%，或約0.5至約1.5重量%，或約1至約2.5重量%之量包含一或多種聚醚片段。

有利的是，聚醚片段為聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇)片段。C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基

二醇可為直鏈或分支鏈脂族C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>部分。此類共聚酯-醚之特定實例包括聚(乙二醇)、直鏈或分支鏈聚(丙二醇)、直鏈或分支鏈聚(丁二醇)、直鏈或分支鏈聚(戊二醇)、直鏈或分支鏈聚(己二醇)以及由兩種或兩種以上用於製備上述實例之乙醇酸單體獲得之混合聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇)。有利的是，聚醚片段為直鏈或分支鏈聚(丙二醇)或直鏈或分支鏈聚(丁二醇)。

適用於本發明之共聚酯-醚亦包含一或多種聚酯片段。此等片段中之聚酯之類型不受特定限制且可為以上參考之聚酯中之任一種。有利的是，共聚酯-醚包含聚對苯二甲酸乙二酯(共)聚合物片段。有利的是，共聚酯-醚包含聚對苯二甲酸乙二酯(共)聚合物片段及直鏈或分支鏈聚(丁二醇)片段。

用於製備物件、預成型體或容器之組合物包含0.5-20重量份之共聚酯-醚，包括0.5-15、0.5-10及0.5-5重量份之共聚酯-醚。組合物較佳包含0.5-10重量份之共聚酯-醚。

製備聚醚及共聚酯-醚之方法已在此項技術中熟知。舉例而言，可藉由與二羧酸之二烷基酯之酯交換產生共聚酯-醚。在酯交換方法中，二羧酸之二烷基酯與一或多種二醇在諸如乙酸鋅之催化劑存在下經歷酯基轉移，如WO 2010/096459 A2中描述，其以引用之方式併入本文中。以共聚酯-醚之重量計，共聚酯-醚中之元素鋅之適合量可為約35至約100 ppm，例如約40至約80 ppm。在此等酯基轉移方法中，聚(環氧烷)二醇置換一部分此等二醇。聚(環氧烷)二醇可與起始原材料一起添加或在酯基轉移之後添加。在任一情況下，可在於高溫下及於一個大氣壓或一個大氣壓以下之壓力下操作的一系列一或多個反應器中連續產生單體及寡聚物混合物。或者，單體及寡聚物混合物可在一或多個分批反應器中產生。此等反應之適合的條件為約180°C至250°C之溫度及約1巴至4巴之壓力。

接著，共聚酯-醚單體及寡聚物之混合物經歷熔融相聚縮合以產生聚合物。在於高溫下操作之一系列一或多個反應器中產生聚合物。為了促進移除過量的二醇、水及其他反應產物，在真空下運行聚縮合反應器。用於聚縮合反應之催化劑包括銻、鍺、錫、鈦及/或鋁之化合物。在一些實施例中，宜使用鈦化合物。元素Ti之適合的量可為約5至約60 ppm，例如約10至約35 ppm。用於聚縮合之反應條件可包括(i)低於約290°C或比共聚酯-醚之熔點高約10°C之溫度；及(ii)低於約0.01巴之壓力，其隨聚合進行而降低。此共聚酯-醚可在於高溫及低於一個大氣壓之壓力下操作的一系列一或多個反應器中連續產生。或者，此共聚酯-醚可在一或多個分批反應器中產生。熔融相聚合之後的固有黏度可在約0.5 dl/g至約1.5 dl/g範圍內。可在聚合之前及/或在聚合期間添加抗氧化劑及其他添加劑以控制聚酯-醚片段之降解。或者，共聚酯-醚可藉由聚醚與聚酯之反應性擠壓產生。在上述製備共聚酯-醚之方法中，可能發生聚醚未與聚酯充分反應，而部分以聚酯及聚醚之緊密調配物形式存在。因此，在本說明書及實施例中，對包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段之共聚酯-醚之參考應理解為對各別共聚酯-醚、各別聚酯及聚醚之調配物及包含各別共聚酯-醚及各別聚酯及聚醚之調配物的混合物之參考。

以最終組合物計，共聚酯-醚較佳以約0.5至約20重量%之量使用。有利的是，以最終容器、預成型體及物件組合物計，選擇共聚酯-醚之量在約0.5至約10重量%範圍內，使得組合物中聚醚片段之量與基底聚酯及聚酯片段之總量之比為約0.2至約10重量%，更特定言之約0.5至約10重量%，或特定言之約0.7至約5重量%，或約0.5至約1.5重量%或約1至約2.5重量%。

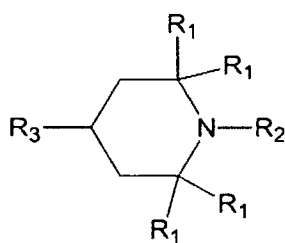
有利的是，共聚酯-醚含有約5至約45重量%，特定言之約15至約45重量%，更特定言之約20至約40重量%且亦特定言之約15至約35重

量%，更特定言之約20至約30重量%之量的一或多種聚醚片段，且選擇共聚酯-醚之量使得組合物中聚醚片段之量與基底聚酯及聚酯片段之總量之比為約0.5至約10重量%，特定言之約0.7至約5重量%，或約0.5至約1.5重量%，或約1至約2.5重量%。

尤其有利的是，共聚酯-醚中之聚醚片段具有約600至約2000 g/mol，約800至約1600 g/mol之數目平均分子量，共聚酯-醚含有約15至約35重量%，特定言之約20至約30重量%之量的一或多種聚醚片段，且選擇共聚酯-醚之量在以最終組合物計約0.5至約40重量%範圍內，使得組合物中聚醚片段之量與基底聚酯及聚酯片段之總量之比為約0.5至約10重量%，特定言之約0.7至約5重量%，或約0.5至約1.5重量%，或約1至約2.5重量%。

尤其有利的是，共聚酯-醚中之聚醚片段係選自具有約600至約2000 g/mol，特定言之約800至約1600 g/mol之數目平均分子量的直鏈或分支鏈聚(丙二醇)或直鏈或分支鏈聚(丁二醇)，共聚酯-醚含有約15至約35重量%，特定言之約20至約30重量%之量的一或多種聚醚片段，且選擇共聚酯-醚之量在以最終組合物計約0.5至約20重量%範圍內，使得組合物中聚醚片段之量與基底聚酯及聚酯片段之總量之比為約0.5至約10重量%，特定言之約0.7至約5重量%，或約0.5至約1.5重量%，或約1至約2.5重量%。

用於本發明之實施例中之HALS由式(I)或式(I)化合物之混合物表示，



(I)，

其中各 $R_1$ 獨立地表示 $C_1$ - $C_4$ 烷基， $R_2$ 表示H、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、OH、O- $C_1$ - $C_4$ 烷基，或寡聚或聚合HALS之另一部分，且 $R_3$ 表示單體、寡聚或聚合HALS之另一部分。舉例而言，當HALS為聚合HALS時， $R_3$ 可表示聚合HALS之聚合物主鏈。HALS之實例為諸如Uvinul<sup>®</sup>5050。作為另一實例，當 $R_2$ 額外表示寡聚或聚合HALS之另一部分時，上式(I)中之吡啶環為寡聚或聚合HALS之重複單元之一部分。此類HALS之實例為Uvinul<sup>®</sup>5062。HALS可為式(I)化合物之混合物。此類HALS之實例為Uvinul<sup>®</sup>4092。或者或另外，HALS可如US 2006/0058435 A1之第[0043]至[0046]段中所定義，其以引用之方式併入本文中。

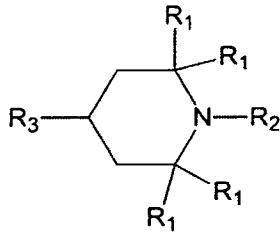
適用於本發明之特定HALS為Uvinul<sup>®</sup>4050、Uvinul<sup>®</sup> 4077、Uvinul<sup>®</sup>4092、Uvinul<sup>®</sup>5050及Uvinul<sup>®</sup>5062。Uvinul<sup>®</sup>4050尤其較佳。或者，適用於本發明之HALS為：來自Clariant之Nylostab<sup>®</sup>、Hostavin<sup>®</sup>及Nylostab<sup>®</sup> S-EED<sup>®</sup>。

有利的是，在上述式(I)中，各 $R_1$ 獨立地表示 $C_1$ - $C_4$ 烷基， $R_2$ 表示H或 $C_1$ - $C_4$ 烷基，或寡聚或聚合HALS之另一部分。

尤其有利的是，在上述式(I)中，各 $R_1$ 表示甲基且 $R_2$ 表示H或甲基。

尤其有利的是，HALS為單體HALS。HALS較佳具有約400 g/mol或400 g/mol以上，或約400至約1500 g/mol，或約400至約1200 g/mol，或特定言之約400至約800 g/mol之分子量。

亦尤其有利的是，HALS為寡聚或聚合HALS。在此等情況下，亦尤其有利的是，HALS包含式(I)之一或多個部分，



(I),

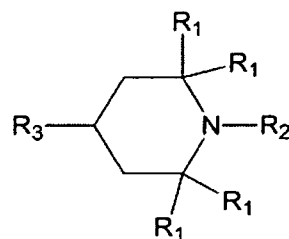
其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，R<sub>2</sub>表示H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，且R<sub>3</sub>表示寡聚或聚合HALS之另一部分。亦尤其有利的是，在一些實施例中，在上述式(I)中，各R<sub>1</sub>表示甲基，R<sub>2</sub>表示H或甲基，且R<sub>3</sub>表示寡聚或聚合HALS之另一部分。

當在本說明書中提及寡聚或聚合HALS時，此應理解為對2至8個重複單元(在寡聚HALS情況下)及超過8個重複單元(在聚合HALS情況下)之參考。

在本發明之一些實施例中，可尤其有利的是，HALS以約20至約2500 ppm，或約30至約2000 ppm，或約40至約1000 ppm且特定言之約50至約800 ppm之量使用，皆以全部組合物之重量計。在母料實施例中，HALS之量可實質上較高，例如約250至約10,000 ppm，或約750至約10,000 ppm，或特定言之約1000至約5000 ppm，皆以全部母料之重量計。

在本發明之一些實施例中，尤其有利的是，共聚酯-醚中之聚醚片段具有約600至約2000 g/mol，特定言之約800至約1600 g/mol之數目平均分子量，共聚酯-醚含有約15至約35重量%，特定言之約20至約30重量%之量的一或多種聚醚片段，且選擇共聚酯-醚之量在以最終組合物計約0.5至約20重量%範圍內，使得組合物中聚醚片段之量與基底聚酯及聚醚片段之總量之比為約0.5至約10重量%，特定言之約0.7至約5重量%，或約0.5至約1.5重量%，或約1至約2.5重量%；且HALS由式(I)或式(I)化合物之混合物表示，

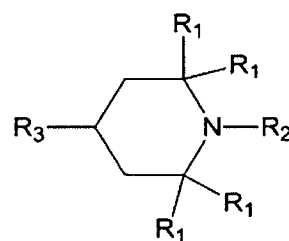
S



(I),

其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，特定言之甲基，R<sub>2</sub>表示H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，特定言之H，且R<sub>3</sub>表示單體、寡聚或聚合HALS之另一部分。

在本發明之一些實施例中，尤其有利的是，共聚酯-醚中之聚醚片段係選自具有約600至約2000 g/mol，特定言之約800至約1600 g/mol之數目平均分子量之直鏈或分支鏈聚(丙二醇)或直鏈或分支鏈聚(丁二醇)，共聚酯-醚含有約15至約35重量%，特定言之約20至約30重量%之量的一或多種聚醚片段，且選擇共聚酯-醚之量在以最終組合物計約0.5至約20重量%範圍內，使得組合物中聚醚片段之量與基底聚酯及聚醚片段之總量之比為約0.5至約10重量%，特定言之約0.7至約5重量%或約0.5至約1.5重量%，或約1至約2.5重量%；且HALS由式(I)或式(I)化合物之混合物表示，



(I),

其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，特定言之甲基，R<sub>2</sub>表示H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，特定言之H，且R<sub>3</sub>表示單體、寡聚或聚合HALS之另一部分。

尤其有利的是，使用基於鈦之聚縮合催化劑產生共聚酯-醚及/或聚酯。特定言之，宜使用基於鈦之聚縮合催化劑產生聚酯。

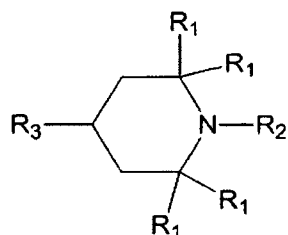
尤其有利的是，最終組合物中鈦金屬與HALS化合物之重量比為約1:2至約1:500，或約1:10至約1:250，特定言之約1:50至約1:200。

本發明可進一步包含基於過渡金屬之氧化催化劑，適合的氧化催化劑包括活化或促進共聚酯-醚由環境氧之氧化的過渡金屬催化劑。適合的過渡金屬之實例可包括包含鈷、錳、銅、鉻、鋅、鐵或鎳之化合物。可將基於過渡金屬之氧化催化劑以金屬鹽形式引入組合物中。在此情況下，過渡金屬之適合的相對離子包括(但不限於)羧酸根，諸如新庚酸根、辛酸根、硬脂酸根、乙酸根、萘酸根、乳酸根、順丁烯二酸根、乙醯基丙酮酸根、亞麻油酸根、油酸根、棕櫚酸根或2-乙基己酸鹽根、氧離子、碳酸根、氯離子、二氧根離子、氫氧根離子、硝酸根、磷酸根、硫酸根、矽酸根或其混合物。亦可在例如擠壓期間將基於過渡金屬之氧化催化劑併入聚合物基質中。基於過渡金屬之氧化催化劑可在聚酯之聚合期間添加或複合成適合的聚酯，藉此形成基於聚酯之母料，其可在製備物件期間添加。可以物理方式自共聚酯-醚分離鈷化合物，例如鞘核心或並列關係，以免在熔融調配至預成型體或瓶子中之前活化共聚酯-醚。

有利的是，基於過渡金屬之氧化催化劑為鈷化合物。在本發明之容器或預成型體相關實施例中，基於過渡金屬之氧化催化劑宜為鈷化合物，其以全部組合物中鈷之重量計約40至約200 ppm，更特定言之約60至約120 ppm之量存在。或者，基於過渡金屬之氧化催化劑宜為鈷化合物，其以全部組合物中鈷之重量計約40至約250 ppm，更特定言之約60至約200 ppm之量存在。在本發明之母料相關實施例中，基於過渡金屬之氧化催化劑宜為鈷化合物，其以全部組合物中鈷之重量計約50至約5,000 ppm，更特定言之約100至約2,500 ppm之量存在。在本發明之實施例中，基於過渡金屬之氧化催化劑宜為鈷鹽，特定言之羧酸鈷，且尤其為C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>羧酸鈷。

有利的是，基於過渡金屬之氧化催化劑中之金屬與HALS化合物之重量比為約100:1至約1:50或約75:1至約1:30，特定言之約50:1至約1:25，皆以最終組合物計。

在本發明之一些實施例中，尤其有利的是，共聚酯-醚中之聚醚片段係選自具有約600至約2000 g/mol，特定言之約800至約1600 g/mol之數目平均分子量的直鏈或分支鏈聚(丙二醇)或直鏈或分支鏈聚(丁二醇)，共聚酯-醚含有約15至約35重量%，特定言之約20至約30重量%之量的一或多種聚醚片段，且選擇共聚酯-醚之量在以最終組合物計約0.5至約20重量%範圍內，使得組合物中聚醚片段之量與基底聚酯及聚酯片段之總量之比為約0.5至約10重量%，特定言之約0.7至約5重量%或約0.5至1.5重量%，或約1至約2.5重量%。在此實施例中，HALS由式(I)或式(I)化合物之混合物表示，



(I)，

其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，特定言之甲基，R<sub>2</sub>表示H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，特定言之H，且R<sub>3</sub>表示單體、寡聚或聚合HALS之另一部分。在此實施例中，基於過渡金屬之氧化催化劑為鈷化合物，特定言之羧酸鈷，且尤其為C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>羧酸鈷。

在本發明之一些態樣中，實施例可進一步包含選自由以下組成之群的另一種抗氧化劑：受阻苯酚、二苯甲酮、基於硫之抗氧化劑及亞磷酸酯。此類抗氧化劑之實例包括(但不限於)1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基)-苯(CAS：1709-70-2)、肆(2,4-二-第三丁基苯基)-1,1-聯二苯-4,4'-二基雙磷酸鹽(CAS：38613-77-3)或肆(3-

(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙酸異戊四醇酯(CAS：6683-19-8)。有利的是，以抗氧化劑之總重量與聚醚組合物之總重量之比計，一或多種抗氧化劑以約100 ppm至約10,000 ppm，更特定言之約200 ppm至約5,000 ppm或約300 ppm至約3,000 ppm，且特定言之約400 ppm至約2,000 ppm之量使用。

在本發明之一些態樣中，實施例可進一步包含選自由以下組成之群的添加劑：染料、顏料、填充劑、分支劑、再加熱劑、抗阻斷劑、抗靜電劑、殺生物劑、發泡劑、偶合劑、阻燃劑、熱穩定劑、抗衝擊改質劑、結晶助劑、潤滑劑、塑化劑、加工助劑、緩衝劑及助滑劑。此類添加劑之代表性實例為熟習此項技術者熟知。

宜存在或使用離子配伍劑。適合的離子配伍劑可為例如使用離子單體單元如WO 2011/031929 A2，第5頁(其以引用之方式併入本文中)中所揭示製備之共聚酯。

在本發明之母料實施例中，有利的是，母料與另一種包含基於過渡金屬之氧化催化劑之母料(「椒鹽」混合物)混合或由其封裝。有利的是，該另一種包含基於過渡金屬之氧化催化劑之母料進一步包含聚酯。

在本發明之另一態樣中，提供母料之「椒鹽」混合物，更特定言之，用於製備物件、預成型體或容器之部件套組，其包含兩種母料，該兩種母料可視情況呈混雜物形式：

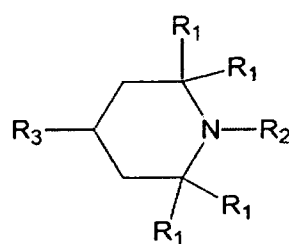
第一母料，其包含：

- a) 作為主要母料組分之聚酯，及
- b) 基於過渡金屬之氧化催化劑，其中過渡金屬係選自鈷、錳、銅、鉻、鋅、鐵及鎳，及

第二母料，其包含：

- d) 作為主要母料組分之共聚酯-醚；及

e) HALS，較佳為式(I)中之一者，



(I)，

其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，特定言之甲基，R<sub>2</sub>表示H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，特定言之H，且R<sub>3</sub>表示單體、寡聚或聚合HALS之另一部分。

「主要母料組分」意謂參考組分以超過50重量%，特定言之超過80重量%，更特定言之超過90重量%存在於母料中。

以上部件套組或「椒鹽」混合物意欲添加至聚酯基底樹脂中，亦即「椒鹽」混合物充當濃縮物以用於將基於過渡金屬之氧化催化劑、共聚酯-醚及HALS引入聚酯基底樹脂中。

在本發明之此態樣中，尤其有利的是，共聚酯-醚中之聚醚片段係選自具有約600至約2000 g/mol，特定言之約800至約1600 g/mol之數目平均分子量之直鏈或分支鏈聚(丙二醇)或直鏈或分支鏈聚(丁二醇)，共聚酯-醚含有約15至約45重量%，特定言之約20至約40重量%之量的一或多種聚醚片段，且基於過渡金屬之氧化催化劑為鈷化合物，特定言之羧酸鈷，且尤其C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>羧酸鈷。

亦有利的是，基於過渡金屬之氧化催化劑以1000至15000 ppm之量存在於第一母料中，特定言之2000至8000 ppm，且更特定言之3000至6000 ppm。

亦有利的是，以第二母料中穩定劑之重量計，HALS以100-30,000 ppm，特定言之500至20,000 ppm，且更特定言之1000至10000 ppm之量存在。

亦有利的是，使用鈦化合物，尤其基於鈦之聚縮合催化劑產生

共聚酯-醚及/或聚酯。以各別共聚酯-醚及/或聚酯母料計，基於鈦之化合物宜以2至500 ppm Ti，特定言之3至400 ppm，更特定言之4至200 ppm，或5至50 ppm之量存在。

有利的是，聚酯係選自聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、間苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸乙二酯之共聚物、聚萘二甲酸乙二酯之共聚物、間苯二甲酸乙二酯之共聚物或其混合物；例如聚酯可為聚對苯二甲酸乙二酯之共聚物，諸如聚(對苯二甲酸乙二酯-共-間苯二甲酸乙二酯)或聚(對苯二甲酸乙二酯-共-5-磺酸基間苯二甲酸乙二酯)。有利的是，根據以下測試程序中所描述之方法量測，聚酯具有約0.6 dl/g至約1.1 dl/g，特定言之約0.65 dl/g至約0.95 dl/g之固有黏度。

本發明組合物、母料及方法可用於製備製品。適合的物件包括(但不限於)薄膜、薄片、導管、管道、纖維、容器預成型體、吹氣成型物件，諸如剛性容器、熱成型物件、可撓性袋及其類似物，及其組合。典型剛性或半剛性物件可由塑膠、紙或紙板箱或瓶子形成，諸如果汁、牛奶、軟飲、啤酒及湯汁容器、熱成型托盤或杯子。此外，此類物件之器壁可包含多層材料。

術語「包含」涵蓋「包括」以及「由……組成」，例如「包含」X之組合物可獨佔地由X組成，或可包括其他某物，例如X+Y。

本發明進一步由以下實例說明，但應理解，僅出於說明目的而包括此等實例且不意欲限制本發明之範疇。

## 測試程序

### 數目平均分子量

藉由用於多元醇之羥基數目的滴定方法測定多元醇之數目平均分子量。類似ASTM方法為ASTM E222A及ASTM E222B，其以引用的方式併入本文中。

將1 h聚二醇(而實際重量視預期羥基數目(預期為50/羥基數目)而定)添加至含15 mL無水四氫呋喃之100 mL燒杯中，且使用電磁攪拌器使樣品溶解。接著向溶液中添加含10 mL異氰酸對甲苯磺醯基酯之250 mL無水乙腈。接著添加1 mL水，隨後攪拌溶液五分鐘。

接著用四氫呋喃將溶液稀釋至60 mL且使用自動滴定器用0.1 N氫氧化四丁基銨(TBAOH)進行滴定。(TBAOH滴定液：含100 mL 1 M TBAOH/MeOH之1000 mL異丙醇。針對聯鄰苯二鉀酸鉀或苯甲酸標準進行標準化。在每次重新校準時將電極重新標準化。)

多元醇之羥基數目計算如下：

$$\text{羥基數目(OH\#)} = \frac{(V2 - V1) \cdot N \cdot 56.1}{\text{樣品重量}}$$

其中

V1 = 第一當量點時之滴定液體積(低pH值)

V2 = 第二當量點時之滴定液體積(較高pH值)

N = TBAOH之常態

接著多元醇之數目分子量計算如下：

$$\text{分子量(數目平均)} = \frac{112200}{\text{羥基數目(OH\#)}} \left[ \frac{g}{mol} \right]$$

## 固有黏度

用含0.01 g/mL聚合物溶液之二氯乙酸測定固有黏度測定值。

在固態聚合材料溶解之前，在液壓機中壓縮晶片(壓力：115°C下400 kN保持約1分鐘；類型：PW40<sup>®</sup> Weber, Remshalden-Grunbach, Germany)。在分析天平(Mettler AT 400<sup>®</sup>)上稱量480至500 mg聚合物(非晶形晶片或壓縮晶片)且添加使最終聚合物濃度達到0.0100 g/mL之量的二氯乙酸(經由來自Metrohm之Dosimat<sup>®</sup> 665或776)。

聚合物在55°C (內部溫度)下在攪拌(磁性攪拌棒，恆溫器設定點為65°C；Variomag Thermomodul 40ST<sup>®</sup>)下經2.0小時溶解。在聚合物

完全溶解之後，溶液在鋁塊中經10至15分鐘冷卻至20°C（恆溫器設定點為15°C；Variomag Thermomodul 40ST®）。

在Schott AVS 500®設備中用來自Schott之微Ubbelohde黏度計(型號53820/II；Ø：0.70 mm)進行黏度量測。浴溫度保持為25.00±0.05°C (Schott Thermostat CK 101®)。首先用純二氯乙酸沖洗微Ubbelohde黏度計4次，接著將純二氯乙酸平衡2分鐘。量測純溶劑之流動時間3次。抽出溶劑且黏度計用聚合物溶液沖洗4次。在量測之前，將聚合物溶液平衡2分鐘且接著量測此溶液之流動時間3次。

藉由將溶液之流動時間除以純溶劑之流動時間來測定相關黏度(RV)。使用以下方程式將RV轉化成IV： $IV \text{ (dl/g)} = [(RV-1) \times 0.691] + 0.063$ 。

#### 預成型體中偵測到的熱分解產物之測定

經由Headspace-GCMS量測晶片及預成型體中偵測到的分解產物。對於量測，在20 g小瓶中添加1 g粉末樣品(粒度<1.0 mm)及2 µL六氟異丙醇(HFIP)作為內標且接著在150°C下培育1小時。在管柱(RTX-5，交聯5%二苯基/95%二甲基聚矽氧烷，60 m，0.25 mm內徑)注射1 µL小瓶之頂部空間用於分離。經由質譜儀偵測及分析主要熱分解產物。

使用以下設置：

#### 氣體層析(GC)，*Finnigan Focus GC (Thermo Electron Corporation)*

- SSL入口
  - 模式：分離
  - 入口溫度- 230°C
  - 分離流動速率- 63 mL·min<sup>-1</sup>
  - 分離率- 70
- 載劑

- 恆定流動
- 坡度自40°C (保持8分鐘)至300°C (保持3分鐘)
- 溫度增加15°C·min<sup>-1</sup>

**質譜儀(MS) , Finnigan Focus DSQ (Thermo Electron Corporation)**

- MS轉移管線溫度-250°C
- 離子源溫度- 200°C
- 偵測器增益：1.5·10<sup>5</sup>(倍增器電壓1445V)
- 掃描：10-250 (譜圖範圍)

在粉末樣品之頂部空間中偵測到以下熱分解產物：

- C<sub>2</sub>主體 -乙醛
- C<sub>3</sub>主體 -甲酸丙酯、丙醇、丙醛
- C<sub>4</sub>主體 -四氫呋喃

計算以上C<sub>2</sub>至C<sub>4</sub>主體之個別值之總和以給出報導值。對於所有量測，熱分解產物之標準差為約4%。

**氧侵入量測-非侵入性氧測定(NIOD)**

存在若干種可用於測定氧滲透或傳遞至密封封裝(諸如瓶子)中之方法。在此情況下，使用用於密封封裝之基於螢光淬滅方法之非侵入性氧量測系統(例如由OxySense<sup>®</sup>及PreSens Precision Sensing供應)。其由具有氧感測點之光學系統(例如OxyDot<sup>®</sup>，其為固定在可透氣疏水性聚合物中之金屬有機螢光染料)及光纖讀取器-筆總成組成，該總成含有藍色LED及光偵測器兩者以量測氧感測點(例如OxyDot<sup>®</sup>)之螢光壽命特徵。

氧量測技術係基於氧感測點(例如OxyDot<sup>®</sup>)之金屬有機螢光染料之藍色區域中之光及紅色光譜區域內螢光之吸收。氧之存在可淬滅來自染料之螢光以及縮短其壽命。螢光發射強度及壽命之此等變化與氧分壓有關，且因此其可經校準以測定相應氧濃度。

可藉由將氧感測點(例如OxyDot®)附著在封裝內來量測封裝(諸如瓶子)內之氧含量。接著用來自光纖讀取器-筆總成之LED之脈衝藍光照射氧感測點。入射藍光首先由感測點吸收且接著發出紅色螢光。藉由光偵測器偵測紅光且量測螢光壽命之特徵。不同壽命特徵表示封裝內之不同氧含量。

### 環境條件(23°C)下使用PET瓶之實驗方法

在室溫下(23°C)使用PreSens非侵入性及非破壞性氧侵入量測設備(Fibox 3-微量計、光纖電纜及微量氧感測點)測定瓶子之透氧性。對於典型存放期測試，首先將微量氧感測點附著在500 ml透明PET瓶之內側壁上。接著在氮循環手套工作箱內用含有AgNO<sub>3</sub>之去離子及去氧水填充瓶子達到約20 ml之頂部空間，其中瓶子內部水之氧濃度良好穩定在低於50 ppb之位準。接著將此等瓶子儲存在調節櫃(Binder 23°C，50%相對濕度)中且使用PreSens氧侵入量測設備以時間函數形式監測氧侵入。

在既定量測時間下，首先由在各瓶子之微量氧點之輸出端上採集的約10次讀數獲得平均值。接著對所有5個瓶子重複此過程以便獲得瓶子之整個調配蓋及器壁上的氧之整體平均值。

在第0、1、2、3、8、14、21及28天且在一些情況下在第42及56天進行氧量測，平均氧侵襲以ppb形式測定及報導如下：

$$\text{氧侵入 [ppb]} = \frac{\sum \text{量測當天之氧侵入 [ppb]}}{\sum \text{直至量測當天之量測量}^*}$$

\*包括第0天

### 預成型體及瓶子方法

除非另有說明，否則本發明之障壁共聚酯-醚在氮氣氛圍下在110-120°C下乾燥約24小時，與含有過渡金屬催化劑之乾燥基底樹脂(BP1)調配，熔融且擠壓成預成型體。每個用於0.5公升軟飲瓶之預成

型體例如使用約28公克樹脂。接著將預成型體加熱至約85-120°C且以約8之平面拉伸比拉伸吹塑成0.5公升等高瓶子中。拉伸比為徑向方向上之拉伸乘以長度(軸向)方向上之拉伸。因此，若將預成型體吹塑成瓶子，則其可在軸向上拉伸約兩倍且在環向上拉伸至多約四倍，產生至多8 (2×4)之平面拉伸比。因為瓶子尺寸為固定的，可使用不同預成型體獲得不同拉伸比。瓶子之側壁厚度>0.25 mm。

實例

### 實例1-1 - 共聚酯-醚(COPE E1)之合成

使用連續聚合方法製備共聚酯-醚：將對苯二甲酸(PTA)及二醇(EG)之漿料(二醇略微莫耳過量，PTA/EG莫耳比<1:1.15)連續裝入一級酯化反應器。藉由流動量測裝置控制添加至一級酯化反應器中之漿料的量。在一級酯化反應器中，對苯二甲酸及二醇在水清除作用下在250-260°C及2-4巴過量壓力下反應。接著將所得低分子量酯化產物轉移(經由泵)至另一反應器(二級酯化器)中。接著向反應混合物中添加鈦催化劑(Sachtleben Hombifast HS06<sup>®</sup>，以最終聚合物計12 ppm Ti)及以最終聚合物重量計20重量%之聚(氧化四亞甲基)二醇(Terathane<sup>®</sup> Polyetherglycol，數目平均分子量為1400公克/莫耳，用200 ppm Ethanox<sup>®</sup> 330穩定)且聚縮合，在減壓下清除二醇(在250-260°C下開始)。再次藉由流動量測裝置控制反應混合物(預縮合物)之停留時間。接著在兩個下游反應器中連續釋放預縮合物，其中經由各反應器中反應混合物之含量控制停留時間。在兩個反應容器中，在升高之溫度及減壓下將二醇蒸餾出反應混合物直至獲得所需聚合度。所需聚合物熔體在冷卻浴中與去離子水一起流經反應器釋放泵。在聚合物股冷卻之後，將其用Pell-tec粒化機粒化。

最終共聚酯-醚聚合物組成物之固有黏度為0.693 dl/g。

### 實例1-2 - 基底聚酯(BP1)之合成

使用連續法製備基底樹脂：將對苯二甲酸、間苯二甲酸(以最終聚合物計3.05重量%)及二醇之漿料(二醇略微莫耳過量，PTA/EG莫耳比<1:1.08)連續裝入一級酯化反應器。藉由流動量測裝置控制添加至一級酯化反應器中之漿料的量。在一級酯化反應器中，對苯二甲酸及二醇在水釋放下在250-260°C及2-4巴過量壓力下反應。接著將所得低分子量酯化產物轉移(經由泵)至另一反應器(二級酯化器)中。接著向反應混合物中添加鈦催化劑(Sachtleben Hombifast HS06<sup>®</sup>，以最終聚合物計7 ppm Ti)且聚縮合，在減壓下清除二醇(在260-280°C下開始)。再次藉由流動量測裝置控制反應混合物(預縮合物)之停留時間。接著在兩個下游反應器中連續釋放預縮合物，而經由各反應器中反應混合物之含量控制停留時間。在兩個反應容器中，在升高之溫度及減壓下將其他二醇蒸餾出反應混合物直至獲得所需聚合度。稍後將氧化催化劑(以硬脂酸鈷計75 ppm鈷，CAS：1002-88-6)以熔融物形式添加至反應混合物中，不久之後聚合物熔融物經反應器釋放泵流入具有去離子水之冷卻浴。在聚合物股冷卻之後，將其用Pell-tec粒化機粒化。

所得聚合物晶片在160°C下結晶約4小時，固體在真空中在230°C之溫度下靜置約7小時達到所需固有黏度值(約IV值：0.860 dl/g)且接著冷卻至環境溫度。

### 實例1-3 - 共聚酯-醚(COPE E1)與不同穩定劑之混合

實例1-1中描述之具有0.693 dl/g之固有黏度之共聚酯-醚COPE E1用於混合試驗。在擠壓之前，COPE E1在真空中在160°C下乾燥5小時以移除殘餘濕氣。接著經由椒鹽方法混合COPE E1與不同粉末添加劑且接著使用由Leistritz AG製造之交錯、共旋轉、雙螺桿擠壓機擠壓所得混合物。實驗期間使用之過程條件描述於下文中：

- 擠壓機類型：(Leistritz Micro 27 36D)，共旋轉，擠壓機螺釘直徑27 mm，螺釘長度與直徑比率(L:D)比率為36:1

• 操作條件：T0冷卻水溫度/T1 210°C/T2 215°C/T3 210/T4-T5 240°C/T6-T8 210°C/T9 209°C

- 除氣區域中無真空度
- 聚合物流動速率8 kg/h
- 顆粒類型：圓柱形，長度3 mm且直徑2 mm

將熔融材料擠壓至水浴中且接著粒化。混合材料之固有黏度為約0.668 dl/g。添加劑之種類及量以及熱分解產物概述於以下表1-1及1-2中。表1-1展示本發明之受阻胺光穩定劑(HALS)且表1-2展示比較性穩定劑(UV吸收劑及熱氧化穩定劑)：

表1-1

樣品	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
HALS <sup>1</sup>	-	Uvinul <sup>®</sup> 4050				Uvinul <sup>®</sup> 5050				Uvinul <sup>®</sup> 5062			
總量 [ppm]	-	156	313	625	1250	2500	1513	3025	6050	781	1563	2500	3125
活性N <sup>2</sup> [ppm]	-	10	20	39	78	156	39	78	156	39	77	123	154
熱C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> 分解產物(ppm，在樹脂中偵測)													
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> 分 解產物	2436	1719	86	98	131	111	57	91	84	1918	579	1249	76

<sup>1</sup> Uvinul<sup>®</sup> 4050 (N,N'-雙甲醯基-N,N'-雙-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-六亞甲基二胺)，CAS：124172-53-8

Uvinul<sup>®</sup> 5050 (位阻胺，寡聚)，CAS：152261-33-1

Uvinul<sup>®</sup> 5062 (位阻胺，寡聚)，CAS：65447-77-0

<sup>2</sup> Active N：具有產生穩定的硝醯基自由基能力的官能基中所含之氮的量

表1-2

樣品	14	15	16	17	18	19	20	21	23
添加劑	UV吸收劑 <sup>1</sup>				熱氧化穩定劑 <sup>2</sup>				
	Hostavin <sup>®</sup> Aro8	Tinuvin <sup>®</sup> 234	Tinuvin <sup>®</sup> 1577	Uvinul <sup>®</sup> 3030	Hostanox <sup>®</sup> PEP-Q		Ethanox <sup>®</sup> 330		
[ppm]	2500	2500	2500	2500	200	625	625	1250	2500
熱分解產物(ppm，在樹脂中偵測)									
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> 分 解產物	1971	1884	2314	2098	2288	1996	54	52	46

<sup>1</sup> Hostavin<sup>®</sup> Aro8 (2-羥基-4-正辛氧基二苯甲酮)，CAS：1843-05-6

Tinuvin<sup>®</sup> 234 (2-(2*H*-苯并三唑-2-基)-4,6-雙(1-甲基-1-苯基乙基)酚，CAS：70321-86-7

Tinuvin<sup>®</sup> 1577 (2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(己基)氧基]-酚，CAS：147315-50-2

Uvinul<sup>®</sup> 3030 (2-丙烯酸,2-氰基-3,3-二苯基-,2,2-雙[[[(2-氰基-1-側氧基-3,3-二苯基-2-丙烯基)氧基]甲基]-1,3-丙烷二基酯)，CAS：178671-58-4

<sup>2</sup> Hostanox<sup>®</sup> PEP-Q (二亞磷酸二酯抗氧化劑)，CAS：119345-01-6

Ethanox<sup>®</sup> 330 (1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基)苯，CAS：1709-70-2

如自以上表1-1顯見，本發明之HALS化合物實質上降低C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>分解產物之量。除Uvinul<sup>®</sup> 5062 (其效力稍微較低)之外，不同的本發明之HALS穩定劑具有類似效能。不受理論約束，可推測此HALS穩定劑首先原位裂解以產生能夠清除自由基之位阻胺自由基。然而，Uvinul<sup>®</sup> 5062與其他類型之穩定劑(諸如Hostavin<sup>®</sup> Aro8、Tinuvin<sup>®</sup> 234、Tinuvin<sup>®</sup> 1577、Uvinul<sup>®</sup> 3030及Hostanox<sup>®</sup> PEP-Q)相比在減少C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>分解產物方面更有效(表2)。

#### 實例1-4 - 預成型體及瓶子中不同穩定劑對熱分解產物及氧障壁之影響

除非另有說明，否則本發明之不同的經改質之障壁共聚酯-醚(參見上文表1-1及1-2)在氮氣氛圍下在110-120°C下乾燥約24小時，與含有過渡金屬催化劑之乾燥基底樹脂(來自實例1-2之BP1)調配，注射模製成預成型體且進一步拉伸吹塑成瓶子(參見以下表1-3)。選擇障壁樹脂與基底樹脂之比率為5.0/95.0 (重量/重量)。將預成型體拉伸吹塑成500 mL、28 g瓶子。量測此等瓶子之氧滲透、顏色值以及混濁度。接著將瓶子切割及粉末化(<0.1 mm)以測定熱副產物含量或障壁量測值<sub>5</sub>

(如測試程序中所描述)。出於較好可磨性之原因，在研磨預成型體中偵測熱分解產物且在瓶子中量測障壁效能。

表1-3

樣品	I	II	III	IV	V
穩定劑	-	Uvinul <sup>®</sup> 4050	Hostavin <sup>®</sup> Aro8	Hostanox <sup>®</sup> PEP-Q	Ethanox <sup>®</sup> 330
穩定劑量 (添加至共聚酯-酯樹脂中) [ppm]	-	2500	2500	2500	625
熱分解產物(在預成型體中偵測) 總C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> [ppm]	461	234	416	387	432
56天之後的障壁效能(在瓶子中量測) [ppb]	11	23	32	95	226

由以上表1-3可顯見式(I)之HALS化合物能夠實質上降低最終產物(諸如預成型體及瓶子)中C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>分解產物之量。同時，最低限度地影響瓶子之氧障壁特性。相比之下，其他穩定劑不提供相同效能：Hostavin<sup>®</sup> Aro8不引起降解產物類似的減少且亦更加不利地影響障壁效能。Hostanox<sup>®</sup> PEP-Q在防止降解方面較差且提供實質上惡化之障壁效能。最終，Ethanox<sup>®</sup> 330已在625 ppm添加含量下引起不良氧障壁特性。在相同濃度下，Ethanox<sup>®</sup> 330亦提供不良的針對降解之保護。

### 實例1-5 - HALS之量之影響

在隨後的一系列測試中，連續降低本發明之HALS之濃度。如實例1-4中所描述製備表1-4中概述之以下樣品：

表1-4

樣品	I	II	VI	VII	VIII
穩定劑	-	Uvinul <sup>®</sup> 4050			
穩定劑量 (添加至共聚酯-酯樹脂中) [ppm]	-	2500	1250	625	313
熱分解產物(在預成型體中偵測) 總C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> [ppm]	461	234	224	300	308
56第天之後的障壁效能(在瓶子中量測) [ppb]	11	23	26	27	12

如自以上表1-4顯見，本發明之HALS化合物在極低濃度下保持其

效能。

### 實例1-6 - 其他實例

#### E1-6a - 對苯二甲酸(PTA)-用於製備其他共聚酯-醚之方法

在氮氣下將對苯二甲酸(PTA)及乙二醇(EG)(二醇略微莫耳過量，PTA/EG莫耳比<1:1.15)裝入配備有冷凝器、回流管柱及攪拌棒之反應器。接著連續攪拌材料，加熱至230°C之溫度同時在水釋放下經歷酯化以形成低分子量酯化產物。接著，接著向反應混合物中添加不同分子量之聚(氧化四亞甲基)二醇(Terathane<sup>®</sup> Polyetherglycol)及以最終聚合物計不同重量%比率之聚(氧化四亞甲基)二醇與PTA/EG及Ethanox<sup>®</sup> 330 (CAS: 1709-70-2, 200 ppm, 以Terathane<sup>®</sup> Polyetherglycol之重量計)以及鈦催化劑(Sachtleben Hombifast HS06<sup>®</sup>, 25 ppm Ti, 以聚合物計)。將混合物轉移至高壓釜中。在30分鐘時間範圍內，壓力降低至<0.3 mm Hg而溫度逐漸升至250°C。反應混合物保持在此溫度下約130分鐘。在將產物擠出至冷凍水中之前10分鐘，將氮氣裝入反應器且在反應器中向聚合物熔融物中添加不同量穩定劑。再攪拌混合物10分鐘。在聚合物股冷卻之後，將其用Scheer-bay粒化機粒化。

所製備之共聚酯-醚之組成列舉與以下表1-5及1-6中。

表1-5

樹脂	Terathane <sup>®</sup> (g/mol)	Terathane <sup>®</sup> Polyetherglycol / PTA-EG [重量/重量]	穩定劑	穩定劑量 (ppm)	活性N <sub>2</sub> [ppm]
24	1400	35/65	Uvinul <sup>®</sup> 4050	375	47
25	1400	35/65	Uvinul <sup>®</sup> 4050	750	93
26	1400	35/65	Uvinul <sup>®</sup> 4050	15000	1866
27	1400	70/30	Uvinul <sup>®</sup> 4050	375	47
28	1400	70/30	Uvinul <sup>®</sup> 4050	750	93
29	1400	70/30	Uvinul <sup>®</sup> 4050	1500	187
30	1400	70/30	Uvinul <sup>®</sup> 4050	15000	1866
31	650	35/65	Uvinul <sup>®</sup> 4050	375	47
32	650	35/65	Uvinul <sup>®</sup> 4050	1500	187
33	2000	35/65	Uvinul <sup>®</sup> 4050	375	47
34	2000	35/65	Uvinul <sup>®</sup> 4050	1500	187

表1-6

樹脂	Terathane® (g/mol)	Terathane® Polyetherglycol / PTA-EG [重量/重量]	穩定劑	穩定劑量 (ppm)	活性N <sub>2</sub> [ppm]
35	1400	35/65	Uvinul® 5050	908	47
36	1400	35/65	Uvinul® 5050	3630	187
37	1400	35/65	Tinuvin® 622	469	23
38	1400	35/65	Tinuvin® 622	1875	92

**E1-6b - 預成型體及瓶子之製備**

本發明之以上障壁共聚酯-醚(參見以上表5及6)在氮氣氛圍下在110-120°C下乾燥約24小時，與乾燥基底樹脂(樹脂2300K，購自INVISTA，或BP1，來自實例1-2)以下文指示之量調配且注射模製成預成型體，其進一步拉伸吹塑成500 mL、28 g瓶子。量測此等瓶子之氧滲透。出於較好可磨性之原因，在研磨預成型體中偵測熱分解產物。

**E1-6c - 變化實驗**

在第一系列中，製備使用基於Sb之樹脂2300 K、Terathane® 1400、COPE (35/65之比率，聚乙二醇/PTA-EG [重量/重量])及HALS Uvinol® 4050之預成型體及瓶子：

表1-7

輪次	COPE中之 穩定劑 [ppm]	重量比 PET / COPE	最終組合物中之 Terathane [重量%]	C2-C4 (預成 型體) [ppm]	障壁效能 [28天, ppb]
140557	1500	99.0/1.0	0.35	xxx	383
140173	750	97.5/2.5	0.875	383	156
140171	375	95.0/5.0	1.75	852	110

如自上表顯見，與基於Ti之樹脂相同，HALS之濃度可顯著降低同時仍提供良好的針對降解之保護。基於Sb之樹脂系統之障壁效能仍可接受。

接著，製備使用基於Sb之樹脂2300 K、Terathane® 1400、COPE(35/65之比率，聚乙二醇/PTA-EG [重量/重量])及HALS Uvinol®

4050之預成型體及瓶子。然而，此時，最終組合物中Terathane之量實質上增加：

表1-8

PTP	COPE中之穩定劑 [ppm]	重量比 PET / COPE	最終組合物中之Terathane [重量%]	C2-C4 (預成型體) [ppm]	障壁效能 [28天, ppb]
140175	750	80.0/20.0	7	513	192
140558	1500	80.0/20.0	7	xxx	359
140178	15000	80.0/20.0	7	1039	426

如自上表顯見，HALS在最終調配物中7重量%之極高terathane濃度下亦顯著減少C2-C4分解產物。因為Terathane為C2-C4分解產物之來源，以上結果表示HALS之極良好效能。基於Sb之樹脂系統之障壁效能仍可接受。

在另一測試系列中，研究HALS是否能夠減少除Terathane 1400以外的其他分子量之分解產物。製備使用基於Sb之樹脂2300 K、Terathane® 650及2000、COPE (35/65之比率，聚乙二醇/PTA-EG [重量/重量])及HALS Uvinol® 4050之預成型體及瓶子：

表1-9

PTP	Terathane	COPE中之穩定劑 [ppm]	重量比 PET / COPE	最終組合物中之Terathane [重量%]	C2-C4 (預成型體) [ppm]	障壁效能 [28天, ppb]
140525	T2000	375	90.0/10.0	3.5	1169	123
140520	T650	375	90.0/10.0	3.5	904	317

如自上表顯見，HALS同樣能夠降低不同重量之來自聚醚之C2-C4分解產物。在650 g/mol之低分子量下，聚醚減少但仍具有可接受之氧障壁特性。在2000 g/mol之高分子量下，聚醚對基於Sb之系統仍具有極佳的氧障壁特性。

在隨後的測試系列中，顛倒共聚酯-醚中聚酯與聚醚之比率。製備使用基於Sb之樹脂2300 K、Terathane® 1400、COPE(70/30之比率，代替35/65，聚乙二醇/PTA-EG [重量/重量])及HALS Uvinol® 4050之預成型體及瓶子：

表1-10

PTP	COPE中之穩定劑 [ppm]	重量比 PET / COPE	最終組合物中之Terathane [重量%]	C2-C4 (預成型體) [ppm]	障壁效能 [28天, ppb]
140317	15000	90.0/10.0	7	938	279
140316	1500	80.0/20.0	14	1315	370
140314	1500	99.0/1.0	0.7	280	104
140315	1500	95.0/5.0	3.5	951	104
140311	750	97.5/2.5	1.75	508	100
140312	750	90.0/10.0	7	1102	149
140310	375	95.0/5.0	3.5	880	91

如自上表顯見，與共聚酯-醚中聚醚與聚酯之比率無關，HALS能夠降低C2-C4分解產物同時保持良好障壁特性。即使在15,000 ppm之極高負載下，HALS提供令人滿意的障壁特性及少量分解產物(鑒於7重量%之高聚醚濃度)。此外，上表展示即使在14重量%之極高聚醚濃度下，HALS仍提供良好障壁特性及少量分解產物(鑒於14重量%之高聚醚濃度)。

在另一測試試驗中，HALS之結構變化。製備使用基於Ti之樹脂BP1、Terathane® 1400、COPE (35/65之比率，聚乙二醇/PTA-EG [重量/重量])及HALS Uvinol® 4050及5050以及Uvinul® 5062之預成型體及瓶子：

表1-11

PTP	HALS	COPE中之穩定劑 [ppm]	重量比 PET / COPE	最終組合物中之Terathane [重量%]	C2-C4 (預成型體) [ppm]	障壁效能 [28天, ppb]
140179	U4050	375	95.0/5.0	1.75	857	21
140304	U5050	908	95.0/5.0	1.75	729	24
140305	U5050	3630	95.0/5.0	1.75	751	26
140306	U5062	469	95.0/5.0	1.75	734	21
140307	U5062	1875	95.0/5.0	1.75	642	22

如自上表顯見，不同濃度之不同HALS衍生物同樣能夠提供極佳障壁特性及少量分解產物(鑒於高聚醚負載)。

### 本發明之第一態樣之實施例

1. 一種用於製備物件、預成型體或容器之組合物，其包含：

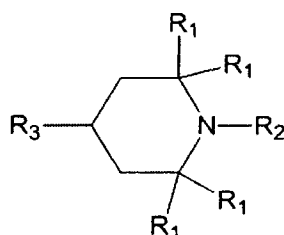
a) 80-98.5重量份之基底聚酯；

b) 0.5-20重量份之共聚酯-醚，

其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，其中該一或多種聚醚片段以共聚酯-醚之約5至約95重量%之量存在；

c) 基於過渡金屬之氧化催化劑；及

d) 以全部組合物中之穩定劑之重量計，15-10,000 ppm之量的單體、寡聚或聚合受阻胺光穩定劑(HALS)，其中HALS由式(I)或式(I)化合物之混合物表示，



(I)，

其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，R<sub>2</sub>表示H、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、OH、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，或寡聚或聚合HALS之另一部分，且R<sub>3</sub>表示單體、寡聚或聚合HALS之另一部分。

2. 如實施例1之組合物，其中聚醚片段為直鏈或分支鏈聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇)片段。

3. 如實施例1或2之組合物，其中聚醚片段具有約200至約5000 g/mol，較佳約600至約2500 g/mol之數目平均分子量。

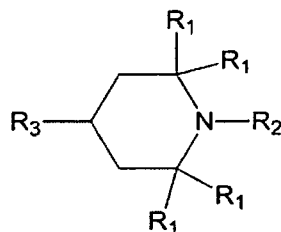
4. 如實施例1至3中任一項之組合物，其中聚醚片段以約20至約40重量%之量存在於共聚酯-醚中。

5. 如實施例1至4中任一項之組合物，其中共聚酯-醚包含聚對苯二甲酸乙二酯(共)聚酯片段。

6. 如實施例1至5中任一項之組合物，其中HALS為單體HALS，較佳具有400 g/mol或400 g/mol以上之分子量。

7. 如實施例1至5中任一項之組合物，其中HALS為寡聚或聚合HALS。

8. 如實施例7之組合物，其中HALS為包含一或多個式(I)之部分的寡聚或聚合HALS，



(I)，

其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，R<sub>2</sub>表示H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，且R<sub>3</sub>表示寡聚或聚合HALS之另一部分。

9. 如實施例1至8中任一項之組合物，其中HALS以約20至約2500 ppm之量存在。

10. 如實施例1至9中任一項之組合物，其中基於過渡金屬之氧化催化劑為鈷化合物。

11. 如實施例1至10中任一項之組合物，其中共聚酯-醚及/或聚酯係使用基於鈦之聚縮合催化劑產生。

12. 如實施例11之組合物，其中鈦金屬與HALS之重量比為1:2至1:500。

13. 如實施例1至12中任一項之組合物，其中以全部組合物中過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以約15至約400 ppm之量存在。

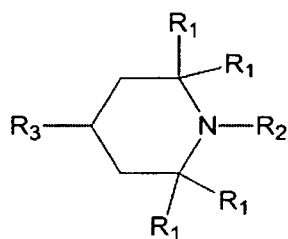
14. 如實施例1至13中任一項之組合物，其中組合物中之一或多種聚醚片段與基底聚酯及聚酯片段之總量的重量比為約0.2至約10重量%。

15. 一種母料，其係用於製備物件、預成型體或容器，其包含：

a) 共聚酯-醚，

其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，其中該一或多種聚醚片段以共聚酯-醚之約5至約95重量%之量存在；及

b) 以全部組合物中之穩定劑之重量計，100-30,000 ppm之量的單體、寡聚或聚合受阻胺光穩定劑(HALS)，其中HALS由式(I)或式(I)化合物之混合物表示，



(I)，

其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，R<sub>2</sub>表示H、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、OH、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，或寡聚或聚合HALS之另一部分，且R<sub>3</sub>表示單體、寡聚或聚合HALS之另一部分。

16. 如實施例15之母料，其中聚醚片段為直鏈或分支鏈聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇)片段。

17. 如實施例15或16之母料，其中聚醚片段具有200至約5000 g/mol，較佳約600至約2500 g/mol之數目平均分子量。

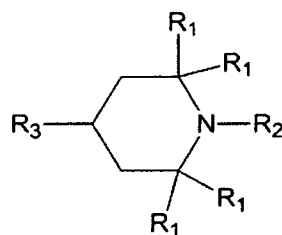
18. 如實施例15至16中任一項之母料，其中聚醚片段以約20至約40重量%之量存在於共聚酯-醚中。

19. 如實施例15至18中任一項之母料，其中共聚酯-醚包含聚對苯二甲酸乙二酯(共)聚酯片段。

20. 如實施例15至19中任一項之母料，其中HALS為單體HALS，較佳具有400 g/mol或400 g/mol以上之分子量。

21. 如實施例15至19中任一項之母料，其中HALS為寡聚或聚合HALS。

22. 如實施例21之母料，其中HALS為包含一或多個式(I)之部分的寡聚或聚合HALS，



(I)，

其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，R<sub>2</sub>表示H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，且R<sub>3</sub>表示寡聚或聚合HALS之另一部分。

23. 如實施例15至22中任一項之母料，其中HALS以約250至約10,000 ppm之量存在。

24. 如實施例15至23中任一項之母料，其中共聚酯係使用基於鈦之聚縮合催化劑製備。

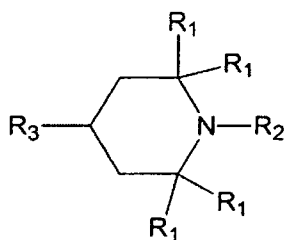
25. 如實施例15至23中任一項之母料，其進一步包含鈦化合物。

26. 如實施例24或25之母料，其中鈦金屬與HALS之重量比為1:2至1:500。

27. 如實施例1至26中任一項之母料或組合物，其中基於過渡金屬之氧化催化劑與HALS之重量比為100:1至1:50。

28. 一種物件、預成型體或容器，其由實施例1至27中任一項之組合物製備。

29. 一種製備用於製備物件、預成型體或容器之母料的方法，其包含混合共聚酯-醚與單體、寡聚或聚合受阻胺光穩定劑(HALS)，其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，其中該一或多種聚醚片段以約5至約95重量%之量存在於共聚酯-醚中，該單體、寡聚或聚合受阻胺光穩定劑之量以全部組合物中穩定劑之重量計為100-30,000 ppm，其中HALS由式(I)或式(I)化合物之混合物表示，



(I),

其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，R<sub>2</sub>表示H、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、OH、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，或寡聚或聚合HALS之另一部分，且R<sub>3</sub>表示單體、寡聚或聚合HALS之另一部分。

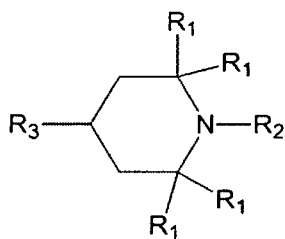
30. 一種製備用於製備物件、預成型體或容器之組合物的方法，其包含混合80-98.5重量份之基底聚酯與以下物質：

a) 0.5-20重量份之共聚酯-醚，

其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，其中該一或多種聚醚片段以共聚酯-醚之約5至約95重量%之量存在；

b) 基於過渡金屬之氧化催化劑；及

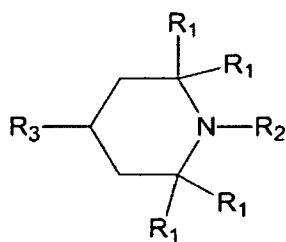
c) 以全部組合物中之穩定劑之重量計，15-10,000 ppm之量的單體、寡聚或聚合受阻胺光穩定劑(HALS)，其中HALS由式(I)或式(I)化合物之混合物表示，



(I),

其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，R<sub>2</sub>表示H、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、OH、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，或寡聚或聚合HALS之另一部分，且R<sub>3</sub>表示單體、寡聚或聚合HALS之另一部分。

31. 一種單體、寡聚或聚合受阻胺光穩定劑(HALS)之用途，其中HALS由式(I)或式(I)化合物之混合物表示，



(I),

其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，R<sub>2</sub>表示H、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、OH、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，或寡聚或聚合HALS之另一部分，且R<sub>3</sub>表示單體、寡聚或聚合HALS之另一部分；其係用於降低包含以下物質之物件、預成型體或容器中分解產物之量：80-98.5重量份之基底聚酯；0.5-20重量份之共聚酯-醚，其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，且其中該一或多種聚醚片段以共聚酯-醚之約5至約95重量%之量存在；及及基於過渡金屬之氧化催化劑。

### 本發明之第二態樣之詳細描述

用於製備物件、預成型體或容器之組合物包含80-99.5重量份之基底聚酯，包括85-99.5、90-99.5或95-99.5重量份之基底聚酯。組合物較佳包含90-99.5重量份之基底聚酯。

通常，適用於本發明之共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段。聚醚片段宜具有約200至約5000 g/mol之數目平均分子量。有利的是，共聚酯-醚之聚醚片段具有約600至約2500 g/mol，更特定言之約800至約1800 g/mol之間或約1000至約1600 g/mol之間的數目平均分子量。

一或多種聚醚片段可以共聚酯-醚之約5至約95重量%之量存在。有利的是，在所有情況下以共聚酯醚計，聚醚片段以約5至約45重量%，或約15至約45重量%，更特定言之約10至約40重量%，或約20至約40重量%，或特定言之約25至約35重量%或約25至約30重量%之量存在。

通常，適用於本發明之共聚酯-醚以使得組合物中一或多種聚醚片段與基底聚酯及聚酯片段之總量之重量比為約0.2至約10重量%，更特定言之約0.5至約10重量%，或特定言之約0.7至約5重量%，或0.5至1.5重量%，或約1至約2.5重量%之量包含一或多種聚醚片段。

用於製備物件、預成型體或容器之組合物包含0.5-20重量份之共聚酯-醚，包括0.5-15、0.5-10或0.5-5重量份之共聚酯-醚，組合物較佳包含1-5重量份之共聚酯-醚。

以最終組合物計，共聚酯-醚較佳以約0.5至約20重量%之量使用。有利的是，以最終容器、預成型體或物件組合物計，選擇共聚酯量在約0.5至約20重量%範圍內使得組合物中聚醚片段之量與基底聚酯及聚酯片段之總量之比為約0.2至約10重量%，更特定言之約0.5至約10重量%，或特定言之約0.7至約5重量%，或約0.5至約1.5重量%或約1至約2.5重量%。

尤其有利的是，共聚酯-醚含有約5至約45重量%，特定言之約15至約35重量%，更特定言之約20至約30重量%之量的一或多種聚醚片段，且選擇共聚酯-醚之量使得組合物中聚醚片段之量與基底聚酯及聚酯片段之總量之比為約0.5至約10重量%，特定言之約0.7至約5重量%，約0.5至約1.5重量%，或約1至約2.5重量%。

尤其有利的是，共聚酯-醚中之聚醚片段具有約600至約2500 g/mol，特定言之約800至約1600 g/mol之數目平均分子量，共聚酯-醚含有約15至約35重量%，特定言之約20至約30重量%之量的一或多種聚醚片段，且選擇共聚酯-醚之量在以最終組合物計約0.5至約20重量%範圍內，使得組合物中聚醚片段之量與基底聚酯及聚酯片段之總量之比為約0.5至約10重量%，特定言之約0.7至約5重量%，或約0.5至約1.5重量%，或約1至約2.5重量%。

尤其有利的是，共聚酯-醚中之聚醚片段係選自具有約600至約5

2500 g/mol，特定言之約800至約1600 g/mol之數目平均分子量的直鏈或分支鏈聚(丙二醇)或直鏈或分支鏈聚(丁二醇)，共聚酯-醚含有約15至約35重量%，特定言之約20至約30重量%之量的一或多種聚醚片段，且選擇共聚酯-醚之量在以最終組合物計約0.5至約20重量%範圍內，使得組合物中聚醚片段之量與基底聚酯及聚酯片段之總量之比為約0.5至約10重量%，特定言之約0.7至約5重量%，或約0.5至約1.5重量%，或約1至約2.5重量%。

有利的是，使用基於鈦之聚縮合及/或轉酯化催化劑產生共聚酯-醚及/或聚酯。特定言之，宜使用基於鈦之聚縮合催化劑產生聚酯。

本發明之組合物、部件套組及方法進一步利用選自鈷、錳、銅、鉻、鋅、鐵或鎳化合物之基於過渡金屬之氧化催化劑。基於過渡金屬之氧化催化劑可以金屬鹽形式存在。在此情況下，過渡金屬之適合的相對離子包括(但不限於)羧酸根，諸如新庚酸根、辛酸根、硬脂酸根、乙酸根、苯酸根、乳酸根、順丁烯二酸根、乙醯基丙酮酸根、亞麻油酸根、油酸根、棕櫚酸根或2-乙基己酸鹽根、氧離子、碳酸根、氯離子、二氧根離子、氫氧根離子、硝酸根、磷酸根、硫酸根、矽酸根或其混合物。尤其宜使用基於鈷之氧化催化劑。實例包括羧酸鈷及磺酸鈷。

在一些實施例中，以過渡金屬及鈦之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑與鈦化合物之重量比為50:1至1:1。比率視情況為25:1至1:1，10:1至1:1，5:1至1:1或2:1至1:1。

有利的是，以全部組合物中鈦之重量計，鈦化合物以約5至約20 ppm，更特定言之約5至約15 ppm，且特定言之約5至約10 ppm之量存在，且以全部組合物中過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以30至200 ppm，更特定言之約50至約150 ppm，且特定言之約75至約125 ppm之量存在。

尤其有利的是，鈦化合物為聚縮合及/或轉酯化催化劑。

有利的是，共聚酯-醚中之聚醚片段具有約600至約2500 g/mol，特定言之約800至約1600 g/mol之數目平均分子量，聚醚片段為直鏈或分支鏈聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇)片段，基於過渡金屬之氧化催化劑為鈦化合物，鈦化合物以全部組合物中鈦之重量計約5至約20百萬分率之量存在，且基於過渡金屬之氧化催化劑以全部組合物中過渡金屬之重量計約30至約200 ppm之量存在。

有利的是，共聚酯-醚中之聚醚片段具有約600至約2500 g/mol，特定言之約800至約1600 g/mol之數目平均分子量，聚醚片段為直鏈或分支鏈聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇)片段，基於過渡金屬之氧化催化劑為鈦化合物，鈦化合物聚縮合及/或轉酯化催化劑，鈦化合物以全部組合物中鈦之重量計約5至約20 ppm，特定言之約7至約15 ppm之量存在，且基於過渡金屬之氧化催化劑以全部組合物中過渡金屬之重量計約30至約200 ppm，特定言之50至約150 ppm之量存在。

在本發明之部件套組實施例中，有利的是，部件套組經封裝用於儲存。在本發明之部件套組實施例中，有利的是，聚酯為聚對苯二甲酸乙二酯(共)聚酯。在本發明之部件套組實施例中，有利的是，共聚酯-醚包含一或多種具有約200至約5000 g/mol之數目平均分子量的聚醚片段且為直鏈或分支鏈聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇)片段。

在本發明之部件套組實施例中，有利的是，在第一母料中，以第一母料中過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以約500至約15000 ppm，特定言之約750至約10000 ppm，或約1000至約5000 ppm之量存在。在本發明之部件套組實施例中，有利的是，以過渡金屬及鈦之重量計，第一母料中基於過渡金屬之氧化催化劑與鈦化合物之重量比為約5:1至約500:1，更特定言之約7:1至約400:1，特定言之約10:1至約250:1或約20:1至約150:1。

在本發明之部件套組實施例中，尤其有利的是，基於過渡金屬之氧化催化劑為鈷化合物，其以第一母料中鈷之重量計約500至約15000 ppm，特定言之約750至約10000 ppm，更特定言之約1000至約5000 ppm之量存在，且鈦化合物以第一母料中鈦之重量計約5至約500 ppm，特定言之約7至約300 ppm，更特定言之約10至約200 ppm，甚至更特定言之約20至約150 ppm或約50至約100 ppm之量存在。

在本發明之部件套組實施例中，有利的是，第二母料包含鈦化合物，例如呈聚縮合及/或轉酯化催化劑形式。在一些實施例中，此可降低非吾人所樂見的副產物。

在本發明之一些態樣中，實施例可進一步包含抗氧化劑，特定言之選自由以下組成之群的一者：受阻胺光穩定劑(HALS)、受阻苯酚、二苯甲酮、基於硫之抗氧化劑及亞磷酸酯。此類抗氧化劑之實例包括(但不限於)1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-苯(CAS：1709-70-2)、肆(2,4-二-第三丁基苯基)-1,1-聯二苯-4,4'-二基雙磷酸鹽(CAS：38613-77-3)或肆(3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基)丙酸異戊四醇酯(CAS：6683-19-8)。有利的是，以抗氧化劑之總重量與聚醚組合物之總重量之比計，一或多種抗氧化劑以約100 ppm至約10,000 ppm，更特定言之約200 ppm至約5,000 ppm或約300 ppm至約3,000 ppm，且特定言之約500 ppm至約2,500 ppm之量使用。

在本發明之一些態樣中，實施例可進一步包含選自由以下組成之群的添加劑：染料、顏料、填充劑、分支劑、再加熱劑、抗阻斷劑、抗靜電劑、殺生物劑、發泡劑、偶合劑、阻燃劑、熱穩定劑、抗衝擊改質劑、結晶助劑、潤滑劑、塑化劑、加工助劑、緩衝劑及助滑劑。此類添加劑之代表性實例為熟習此項技術者熟知。

有利的是，存在或使用離子配伍劑。適合的離子配伍劑可為例如如WO 2011/031929 A2，第5頁(其以引用之方式併入本文中)中所揭

示藉由使用離子單體單位製備之共聚酯。

本發明之組合物、部件套組及方法可用於製備不同製品。適合的物件包括(但不限於)薄膜、薄片、導管、管道、纖維、容器預成型體、吹氣成型物件，諸如剛性容器、熱成型物件、可撓性袋及其類似物，及其組合。典型剛性或半剛性物件可由塑膠、紙或紙板箱或瓶子形成，諸如果汁、牛奶、軟飲、啤酒及湯汁容器、熱成型托盤或杯子。此外，此類物件之器壁可包含多層材料。

本發明進一步由以下實例說明，但應理解，僅出於說明目的而包括此等實例且不意欲限制本發明之範疇。

術語「包含」涵蓋「包括」以及「由……組成」，例如「包含」X之組合物可獨佔地由X組成，或可包括其他某物，例如X+Y。

測試程序

#### 數目平均分子量

藉由用於多元醇之羥基數目的滴定方法測定多元醇之數目平均分子量。類似ASTM方法為ASTM E222A及ASTM E222B，其以引用的方式併入本文中。

將1 h聚二醇(而實際重量視預期羥基數目(預期為50/羥基數目)而定)添加至含15 mL無水四氫呋喃之100 mL燒杯中，且使用電磁攪拌器使樣品溶解。接著向溶液中添加含10 mL異氰酸對甲苯磺醯基酯之250 mL無水乙腈。接著添加1 mL水，隨後攪拌溶液五分鐘。

接著用四氫呋喃將溶液稀釋至60 mL且使用自動滴定器用0.1 N氫氧化四丁基銨(TBAOH)滴定。(TBAOH滴定液：含100 mL 1 M TBAOH/MeOH之1000 mL異丙醇。針對聯鄰苯二鉀酸鉀或苯甲酸標準來標準化。在每次重新校準電極時重新標準化。)

多元醇之羥基數目計算如下：

$$\text{經基數目(OH\#)} = \frac{(V2 - V1) \cdot N \cdot 56.1}{\text{樣品重量}}$$

其中

V1 = 第一當量點時之滴定液體積(低pH值)

V2 = 第二當量點時之滴定液體積(較高OH值)

N = TBAOH之常態

接著多元醇之數目分子量計算如下：

$$\text{分子量(數目平均)} = \frac{112200}{\text{經基數目(OH\#)}} \left[ \frac{g}{mol} \right]$$

### 固有黏度

用含0.01 g/mL聚合物溶液之二氯乙酸測定固有黏度測定值。

在固態聚合材料溶解之前，在液壓機中壓縮晶片(壓力：115°C下400 kN保持約1分鐘；類型：PW40<sup>®</sup> Weber, Remshalden-Grunbach, Germany)。在分析天平(Mettler AT 400<sup>®</sup>)上稱量480至500 mg聚合物(非晶形晶片或壓縮晶片)且添加使最終聚合物濃度達到0.0100 g/mL之量的二氯乙酸(經由來自Metrohm之Dosimat<sup>®</sup> 665或776)。

聚合物在55°C (內部溫度)下在攪拌(磁性攪拌棒，恆溫器設定點為65°C；Variomag Thermomodul 40ST<sup>®</sup>)下經2.0小時溶解。在聚合物完全溶解之後，溶液在鋁塊中經10至15分鐘冷卻至20°C (恆溫器設定點為15°C；Variomag Thermomodul 40ST<sup>®</sup>)。

在Schott AVS 500<sup>®</sup>設備中用來自Schott之微Ubbelohde黏度計(型號53820/II；Ø：0.70 mm)進行黏度量測。浴溫度保持為25.00±0.05°C (Schott Thermostat CK 101<sup>®</sup>)。首先用純二氯乙酸沖洗微Ubbelohde黏度計4次，接著將純二氯乙酸平衡2分鐘。量測純溶劑之流動時間3次。抽出溶劑且黏度計用聚合物溶液沖洗4次。在量測之前，將聚合物溶液平衡2分鐘且接著量測此溶液之流動時間3次。

藉由將溶液之流動時間除以純溶劑之流動時間來測定相關黏度

(RV)。使用以下方程式將RV轉化成IV： $IV \text{ (dl/g)} = [(RV-1) \times 0.691] + 0.063$ 。

## 元素金屬含量

用來自Spektro之Atom Scan 16 ICP發射攝譜儀量測研磨聚合物樣品之元素金屬含量。藉由添加2.5 mL硫酸(95-97%)及1.5 mL硝酸(65%)，經由微波提取來溶解250 mg共聚酯-醚。冷卻溶液，接著添加1 mL過氧化氫以完成反應且使用蒸餾水將溶液轉移至25 mL燒瓶中。分析上清液液體。在具有已知元素離子濃度之溶液之分析下，使用來自樣品之原子發射對比計算聚合物樣品中留存之元素之實驗值。

## 氧侵入量測-非侵入性氧測定(NIOD)

存在若干種可用於測定氧滲透或傳遞至密封封裝(諸如瓶子)中之方法。在此情況下，使用用於密封封裝之基於螢光淬滅方法之非侵入性氧量測系統(例如由OxySense<sup>®</sup>及PreSens Precision Sensing供應)。其由具有氧感測點之光學系統(例如OxyDot<sup>®</sup>，其為固定在可透氣疏水性聚合物中之金屬有機螢光染料)及光纖讀取器-筆總成組成，該總成含有藍色LED及光偵測器以量測氧感測點(例如OxyDot<sup>®</sup>)之螢光壽命特徵。

氧量測技術係基於氧感測點(例如OxyDot<sup>®</sup>)之金屬有機螢光染料之藍色區域中之光及紅色光譜區域內螢光之吸收。氧可淬滅來自染料之螢光以及縮短其壽命。螢光發射強度及壽命之此等變化與氧分壓有關，且因此其可經校準以測定相應氧濃度。

可藉由將氧感測點(例如OxyDot<sup>®</sup>)附著在封裝內來量測封裝(諸如瓶子)內之氧含量。接著用來自光纖讀取器-筆總成之LED之脈衝藍光照射氧感測點。入射藍光首先由感測點吸收且接著發出紅色螢光。藉由光偵測器偵測紅光且量測螢光壽命之特徵。不同壽命特徵表示封裝內之不同氧含量。

## 環境條件(23°C)下使用PET瓶之實驗方法

在室溫下(23°C)使用PreSens非侵入性及非破壞性氧侵入量測設備(Fibox 3-微量計、光纖電纜及微量氧感測點)測定瓶子之透氧性。對於典型存放期測試，首先將微量氧感測點附著在500 ml透明PET瓶之內側壁上。接著在氮循環手套工作箱內用含有AgNO<sub>3</sub>之去離子及去氧水填充瓶子達到約20 ml之頂部空間，其中瓶子內部水之氧濃度良好穩定在低於50 ppb之位準。接著將此等瓶子儲存在調節櫃(Binder 23°C，50%相對濕度)中且使用PreSens氧侵入量測設備以時間函數形式監測氧侵入。

在既定量測時間下，首先由在各瓶子之微量氧點之輸出端上採集的約10次讀數獲得平均值。接著對所有5個瓶子重複此過程以便獲得瓶子之整個調配蓋及器壁上的氧之整體平均值。

在第0、1、2、3、8、14、21、28、42及56天進行氧量測。平均氧侵入以ppb形式測定及報導如下：

$$\text{氧侵入 [ppb]} = \frac{\sum \text{量測當天之氧侵入 [ppb]}}{\sum \text{直至量測當天之量測量} *}$$

\*包括第0天

## 預成型體及瓶子方法

除非另有說明，否則本發明之障壁共聚酯-醚在氮氣氛圍下在110-120°C下乾燥約24小時，與乾燥基底樹脂調配，熔融且擠壓成預成型體。每個用於0.5公升軟飲瓶之預成型體例如使用約28公克樹脂。接著將預成型體加熱至約85-120°C且以約8之平面拉伸比拉伸吹送至0.5公升等高瓶子中。拉伸比為徑向方向上之拉伸乘以長度(軸向)方向上之拉伸。因此，若將預成型體吹塑成瓶子，則其可在軸向上拉伸約兩倍且在環向上拉伸至多約四倍，產生至多8 (2×4)之平面拉伸比。因為瓶子尺寸為固定的，可使用不同預成型體獲得不同拉伸比。

瓶子之側壁厚度>0.25 mm。

實例

## 實例2-1 - 基底聚酯之一般合成

### E2-1a - 基底聚酯之合成

自Invista Resin&Fibers GmbH獲得或使用連續法製備基底樹脂：將對苯二甲酸(PTA)、間苯二甲酸(以最終聚合物計3.05重量%)及二醇之漿料(二醇 (EG)略微莫耳過量，PTA/EG莫耳比<1:1.08)連續裝入一級酯化反應器。藉由流動量測裝置控制添加至一級酯化反應器中之漿料的量。在一級酯化反應器中，對苯二甲酸及二醇在水釋放下在250-260°C及2-4巴過量壓力下反應。接著將所得低分子量酯化產物轉移(經由泵)至另一反應器(二級酯化器)中。接著將催化劑-二醇溶液添加至反應混合物中且聚縮合，二醇之消除在減壓下在260-280°C下開始。再次藉由流動量測裝置控制反應混合物(預縮合物)之停留時間。接著在兩個下游反應器中連續釋放預縮合物，而經由各反應器中反應混合物之含量控制停留時間。在兩個反應容器中，在升高之溫度及減壓下將其他二醇蒸餾出反應混合物直至獲得所需聚合度。視所需基底樹脂而定，稍後將不同濃度之氧化催化劑共硬脂酸鹽(CAS：1002-88-6)(參見以下表2-1)以熔融物形式添加至反應混合物中，不久之後聚合物熔融物經反應器釋放泵流入具有去離子水之冷卻浴。在聚合物冷卻之後，將其用Pell-tec粒化機粒化。

所得聚合物晶片在160°C下結晶約4小時，固體在真空中在230°C之溫度下靜置約7小時達到所需固有黏度值(約IV值：0.860 dl/g)且接著冷卻至環境溫度。

合成樹脂組合物以及固態樹脂之固有黏度之概述闡述於表2-1中。

表2-1

樹脂	添加之催化劑[ppm]		鈷[ppm]	固有黏度(IV, SSP) [dl/g]
	Ti <sup>2</sup>	Sb <sup>3</sup>		
Sb-Base R1 <sup>1</sup>	-	250	-	0.81
Sb-Base R2	-	250	75	0.934
Ti-Base R1	7	-	-	0.86
Ti-Base R2			45	0.742
Ti-Base R3			75	0.797

<sup>1</sup> 市售1101樹脂，自Invista Resin&Fibers GmbH獲得

<sup>2</sup> Sachtleben<sup>®</sup> Hombifast HS06

<sup>3</sup> Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 實例2-2 - 障壁樹脂之一般合成

### E2-2a - 共聚酯-ether-COPE (CP)障壁樹脂(BarrierR1-4)之合成

使用連續聚合方法製備共聚酯-醚：將對苯二甲酸及二醇之漿料(二醇略微莫耳過量，PTA/EG莫耳比<1:1.15)連續裝入一級酯化反應器。藉由流動量測裝置控制添加至一級酯化反應器中之漿料的量。在一級酯化反應器中，對苯二甲酸及二醇在水消除作用下在250-260°C及2-4巴過量壓力下反應。接著將所得低分子量酯化產物轉移(經由泵)至另一反應器(二級酯化器)中。接著將鈦催化劑(Sachtleben Hombifast HS06<sup>®</sup>，以最終聚合物計12 ppm Ti)及以最終聚合物重量計之不同含量之聚(氧化四亞甲基)二醇(Terathane<sup>®</sup> Polyetherglycol，具有1400公克/莫耳之數目平均分子量，用200 ppm Ethanox<sup>®</sup> 330穩定，CAS：1709-70-2)添加至反應混合物中。所添加之Terathane<sup>®</sup> Polyetherglycol之含量指示於以下表2-2中。聚縮合、二醇之消除在減壓下在250-260°C下開始。再次藉由流動量測裝置控制反應混合物(預縮合物)之停留時間。接著在兩個下游反應器中連續釋放預縮合物，其中經由各反應器中反應混合物之含量控制停留時間。在兩個反應容器中，在升高之溫度及減壓下將二醇蒸餾出反應混合物直至獲得所需聚合度。所需聚合物熔融物經反應器釋放泵流入填充有去離子水之冷卻浴。在聚合物

股冷卻之後，將其用Pell-tec粒化機粒化。

最終共聚酯-醚之組成以及樹脂之固有黏度展示於以下表2-2中。

表2-2

樣品	Terathane <sup>®</sup> Polyetherglycol /PTA-EG <sup>1</sup> [重量/重量]	固有黏度 (IV) [dl/g]
BarrierR1	10/90	0.739
BarrierR2	20/80	0.657
BarrierR3	25/75	0.701
BarrierR4	30/70	0.718

<sup>1</sup> PTA/EG莫耳比率 < 1:1.15

### E2-2b - 穩定共聚酯-醚-COPE障壁樹脂(BarrierR5)之合成

經由稍後添加物質來合成具有某一添加劑封裝之Terathane<sup>®</sup> Polyetherglycol (M<sub>N</sub>-1400 g/mol)/PTA-EG共聚物：對苯二甲酸、乙二醇(莫耳比PTA/EG莫耳比<1:1.15)、以最終聚合物重量計之43重量%聚(氧化四亞甲基)二醇(Terathane<sup>®</sup> Polyetherglycol，具有1400公克/莫耳之數目平均分子量，用200 ppm Ethanox<sup>®</sup> 330穩定)及催化劑溶液(Sachtleben<sup>®</sup> Hombifast HS06，以最終聚合物計17 ppm鈦)在如上文所描述之連續聚合過程條件下聚合(參見實例E2-2a)。將2500 ppm N,N'-雙甲醯基-N,N'-雙-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-己-亞甲基二胺(Uvinul<sup>®</sup>4050，CAS：124172-53-8)、2500 ppm 2-羥基-4-正辛氧基二苯甲酮(Hostavin<sup>®</sup> Aro8，CAS：1843-05-6)及200 ppm 肆(2,4-二-第三丁基苯基)-1,1-聯二苯-4,4'-二基雙亞膦酸二酯(Hostanox<sup>®</sup> PEP-Q，CAS：38613-77-3)以熔融物形式添加至反應混合物中，不久之後聚合物熔融物經反應器釋放泵流入具有去離子水之冷卻浴。在聚合物股冷卻之後，將其用Pell-tec粒化機粒化。最終穩定共聚酯-醚障壁樹脂R5之固有黏度為0.855 dl/g。

### 實例2-3 - 預成型體及瓶子特性

#### 2-3a. 不包括氧化催化劑之障壁樹脂及基底樹脂之氧障壁特性

在以下實例中，出於比較目的而檢驗藉由使用基於鈦及基於銻之聚縮合催化劑製備之基底樹脂之氧障壁特性。

將如表 2-1 中指示之不含氧化催化劑之基底樹脂與自 Invista Resins&Fibers GmbH 獲得之市售 Oxyclear® 3500 障壁樹脂調配，且射出成形成預成型體。將預成型體拉伸吹塑成 500 mL、28 g 瓶子。量測氧滲透。瓶子之組成以及 56 天內的平均氧侵入描繪於表 2-3 中。

表 2-3

樣品	障壁樹脂/基底樹脂 比率[重量%]	障壁樹脂組成	基底樹脂組成	氧侵入 (ppb, 56天)
1	2.0/98.0	市售 Oxyclear® 3500 障壁樹脂	Ti-BaseR1	742
2			Sb-BaseR1	818

如自以上表 2-3 顯見，含有基於銻之聚縮合催化劑的基底樹脂呈現不顯著的去活性氧活性(56 天後 818 ppb)。基於鈦之聚縮合催化劑亦提供極差的至可忽略的氧障壁特性(56 天後 742 ppb)。

### 2-3b. 包括氧化催化劑之障壁樹脂及基底樹脂之氧障壁特性

將如表 2-1 中指示之不同的乾燥及固態基底樹脂與上述穩定障壁樹脂 R5 (參見實例 E2-2b) 調配，且射出成形成預成型體。將預成型體拉伸吹塑成 500 mL、28 g 瓶子。量測氧滲透。瓶子之組成以及 56 天內的平均氧侵入描繪於表 2-4 中。

表 2-4

輪次	比率	障壁樹脂組成		基底樹脂	氧侵入 (ppb, 56天)	過渡金屬： Ti 重量%比率
	障壁樹脂/ 基底樹脂 [重量%]	名稱	Terathane® Polyetherglycol/ PTA-EG [重量/重量]	名稱 (樹脂中 Co 之 量)		
3	2.3/97.7	BarrierR5	43/57	Sb-BaseR2 (75 ppm Co)	310	192:1
4				Ti-BaseR3 (75 ppm Co)	51	10:1
5	2.0/98	Oxyclear® 3500 障壁 樹脂	50/50	Sb-BaseR2 (75 ppm Co)	141	1101:1
6				Ti-BaseR3 (75 ppm Co)	32	10:1

如自以上表 2-4 顯見，使用鈦化合物與基於過渡金屬之氧化催化

劑之組合可實質上降低瓶中之氧侵入(56天後分別為51及32 ppb)。此外，與基於錒之樹脂相比，氧障壁實質上改良(分別為51對比310 ppb及32對比141 ppb)。鑒於由鈦聚縮合催化劑自身提供之極差的至可忽略的氧障壁特性，改良實質上高於預期(參見以上實例2-3a)。

### 2-3c. 組成不同之障壁樹脂之氧障壁特性

將如表2-1中指示之Ti-BaseR3與如表2-2中指示之不同障壁樹脂調配且射出成形成預成型體。將預成型體拉伸吹塑成500 mL、28 g瓶子，且量測氧滲透。瓶子之組成以及56天內的平均氧侵入描繪於表2-5中。

表2-5

輪次	障壁樹脂/ 基底樹脂 [重量%]	障壁樹脂組成		基底樹脂組成		氧侵入 (ppb, 56 天)	過渡金屬： Ti 重量%比率
		名稱	Terathane <sup>®</sup> Polyetherglycol/ PTA-EG [重量/重量]	名稱	Co [ppm]		
7	10.0/90.0	BarrierR1	10-90	Ti-BaseR3	75	21	10:1
8	5.0/95.0	BarrierR2	20-80			23	10:1
9	4.0/96.0	BarrierR3	25-75			30	10:1
10	3.3/96.7	BarrierR4	30-70			41	11:1

如自以上表2-5顯見，在鈦化合物存在下改變Terathane<sup>®</sup> Polyetherglycol/PTA-EG比率可進一步改良氧障壁特性。存在改變Terathane<sup>®</sup> Polyetherglycol/PTA-EG比率(例如50:50至10:90)可改良氧障壁之趨勢。

### 2-3d. 包括濃度不同之氧化催化劑之障壁樹脂及基底樹脂之氧障壁特性

將如表2-1中指示之不同的乾燥及固態基底樹脂與障壁樹脂BarrierR5 (參見實例E2-2b)調配且射出成形成預成型體。將預成型體拉伸吹塑成500 mL、28 g瓶子。量測氧滲透。瓶子之組成以及56天內的平均氧侵入描繪於表2-6中。

表 2-6

輪次	障壁樹脂/ 基底樹脂 [重量%]	障壁樹脂組成		基底樹脂組成		氧侵入 (ppb, 56天)	過渡金屬： Ti 重量%比率
		名稱	Terathane® Polyetherglycol/ PTA-EG [重量/重量]	名稱	Co [ppm]		
11	2.3/97.7	BarrierR5	43/57	Ti-BaseR2	45	39	4:1
4				Ti-BaseR3	75	51	6:1

如自以上表2-6顯見，瓶樹脂組合物中存在鈦化合物可降低用於獲得令人滿意的氧障壁特性所需之鈷氧化催化劑之量。

### 本發明之第二態樣之實施例

1. 一種用於製備物件、預成型體或容器之組合物，其包含：
  - a) 80-99.5重量份之基底聚酯；
  - b) 0.5-20重量份之共聚酯-醚，其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段；
  - c) 基於過渡金屬之氧化催化劑，
    - c1) 其中過渡金屬係選自鈷、錳、銅、鉻、鋅、鐵及鎳，及
    - c2) 其中以全部組合物中之過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以10-500 ppm之量存在；及
  - d) 鈦化合物，
 

其中以過渡金屬及鈦之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑與鈦化合物之重量比為50:1至1:1。
2. 如實施例1之組合物，其中聚醚片段為直鏈或分支鏈聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇)片段。
3. 如實施例1或2之組合物，其中聚醚片段具有約200至約5000 g/mol，較佳約600至約2500 g/mol之數目平均分子量。
4. 如實施例1至3中任一項之組合物，其中全部組合物中鈦之量低於全部組合物中基於過渡金屬之氧化催化劑中之過渡金屬之量。
5. 如實施例1至4中任一項之組合物，其中以全部組合物中鈦之

重量計，鈦化合物以5至20 ppm之量存在，且其中以全部組合物中過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以30至200 ppm之量存在。

6. 如實施例1至5中任一項之組合物，其中全部組合物中鈦之量在3與15 ppm之間。

7. 如實施例1至6中任一項之組合物，其中鈦化合物為聚縮合及/或轉酯化催化劑。

8. 如實施例1至7中任一項之組合物，其中基於過渡金屬之氧化催化劑為鈷化合物。

9. 如實施例1至8中任一項之組合物，其中共聚酯-醚包含聚對苯二甲酸乙二酯(共)聚酯片段。

10. 如實施例1至9中任一項之組合物，其中聚酯為聚對苯二甲酸乙二酯(共)聚酯。

11. 一種用於製備物件、預成型體或容器之部件套組，其包含可視情況呈混雜物形式之兩種母料：

第一母料，其包含：

- a) 基底聚酯，
- b) 基於過渡金屬之氧化催化劑，其中過渡金屬係選自鈷、錳、銅、鉻、鋅、鐵及鎳，及
- c) 鈦化合物，其中以第一母料中鈦之重量計，鈦化合物以約5至約500 ppm之量存在；及

第二母料，其包含：

- d) 共聚酯-醚；及視情況
- e) 一或多種抗氧化劑。

12. 如實施例11之部件套組，其中部件套組經封裝用於儲存。

13. 如實施例11或12之部件套組，其中以第一母料中過渡金屬之

重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以500-15000 ppm之量存在。

14. 如實施例11至13中任一項之部件套組，其中第二母料包含選自由以下組成之群的抗氧化劑：受阻苯酚、二苯甲酮、基於硫之抗氧化劑、亞磷酸酯及受阻胺光穩定劑。

15. 如實施例11至14中任一項之部件套組，其中以過渡金屬及鈦之重量計，第一母料中基於過渡金屬之氧化催化劑與鈦化合物之重量比為5:1至500:1。

16. 如實施例11至15中任一項之部件套組，其中第一母料中之基於過渡金屬之氧化催化劑為鈷化合物。

17. 如實施例11至16中任一項之部件套組，其中第二母料包含鈦化合物。

18. 一種物件、預成型體或容器，其由實施例1至17中任一項之組合物或部件套組製備。

19. 一種製備用於製備物件、預成型體或容器之組合物的方法，其包含混合以下物質：

a) 80-99.5重量份之基底聚酯；

b) 0.5-20重量份之共聚酯-醚，其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段；

c) 基於過渡金屬之氧化催化劑，

c1) 其中過渡金屬係選自鈷、錳、銅、鉻、鋅、鐵及鎳，及

c2) 其中以全部組合物中之過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以10-500 ppm之量存在；及

d) 鈦化合物；

其中以過渡金屬及鈦之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑與鈦化合物之重量比為50:1至1:1。

20. 一種用於製備物件、預成型體或容器之部件套組的方法，其

包含組合兩種母料，

第一母料包含：

- a) 基底聚酯，
- b) 基於過渡金屬之氧化催化劑，其中過渡金屬係選自鈷、錳、銅、鉻、鋅、鐵及鎳，及
- c) 鈦化合物，其中以第一母料中鈦之重量計，鈦化合物以約5至約500 ppm之量存在；及

第二母料包含：

- d) 共聚酯-醚；及視情況
- e) 一或多種抗氧化劑。

### 本發明之第三態樣之詳細描述

用於製備物件、預成型體或容器之組合物包含80-99.5重量份之基底聚酯，包括85-99.5、90-99.5或95-99.5重量份之基底聚酯。組合物較佳包含90-99.5重量份之基底聚酯。

通常，適用於本發明之共聚酯-醚包含具有約200至約5000 g/mol之數目平均分子量之一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段。有利的是，共聚酯-醚具有約600至約2500 g/mol，更特定言之約800至約1800 g/mol或約1000至約1600 g/mol之數目平均分子量。

一或多種聚醚片段宜以共聚酯-醚之約5至約45重量%或約15至約45重量%之量存在。有利的是，在所有情況下以共聚酯-醚計，聚醚片段以約10至約40重量%，更特定言之約20至約40重量%，或特定言之約25至約35重量%或約25至約30重量%之量存在。

通常，適用於本發明之共聚酯-醚以使得組合物中之一或多種聚醚片段與基底聚酯及聚酯片段之總量之重量比為約0.2至約10重量%，更特定言之約0.5至約10重量%，或特定言之約0.7至約5重量%，或約0.5至約1.5重量%，或約1至約2.5重量%之量包含一或多種聚醚片段。 5

尤其有利的是，共聚酯-醚中之聚醚片段具有約600至約2500 g/mol，約800至約1600 g/mol之數目平均分子量，共聚酯-醚含有約15至約35重量%，特定言之約20至約30重量%之量的一或多種聚醚片段，且選擇共聚酯-醚之量在以最終組合物計約0.5至約40重量%範圍內，使得組合物中之聚醚片段之量與基底聚酯及聚醚片段之總量之比為約0.5至約10重量%，特定言之約0.7至約5重量%，或約0.5至約1.5重量%，或約1至約2.5重量%。

有利的是，共聚酯-醚中之聚醚片段係選自具有約600至約2500 g/mol，特定言之約800至約1600 g/mol之數目平均分子量的直鏈或分支鏈聚(丙二醇)或直鏈或分支鏈聚(丁二醇)，共聚酯-醚含有約15至約35重量%，特定言之約20至約30重量%之量的一或多種聚醚片段，且選擇共聚酯-醚之量在以最終組合物計約0.5至約20重量%範圍內，使得組合物中之聚醚片段之量與基底聚酯及聚醚片段之總量之比為約0.5至約10重量%，特定言之約0.7至約5重量%，或約0.5至約1.5重量%，或約1至約2.5重量%。

有利的是，使用基於鈦之聚縮合及/或轉酯化催化劑產生共聚酯-醚及/或聚酯。特定言之，宜使用基於鈦之聚縮合催化劑產生聚酯。

本發明之組合物、母料及方法進一步利用選自鈷、錳、銅、鉻、鋅、鐵或鎳化合物之基於過渡金屬之氧化催化劑。基於過渡金屬之氧化催化劑可以金屬鹽形式存在。在此情況下，過渡金屬之適合的相對離子包括(但不限於)羧酸根，諸如新庚酸根、辛酸根、硬脂酸根、乙酸根、苯酸根、乳酸根、順丁烯二酸根、乙醯基丙酮酸根、亞麻油酸根、油酸根、棕櫚酸根或2-乙基己酸鹽根、氧離子、硼離子、碳酸根、氯離子、二氧根離子、氫氧根離子、硝酸根、磷酸根、硫酸根、矽酸根或其混合物。尤其宜使用基於鈷之氧化催化劑。實例包括羧酸鈷及磺酸鈷。

有利的是，以全部組合物中鈦之重量計，鈦化合物以約5至約20 ppm，更特定言之約5至約15 ppm，且特定言之約5至約10 ppm之量存在，且以全部組合物中過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以30至200 ppm，更特定言之約50至約150 ppm，且特定言之約75至約125 ppm之量存在。

尤其有利的是，鈦化合物為聚縮合及/或轉酯化催化劑。

有利的是，共聚酯-醚中之聚醚片段具有約600至約2500 g/mol，特定言之約800至約1600 g/mol之數目平均分子量，聚醚片段為直鏈或分支鏈聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇)片段，聚醚片段以約10至約40重量%，特定言之約20至約35重量%之量存在於共聚酯-醚中，基於過渡金屬之氧化催化劑為鈷化合物，且以全部組合物中之過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以約30至約300 ppm之量存在。

有利的是，共聚酯-醚中之聚醚片段具有約600至約2500 g/mol，特定言之約800至約1600 g/mol之數目平均分子量，聚醚片段為直鏈或分支鏈聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇)片段，聚醚片段以約10至約40重量%，特定言之約20至約35重量%之量存在於共聚酯-醚中，基於過渡金屬之氧化催化劑為鈷化合物，且以全部組合物中過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以約30至約200 ppm，特定言之50至150 ppm之量存在。

在本發明之部件套組實施例中，有利的是，部件套組經封裝用於儲存。在本發明之部件套組實施例中，有利的是，聚酯為聚對苯二甲酸乙二酯(共)聚酯。在本發明之部件套組實施例中，有利的是，共聚酯-醚包含一或多種具有約600至約2500 g/mol之數目平均分子量的聚醚片段且為直鏈或分支鏈聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇)片段。

在本發明之部件套組實施例中，有利的是，在第一母料中，以第一母料中過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以約500

至約15000 ppm，特定言之約750至約10000 ppm，或約1000至約5000 ppm之量存在。在本發明之部件套組實施例中，有利的是，以過渡金屬及鈦之重量計，第一母料中之基於過渡金屬之氧化催化劑與鈦化合物之重量比為約5:1至約500:1，更特定言之約7:1至400:1，特定言之約10:1至250:1或約20:1至約150:1。

在本發明之部件套組實施例中，尤其有利的是，基於過渡金屬之氧化催化劑為鈷化合物，其以第一母料中鈷之重量計約500至約15000 ppm，特定言之約750至約10000 ppm，更特定言之約1000至約5000 ppm之量存在，且鈦化合物以第一母料中鈦之重量計約5至約500 ppm，特定言之約7至約300 ppm，更特定言之約10至約200 ppm，甚至更特定言之約20至約150 ppm或約50至約100 ppm之量存在。

在本發明之部件套組實施例中，有利的是，第二母料包含鈦化合物，例如呈聚縮合及/或轉酯化催化劑形式。在一些實施例中，此可減少非吾人所樂見之副產物。

在本發明之一些態樣中，實施例可進一步包含選自由以下組成之群的抗氧化劑：受阻胺光穩定劑(HALS)、受阻苯酚、二苯甲酮、基於硫之抗氧化劑及亞磷酸酯。此類抗氧化劑之實例包括(但不限於)1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-苯(CAS：1709-70-2)、肆(2,4-二-第三丁基苯基)-1,1-聯二苯-4,4'-二基雙磷酸鹽(CAS：38613-77-3)或肆(3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸異戊四醇酯(CAS：6683-19-8)。有利的是，以抗氧化劑之總重量與聚醚組合物之總重量之比計，一或多種抗氧化劑以約100 ppm至約10,000 ppm，更特定言之約200 ppm至約5,000 ppm或約300 ppm至約3,000 ppm，且特定言之約500 ppm至約2,500 ppm之量使用。

在本發明之一些態樣中，實施例可進一步包含選自由以下組成之群的添加劑：染料、顏料、填充劑、分支劑、再加熱劑、抗阻斷

劑、抗靜電劑、殺生物劑、發泡劑、偶合劑、阻燃劑、熱穩定劑、抗衝擊改質劑、結晶助劑、潤滑劑、塑化劑、加工助劑、緩衝劑及助滑劑。此類添加劑之代表性實例為熟習此項技術者熟知。

宜存在或使用離子配伍劑。適合的離子配伍劑可為例如使用離子單體單元如WO 23011/031929 A2，第5頁(其以引用之方式併入本文中)中所揭示製備之共聚酯。

本發明組合物、母料及方法可用於製備製品。適合的物件包括(但不限於)薄膜、薄片、導管、管道、纖維、容器預成型體、吹氣成型物件，諸如剛性容器、熱成型物件、可撓性袋及其類似物，及其組合。典型剛性或半剛性物件可由塑膠、紙或紙板箱或瓶子形成，諸如果汁、牛奶、軟飲、啤酒及湯汁容器、熱成型托盤或杯子。此外，此類物件之器壁可包含多層材料。

本發明進一步由以下實例說明，但應理解，僅出於說明目的而包括此等實例且不意欲限制本發明之範疇。

術語「包含」涵蓋「包括」以及「由……組成」，例如「包含」X之組合物可獨佔地由X組成，或可包括其他某物，例如X+Y。

測試程序

### 數目平均分子量

藉由用於多元醇之羥基數目的滴定方法測定多元醇之數目平均分子量。類似ASTM方法為ASTM E222A及ASTM E222B，其以引用的方式併入本文中。

對於1 h聚二醇，而實際重量視預期羥基數目(預期為50/羥基數目)而定，將15 mL無水四氫呋喃添加至100 mL燒杯中且使用磁性攪拌器溶解樣品。接著向溶液中添加含10 mL異氰酸對甲苯磺醯基酯之250 mL無水乙腈。接著添加1 mL水，隨後攪拌溶液五分鐘。

接著用四氫呋喃將溶液稀釋至60 mL且使用自動滴定器用0.1 N氫

氧化四丁基銨 (TBAOH) 滴定。(TBAOH 滴定液：含 100 mL 1 M TBAOH/MeOH 之 1000 mL 異丙醇。針對聯鄰苯二鉀酸鉀或苯甲酸標準來標準化。在每次重新校準電極時重新標準化。)

多元醇之羥基數目計算如下：

$$\text{羥基數目(OH\#)} = \frac{(V2 - V1) \cdot N \cdot 56.1}{\text{樣品重量}}$$

而

V1 = 第一當量點時之滴定液體積(低pH值)

V2 = 第二當量點時之滴定液體積(較高pH值)

N = TBAOH之常態

接著多元醇之數目分子量計算如下：

$$\text{分子量(數目平均)} = \frac{112200}{\text{羥基數目(OH\#)}} \left[ \frac{g}{mol} \right]$$

## 固有黏度

用含 0.01 g/mL 聚合物溶液之二氯乙酸測定固有黏度測定值。

在固態聚合材料溶解之前，在液壓機中壓縮晶片(壓力：115°C 下 400 kN 保持約 1 分鐘；類型：PW40<sup>®</sup> Weber, Remshalden-Grunbach, Germany)。在分析天平(Mettler AT 400<sup>®</sup>)上稱重 480 至 500 mg 聚合物(非晶形晶片或壓縮晶片)且以使得最終聚合物濃度達到 0.0100 g/ml 之量添加(經由來自 Metrohm 之 Dosimat<sup>®</sup> 665 或 776)二氯乙酸。

聚合物在 55°C (內部溫度)下在攪拌(磁性攪拌棒，恆溫器設定點為 65°C；Variomag Thermomodul 40ST<sup>®</sup>)下經 2.0 小時溶解。在聚合物完全溶解之後，溶液在鋁塊中經 10 至 15 分鐘冷卻至 20°C (恆溫器設定點為 15°C；Variomag Thermomodul 40ST<sup>®</sup>)。

在 Schott AVS 500<sup>®</sup> 設備中用來自 Schott 之微 Ubbelohde 黏度計(型號 53820/II；Ø：0.70 mm)進行黏度量測。浴溫度保持為 25.00±0.05°C (Schott Thermostat CK 101<sup>®</sup>)。首先用純二氯乙酸沖洗微 Ubbelohde 黏

度計4次，接著將純二氯乙酸平衡2分鐘。量測純溶劑之流動時間3次。抽出溶劑且黏度計用聚合物溶液沖洗4次。在量測之前，將聚合物溶液平衡2分鐘且接著量測此溶液之流動時間3次。

藉由將溶液之流動時間除以純溶劑之流動時間來測定相關黏度(RV)。使用以下方程式將RV轉化成IV： $IV \text{ (dl/g)} = [(RV-1) \times 0.691] + 0.063$ 。

### 元素金屬含量

用來自Spektro之Atom Scan 16 ICP發射攝譜儀量測研磨聚合物樣品之元素金屬含量。藉由添加2.5 mL硫酸(95-97%)及1.5 mL硝酸(65%)，經由微波提取來溶解250 mg共聚酯-醚。冷卻溶液，接著添加1 mL過氧化氫以完成反應且使用蒸餾水將溶液轉移至25 mL燒瓶中。分析上清液液體。在具有已知元素離子濃度之溶液之分析下，使用來自樣品之原子發射對比計算聚合物樣品中留存之元素之實驗值。

### 氧侵入量測-非侵入性氧測定(NIOD)

存在若干種可用於測定氧滲透或傳遞至密封封裝(諸如瓶子)中之方法。在此情況下，使用用於密封封裝之基於螢光淬滅方法之非侵入性氧量測系統(例如由OxySense<sup>®</sup>及PreSens Precision Sensing供應)。其由具有氧感測點之光學系統(例如OxyDot<sup>®</sup>，其為固定在可透氣疏水性聚合物中之金屬有機螢光染料)及光纖讀取器-筆總成組成，該總成含有藍色LED及光偵測器以量測氧感測點(例如OxyDot<sup>®</sup>)之螢光壽命特徵。

氧量測技術係基於氧感測點(例如OxyDot<sup>®</sup>)之金屬有機螢光染料之藍色區域中之光及紅色光譜區域內螢光之吸收。氧可淬滅來自染料之螢光以及縮短其壽命。螢光發射強度及壽命之此等變化與氧分壓有關，且因此其可經校準以測定相應氧濃度。

可藉由將氧感測點(例如OxyDot<sup>®</sup>)附著在封裝內來量測封裝(諸如

瓶子)內之氧含量。接著用來自光纖讀取器-筆總成之LED之脈衝藍光照射氧感測點。入射藍光首先由感測點吸收且接著發出紅色螢光。藉由光偵測器偵測紅光且量測螢光壽命之特徵。不同壽命特徵表示封裝內之不同氧含量。

### 環境條件(23°C)下使用PET瓶之實驗方法

在室溫下(23°C)使用PreSens非侵入性及非破壞性氧侵入量測設備(Fibox 3-微量計、光纖電纜及微量氧感測點)測定瓶子之透氧性。對於典型存放期測試，首先將微量氧感測點附著在500 ml透明PET瓶之內側壁上。接著在氮循環手套工作箱內用含有AgNO<sub>3</sub>之去離子及去氧水填充瓶子達到約20 ml之頂部空間，其中瓶子內部水之氧濃度良好穩定在低於50 ppb之位準。接著將此等瓶子儲存在調節櫃(Binder 23°C，50%相對濕度)中且使用PreSens氧侵入量測設備以時間函數形式監測氧侵入。

在既定量測時間下，首先由在各瓶子之微量氧點之輸出端上採集的約10次讀數獲得平均值。接著對所有5個瓶子重複此過程以便獲得瓶子之整個調配蓋及器壁上的氧之整體平均值。

在第0、1、2、3、8、14、21、28、42及56天進行氧量測。平均氧侵入以ppb測定及報導如下：

$$\text{氧侵入 [ppb]} = \frac{\sum \text{量測當天之氧侵入 [ppb]}}{\sum \text{直至量測當天之量測量} *}$$

\*包括第0天

### 預成型體及瓶子方法

除非另有說明，否則本發明之障壁共聚酯-醚在氮氣氛圍下在110-120°C下乾燥約24小時，與乾燥基底樹脂調配，熔融且擠壓成預成型體。每個用於0.5公升軟飲瓶之預成型體例如使用約28公克樹脂。接著將預成型體加熱至約85-120°C且以約8之平面拉伸比拉伸吹

送至0.5公升等高瓶子中。拉伸比為徑向方向上之拉伸乘以長度(軸向)方向上之拉伸。因此，若將預成型體吹塑成瓶子，則其可在軸向上拉伸約兩倍且在環向上拉伸至多約四倍，產生至多8 (2×4)之平面拉伸比。因為瓶子尺寸為固定的，可使用不同預成型體獲得不同拉伸比。瓶子之側壁厚度>0.25 mm。

實例

### 實例3-1 - 基底聚酯之一般合成

#### E3-1a - 基底聚酯之合成

自Invista Resin&Fibers GmbH獲得或使用連續法製備基底樹脂：將對苯二甲酸(PTA)、間苯二甲酸(以最終聚合物計3.05重量%)及二醇之漿料(二醇 (EG)略微莫耳過量，PTA/EG莫耳比<1:1.08)連續裝入一級酯化反應器。藉由流動量測裝置控制添加至一級酯化反應器中之漿料的量。在一級酯化反應器中，對苯二甲酸及二醇在水釋放下在250-260°C及2-4巴過量壓力下反應。接著將所得低分子量酯化產物轉移(經由泵)至另一反應器(二級酯化器)中。接著將催化劑-二醇溶液添加至反應混合物中且聚縮合，二醇之消除在減壓下在260-280°C下開始。再次藉由流動量測裝置控制反應混合物(預縮合物)之停留時間。接著在兩個下游反應器中連續釋放預縮合物，而經由各反應器中反應混合物之含量控制停留時間。在兩個反應容器中，在升高之溫度及減壓下將其他二醇蒸餾出反應混合物直至獲得所需聚合度。稍後將氧化催化劑(以硬脂酸鈷計75 ppm鈷，CAS：1002-88-6)以熔融物形式添加至反應混合物中，不久之後聚合物熔融物經反應器釋放泵流入具有去離子水之冷卻浴。在聚合物股冷卻之後，將其用Pell-tec粒化機粒化。

所得聚合物晶片在160°C下結晶約4小時，固體在真空中在230°C之溫度下靜置約7小時達到所需固有黏度值(約IV值：0.860 dl/g)且接

著冷卻至環境溫度。

合成樹脂組合物以及固態樹脂之固有黏度之概述闡述於表3-1中。

表3-1

樹脂	添加之催化劑[ppm]		鈷[ppm]	固有黏度(IV, SSP) [dl/g]
	Ti <sup>2</sup>	Sb <sup>3</sup>		
Sb-BaseR1 <sup>1</sup>	-	250	75	0.86
Sb-BaseR2	-	250	75	0.934
Ti-BaseR1	7	-	75	0.797

<sup>1</sup> 2300K樹脂，自Invista Resin&Fibers GmbH獲得

<sup>2</sup> Sachtleben<sup>®</sup> Hombifast HS06

<sup>3</sup> Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 實例3-2 - 障壁樹脂之一般合成

使用連續聚合方法製備共聚酯-醚：將對苯二甲酸及二醇之漿料(二醇略微莫耳過量，PTA/EG莫耳比<1:1.15)連續裝入一級酯化反應器。藉由流動量測裝置控制添加至一級酯化反應器中之漿料的量。在一級酯化反應器中，對苯二甲酸及二醇在水消除作用下在250-260°C及2-4巴過量壓力下反應。接著將所得低分子量酯化產物轉移(經由泵)至另一反應器(二級酯化器)中。接著將鈦催化劑(Sachtleben Hombifast HS06<sup>®</sup>，以最終聚合物計12 ppm Ti)及以最終聚合物重量計之不同含量之聚(氧化四亞甲基)二醇(Terathane<sup>®</sup> Polyetherglycol，具有1400公克/莫耳之數目平均分子量，用200 ppm Ethanox<sup>®</sup> 330穩定，CAS：1709-70-2)添加至反應混合物中。所添加之Terathane<sup>®</sup> Polyetherglycol之量指示於以下表3-2中。聚縮合、二醇之消除在減壓下在250-260°C下開始。再次藉由流動量測裝置控制反應混合物(預縮合物)之停留時間。接著在兩個下游反應器中連續釋放預縮合物，其中經由各反應器中反應混合物之含量控制停留時間。在兩個反應容器中，在升高之溫度及減壓下將二醇蒸餾出反應混合物直至獲得所需聚合度。所需聚合

物熔融物經反應器釋放泵流入填充有去離子水之冷卻浴。在聚合物股冷卻之後，將其用Pell-tec粒化機粒化。

最終共聚酯-醚之組成以及樹脂之固有黏度展示於以下表3-2中。

表3-2

樣品	Terathane <sup>®</sup> Polyetherglycol /PTA-EG <sup>1</sup> [重量/重量]	固有黏度 (IV) [dl/g]
BarrierR1	10/90	0.739
BarrierR2	20/80	0.657
BarrierR3	30/70	0.718

<sup>1</sup> PTA/EG莫耳比率 < 1:1.15

### 實例3-3 - 預成型體及瓶特性

將如表3-1中指示之Ti-BaseR3與如表3-2中指示之不同障壁樹脂調配且射出成形成預成型體。將預成型體拉伸吹塑成500 mL、28 g瓶子，且量測氧滲透。瓶子之組成以及56天內的平均氧侵入描繪於表3-3中。

表3-3

輪次	障壁樹脂/ 基底樹脂 [重量%]	障壁樹脂組成		基底樹脂組成		氧侵入 (ppb, 56天)	過渡金屬： Ti之重量% 比率
		名稱	Terathane <sup>®</sup> Polyetherglycol /PTA-EG比率 [重量/重量]	名稱	Co [ppm]		
5	10.0/90.0	BarrierR1	10-90	Ti-BaseR1	75	21	10:1
6	5.0/95.0	BarrierR2	20-80			23	10:1
7	3.3/96.7	BarrierR3	30-70			41	10:1

如可自以上表3-3以及圖1顯見，Terathane<sup>®</sup> Polyetherglycol/PTA-EG比率自30/70變化至10/90可降低在測試之含鈦調配物中以線性方式混合之後，在第一天觀測到的氧侵入之峰。

本發明之第三態樣之實施例

1. 一種用於製備物件、預成型體或容器之組合物，其包含：
  - a) 80-99.5重量份之基底聚酯；
  - b) 0.5-20重量份之共聚酯-醚，

b1) 其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，及

b2) 其中一或多種聚醚片段以5至45重量%之量存在於共聚酯-醚中；

c) 基於過渡金屬之氧化催化劑，

c1) 其中過渡金屬係選自鈷、錳、銅、鉻、鋅、鐵及鎳，及

c2) 其中以全部組合物中之過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以10-500 ppm之量存在；及

d) 鈦化合物。

2. 如實施例1之組合物，其中聚醚片段為直鏈或分支鏈聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇)片段。

3. 如實施例1或2之組合物，其中聚醚片段具有約200至約5000 g/mol，較佳約600至約2500 g/mol之數目平均分子量。

4. 如實施例1至3中任一項之組合物，其中聚醚片段以10至40重量%之量存在於共聚酯-醚中。

5. 如實施例4之組合物，其中聚醚片段以20至35重量%之量存在於共聚酯-醚中。

6. 如實施例1至5中任一項之組合物，其中共聚酯-醚包含聚對苯二甲酸乙二酯(共)聚酯片段。

7. 如實施例1至6中任一項之組合物，其中最終組合物中之鈦的量小於全部組合物中基於過渡金屬之氧化催化劑中之過渡金屬的量。

8. 如實施例1至7中任一項之組合物，其中以全部組合物中鈦之重量計，鈦化合物以5至20 ppm之量存在，且其中以全部組合物中過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以30至200 ppm之量存在。

9. 如實施例1至8中任一項之組合物，其中鈦化合物為聚縮合及

/或轉酯化催化劑。

10. 如實施例1至9中任一項之組合物，其中基於過渡金屬之氧化催化劑為鈷化合物。

11. 如實施例1至10中任一項之組合物，其中聚酯為聚對苯二甲酸乙二酯(共)聚酯。

12. 一種用於製備物件、預成型體或容器之部件套組，其包含可視情況呈混雜物形式之兩種母料：

第一母料包含：

a) 基底聚酯，

b) 基於過渡金屬之氧化催化劑，其中過渡金屬係選自鈷、錳、銅、鉻、鋅、鐵及鎳，且其中以第一母料中過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以500-15000 ppm之量存在，

c) 鈦化合物；及

第二母料包含：

d) 共聚酯-醚，

d1) 其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，其中該一或多種聚醚片段以共聚酯-醚之約5至約45重量%之量存在；及視情況

e) 一或多種抗氧化劑。

13. 如實施例12之部件套組，其中部件套組經封裝用於儲存。

14. 如實施例12或13之部件套組，其中以第一母料中鈦之重量計，鈦化合物以約5至約500 ppm之量存在。

15. 如實施例12至14中任一項之部件套組，其中以第一母料中過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以1000-10000 ppm之量存在。

16. 如實施例12至15中任一項之部件套組，其中第二母料包含選

自由以下組成之群的抗氧化劑：受阻苯酚、二苯甲酮、基於硫之抗氧化劑、亞磷酸酯及受阻胺光穩定劑。

17. 如實施例12至16中任一項之部件套組，其中以過渡金屬及鈦之重量計，第一母料中基於過渡金屬之氧化催化劑與鈦化合物之重量比為5:1至500:1。

18. 如實施例12至17中任一項之部件套組，其中第一母料中之基於過渡金屬之氧化催化劑為鈷化合物。

19. 如實施例12至18中任一項之部件套組，其中第二母料包含鈦化合物。

20. 一種物件、預成型體或容器，其由實施例1至19中任一項之組合物或部件套組製備。

21. 一種製備用於製備物件、預成型體或容器之組合物的方法，其包含混合以下物質：

a) 80-99.5重量份之基底聚酯；

b) 0.5-20重量份之共聚酯-醚，

b1) 其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，及

b2) 其中一或多種聚醚片段以5至45重量%之量存在於共聚酯-醚中；

c) 基於過渡金屬之氧化催化劑，

c1) 其中過渡金屬係選自鈷、錳、銅、鉻、鋅、鐵及鎳，及

c2) 其中以全部組合物中之過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以10-500 ppm之量存在；及

d) 鈦化合物。

22. 一種用於製備物件、預成型體或容器之部件套組的方法，其包含組合兩種母料，

第一母料包含：

a) 基底聚酯，

b) 基於過渡金屬之氧化催化劑，其中過渡金屬係選自鈷、錳、銅、鉻、鋅、鐵及鎳，且其中以第一母料中過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以500-15000 ppm之量存在，

c) 鈦化合物；及

第二母料包含：

d) 共聚酯-醚，

d1) 其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，及

d2) 其中該一或多種聚醚片段以5及45重量%之量存在於共聚酯-醚中；及視情況

e) 一或多種抗氧化劑。

#### 本發明之第四態樣之詳細描述

有利的是，聚酯為具有根據ASTM D 3418-97測定之約240°C至約250°C，特定言之約242°C至約250°C，且尤其約245°C至約250°C之熔點的聚對苯二甲酸乙二酯或其共聚物。

有利的是，用於製備本發明之物件之聚酯具有根據以下測試程序中所描述之方法量測之約0.6 dl/g至約1.1 dl/g，特定言之約0.65 dl/g至約0.95 dl/g之固有黏度。

用於製備物件、預成型體或容器之組合物包含80-99.5重量份之基底聚酯，包括85-99.5、90-99.5或95-99.5重量份之基底聚酯。較佳，組合物包含90-99.5重量份之基底聚酯。

適用於本發明之共聚酯-醚包含具有約200至約5000 g/mol之數目平均分子量之一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段。有利的是，共聚酯-醚具有約600至約2500 g/mol，更特定言之約800至約1800 g/mol。

或約1000至約1600 g/mol之數目平均分子量。共聚酯-醚以0.5-20重量份，包括0.5-15重量份，0.5-10重量份及0.5-5重量份之量存在於組合物中。組合物較佳包含0.5-10重量份之共聚酯-醚。

一或多種聚醚片段以共聚酯-醚之約5至約45重量%之量存在。有利的是，在所有情況下以共聚酯-醚計，聚醚片段以約15至約45重量%，或約10至約40重量%，更特定言之約20至約40重量%，或特定言之約25至約35重量%或約25至約30重量%之量存在。

通常，適用於本發明之共聚酯-醚以使得組合物中之一或多種聚醚片段與基底聚酯及聚酯片段之總量之重量比為約0.2至約10重量%，更特定言之約0.5至約5重量%，或特定言之約0.7至約5重量%，或約0.5至約1.5重量%，或約1至約2.5重量%之量包含一或多種聚醚片段。

有利的是，聚醚片段為聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇)片段。C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇可為直鏈或分支鏈脂族C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>部分。此類共聚酯-醚之特定實例包括聚(乙二醇)、直鏈或分支鏈聚(丙二醇)、直鏈或分支鏈聚(丁二醇)、直鏈或分支鏈聚(戊二醇)、直鏈或分支鏈聚(己二醇)以及由兩種或兩種以上用於製備上述實例之乙醇酸單體獲得之混合聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇)。有利的是，聚醚片段為直鏈或分支鏈聚(丙二醇)或直鏈或分支鏈聚(丁二醇)。

適用於本發明之共聚酯-醚亦包含一或多種聚酯片段。此等片段中之聚酯之類型不受特定限制且可為以上參考之聚酯中之任一種。有利的是，共聚酯-醚包含聚對苯二甲酸乙二酯(共)聚合物片段。有利的是，共聚酯-醚可包含聚對苯二甲酸乙二酯(共)聚合物片段及直鏈或分支鏈聚(丁二醇)片段。

此外，根據ASTM D 3418-97測定之聚酯與共聚酯-醚之間的熔點差小於約15°C。有利的是，熔點差小於約10°C，更特定言之小於約8°C或小於約5°C。有利的是，根據ASTM D 3418-97測定之聚酯之熔點為

約240°C至約250°C且共聚酯-醚之熔點為約225°C至250°C，特定言之約230°C至約250°C，尤其約232°C至約250°C或約240°C至約250°C。可測定起始材料或最終組合物中共聚酯-醚及聚酯之熔點。

如熟習此項技術者已知，可便利地藉由調節聚合物組合物之不同特徵或參數來控制共聚酯-醚之熔點。舉例而言，熟習此項技術者可選擇以適當地選擇聚醚片段之分子量及/或聚酯片段與聚醚片段之重量比以調節熔點。亦可選擇不同類型之聚酯以調節熔點。舉例而言，已知芳族聚酯與脂族聚酯相比具有較高熔點。因此，熟習此項技術者可選擇或混合適合的聚酯以可靠地調節共聚酯-醚之熔點。其他選擇方案包括適當地選擇聚醚之類型。舉例而言，鏈長及存在或不存在側鏈可影響共聚酯-醚之熔點。另一種可能為添加添加劑。

以最終組合物計，共聚酯-醚較佳以約0.5至約20重量%之量使用。有利的是，選擇共聚酯-醚之量在以最終組合物計約0.5至約10重量%範圍內，使得組合物中聚醚片段之量與基底聚酯及聚酯片段之總量之比為約0.2至約10重量%，更特定言之約0.5至約10重量%，或特定言之約0.7至約5重量%，或約0.5至約1.5重量%，或約1至約2.5重量%。

尤其有利的是，共聚酯-醚含有約15至約35重量%，特定言之約20至約30重量%之量的一或多種聚醚片段，且選擇共聚酯-醚之量在以最終組合物計約0.5至約20重量%範圍內，使得組合物中聚醚片段之量與基底聚酯及聚酯片段之總量之比為約0.5至約10重量%，特定言之約0.7至約5重量%，或約0.5至約1.5重量%，或約1至約2.5重量%。

尤其有利的是，共聚酯-醚中之聚醚片段具有約600至約2000 g/mol，特定言之約800至約1600 g/mol之數目平均分子量，共聚酯-醚含有約15至約35重量%，特定言之約20至約30重量%之量的一或多種聚醚片段，且選擇共聚酯-醚之量在以最終組合物計約0.5至約20重量%範圍內，使得組合物中聚醚片段之量與基底聚酯及聚酯片段之總量

之比為約0.5至約10重量%，特定言之約0.7至約5重量%，或約0.5至1.5重量%，或約1至約2.5重量%。

尤其有利的是，共聚酯-醚中之聚醚片段係選自具有約600至約2000 g/mol，特定言之約800至約1600 g/mol之數目平均分子量的直鏈或分支鏈聚(丙二醇)或直鏈或分支鏈聚(丁二醇)，共聚酯-醚含有約15至約35重量%，特定言之約20至約30重量%之量的一或多種聚醚片段，且選擇共聚酯-醚之量在以最終組合物計約0.5至約20重量%範圍內，使得組合物中聚醚片段之量與基底聚酯及聚酯片段之總量之比為約0.5至約10重量%，特定言之約0.7至約5重量%，或0.5至1.5重量%，或約1至約2.5重量%。

尤其有利的是，共聚酯-醚中之聚醚片段係選自具有約600至約2000 g/mol，特定言之約800至約1600 g/mol之數目平均分子量的直鏈或分支鏈聚(丙二醇)或直鏈或分支鏈聚(丁二醇)，共聚酯-醚含有約15至約35重量%，特定言之約20至約30重量%之量的一或多種聚醚片段，選擇共聚酯-醚之量在以最終組合物計約0.5至約20重量%範圍內，使得組合物中聚醚片段之量與基底聚酯及聚酯片段之總量之比為約0.7至約5重量%，或約0.5至約1.5重量%，特定言之約1至約2.5重量%，且根據ASTM D 3418-97測定之共聚酯-醚之熔點為約225°C至約250°C，尤其約235°C至約250°C，或特定言之約240°C至約250°C。

本發明可進一步包含基於過渡金屬之氧化催化劑，適合的氧化催化劑包括活化或促進共聚酯-醚由環境氧之氧化的過渡金屬催化劑。適合的過渡金屬之實例可包括包含鈷、錳、銅、鉻、鋅、鐵或鎳之化合物。基於過渡金屬之氧化催化劑可以金屬鹽形式存在。在此情況下，過渡金屬之適合的相對離子包括(但不限於)羧酸根，諸如新庚酸根、辛酸根、硬脂酸根、乙酸根、苯酸根、乳酸根、順丁烯二酸根、乙醯基丙酮酸根、亞麻油酸根、油酸根、棕櫚酸根或2-乙基己酸

鹽根、氧離子、碳酸根、氯離子、二氧根離子、氫氧根離子、硝酸根、磷酸根、硫酸根、矽酸根或其混合物。亦可在例如擠壓期間將基於過渡金屬之氧化催化劑併入聚合物基質中。基於過渡金屬之氧化催化劑可在聚酯之聚合期間添加或複合成適合的聚酯，藉此形成基於聚酯之母料，其可在製備物件期間添加。有利的是，基於過渡金屬之氧化催化劑為鈷化合物。在本發明之容器或預成型體相關實施例中，基於過渡金屬之氧化催化劑宜為鈷化合物，以全部組合物中鈷原子之重量計，其以30-200 ppm，更特定言之60-120 ppm之量存在。在本發明之母料相關實施例中，基於過渡金屬之氧化催化劑宜為鈷化合物，以全部組合物中鈷之重量計，其以50-5,000 ppm，更特定言之100-2,500 ppm之量存在。在本發明之實施例中，基於過渡金屬之氧化催化劑宜以鈷鹽，特定言之羧酸鈷，且尤其C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>羧酸鈷形式提供。可以物理方式自共聚酯-醚分離鈷化合物，例如鞘核心或並列關係，以免在熔融調配至預成型體或瓶子中之前活化共聚酯-醚。

在本發明之一些態樣中，實施例可進一步包含選自由以下組成之群的抗氧化劑：受阻苯酚、二苯甲酮、基於硫之抗氧化劑、亞磷酸酯及受阻胺光穩定劑。此類抗氧化劑之實例包括(但不限於)1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基)-苯(CAS：1709-70-2)、肆(2,4-二-第三丁基苯基)-1,1-聯二苯-4,4'-二基雙亞磷酸二酯(CAS：38613-77-3)及肆(3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基-苯基)丙酸季戊四醇酯(CAS：6683-19-8)。有利的是，以一或多種抗氧化劑之總重量與組合物之總重量之比計，一或多種抗氧化劑以40 ppm-10,000 ppm，更特定言之80 ppm -5,000 ppm或120 ppm -3,000 ppm且特定言之150 ppm -2,000 ppm之總量使用。

在本發明之一些態樣中，實施例可進一步包含選自由以下組成之群的添加劑：染料、顏料、填充劑、分支劑、再加熱劑、抗阻斷

劑、抗靜電劑、殺生物劑、發泡劑、偶合劑、阻燃劑、熱穩定劑、抗衝擊改質劑、結晶助劑、潤滑劑、塑化劑、加工助劑、緩衝劑及助滑劑。此類添加劑之代表性實例為熟習此項技術者熟知。

宜存在或使用離子配伍劑。適合的離子配伍劑可為例如使用離子單體單元如WO 2011/031929 A2，第5頁(其以引用之方式併入本文中)中所揭示製備之共聚酯。

本發明之一個態樣係關於共聚酯-醚之用途，其中共聚酯-醚包含具有200至5000 g/mol之數目平均分子量的一或多種聚醚片段，其中一或多種聚醚片段以約5至約45重量%之量存在於共聚酯-醚中，且其中根據ASTM D 3418-97測定之共聚酯-醚之熔點為225°C及250°C；其係用於製備包含該共聚酯-醚及使用該共聚酯-醚製備預成型體或容器之物理或電子說明或建議之部件套組。此類部件套組之非限制性實例為包含共聚酯-醚之封裝，其含有或附有運送文件，該運送文件規定意欲用於預成型體或容器之封裝之含量。此類部件套組之另一非限制性實例為封裝或儲存形式，其包含共聚酯-醚及說明該共聚酯-醚可用於出售以用於預成型體或容器之說明。

在本發明之母料實施例中，有利的是，母料與另一種包含基於過渡金屬之氧化催化劑之母料(「椒鹽」混合物)混合或由其封裝。有利的是，該另一種包含基於過渡金屬之氧化催化劑之母料進一步包含聚酯。

本發明組合物、母料及方法可用於製備製品。適合的物件包括(但不限於)薄膜、薄片、導管、管道、纖維、容器預成型體、吹氣成型物件，諸如剛性容器、熱成型物件、可撓性袋及其類似物，及其組合。典型剛性或半剛性物件可由塑膠、紙或紙板箱或瓶子形成，諸如果汁、牛奶、軟飲、啤酒及湯汁容器、熱成型托盤或杯子。此外，此類物件之器壁可包含多層材料。

術語「包含」涵蓋「包括」以及「由……組成」，例如「包含」X之組合物可獨佔地由X組成，或可包括其他某物，例如X+Y。

本發明進一步由以下實例說明，但應理解，僅出於說明目的而包括此等實例且不意欲限制本發明之範疇。

測試程序

### 數目平均分子量

藉由用於多元醇之羥基數目的滴定方法測定多元醇之數目平均分子量。類似ASTM方法為ASTM E222A及ASTM E222B，其以引用的方式併入本文中。

對於1 h聚二醇，而實際重量視預期羥基數目(預期為50/羥基數目)而定，將15 mL無水四氫呋喃添加至100 mL燒杯中且使用磁性攪拌器溶解樣品。接著向溶液中添加含10 mL異氰酸對甲苯磺醯基酯之250 mL無水乙腈。接著添加1 mL水，隨後攪拌溶液五分鐘。

接著用四氫呋喃將溶液稀釋至60 mL且使用自動滴定器用0.1 N氫氧化四丁基銨(TBAOH)滴定。(TBAOH滴定液：含100 mL 1 M TBAOH/MeOH之1000 mL異丙醇。針對聯鄰苯二鉀酸鉀或苯甲酸標準來標準化。在每次重新校準電極時重新標準化。)

多元醇之羥基數目計算如下：

$$\text{羥基數目(OH\#)} = \frac{(V2 - V1) \cdot N \cdot 56.1}{\text{樣品重量}}$$

其中

V1 = 第一當量點時之滴定液體積(低pH值)

V2 = 第二當量點時之滴定液體積(較高pH值)

N = TBAOH之常態

接著多元醇之數目分子量計算如下：

$$\text{分子量(數目平均)} = \frac{112200}{\text{羥基數目(OH\#)}} \left[ \frac{g}{mol} \right]$$

## 固有黏度

用含0.01 g/mL聚合物溶液之二氯乙酸測定固有黏度測定值。

在固態聚合材料溶解之前，在液壓機中壓縮晶片(壓力：115°C下400 kN保持約1分鐘；類型:PW40<sup>®</sup> Weber, Remshalden-Grunbach, Germany)。在分析天平(Mettler AT 400<sup>®</sup>)上稱重480至500 mg聚合物(非晶形晶片或壓縮晶片)且以使得最終聚合物濃度達到0.0100 g/ml之量添加(經由來自Metrohm之Dosimat<sup>®</sup> 665或776)二氯乙酸。

聚合物在55°C (內部溫度)下在攪拌(磁性攪拌棒，恆溫器設定點為65°C；Variomag Thermomodul 40ST<sup>®</sup>)下經2.0小時溶解。在聚合物完全溶解之後，溶液在鋁塊中經10至15分鐘冷卻至20°C (恆溫器設定點為15°C；Variomag Thermomodul 40ST<sup>®</sup>)。

在Schott AVS 500<sup>®</sup>設備中用來自Schott之微Ubbelohde黏度計(型號53820/II；Ø：0.70 mm)進行黏度量測。浴溫度保持為25.00±0.05°C (Schott Thermostat CK 101<sup>®</sup>)。首先用純二氯乙酸沖洗微Ubbelohde黏度計4次，接著將純二氯乙酸平衡2分鐘。量測純溶劑之流動時間3次。抽出溶劑且黏度計用聚合物溶液沖洗4次。在量測之前，將聚合物溶液平衡2分鐘且接著量測此溶液之流動時間3次。

藉由將溶液之流動時間除以純溶劑之流動時間來測定相關黏度(RV)。使用以下方程式將RV轉化成IV：IV (dl/g) = [(RV-1) × 0.691] + 0.063。

## 熱性質

根據ASTM D 3418-97量測熔融溫度(T<sub>m</sub>)。自聚合物晶片之不同部分切割約10 mg樣品且密封於鋁盤中。在氮氣氛圍下在Netsch DSC204儀器單元中使用10°C/min之掃描速率。樣品自-30°C加熱至300°C保持5分鐘且在10°C/min之掃描速率下冷卻至-30°C，隨後進行第二次加熱循環。熔點(T<sub>m</sub>)測定為熔融峰溫度且在第2次加熱循環中量

測，其中第2次加熱循環與第一次相同。

### 混濁度及顏色

用Hunter Lab ColorQuest II儀器量測晶片及預成型體或瓶壁之顏色。D65施照體與CIE 1964 10°標準觀測器一起使用。使用CIELAB比色表報導結果，L為亮度之量測值，a\*為紅色(+)或綠色(-)之量測值且b\*為黃色(+)或藍色(-)之量測值。

用相同儀器(Hunter Lab ColorQuest II儀器)量測瓶壁之混濁度。D65施照體與CIE 1964 10°標準觀測器一起使用。混濁度定義為CIE Y漫射透射率與CIE Y總透射率之百分比。除非另有說明，否則在具有約0.25 mm厚度之拉伸吹塑瓶之側壁上量測混濁度%。

### 元素金屬含量

用來自Spektro之Atom Scan 16 ICP發射攝譜儀量測研磨聚合物樣品之元素金屬含量。藉由添加2.5 mL硫酸(95-97%)及1.5 mL硝酸(65%)，經由微波提取來溶解250 mg共聚酯-醚。冷卻溶液，接著添加1 mL過氧化氫以完成反應且使用蒸餾水將溶液轉移至25 mL燒瓶中。分析上清液液體。在具有已知元素離子濃度之溶液之分析下，使用來自樣品之原子發射對比計算聚合物樣品中留存之元素之實驗值。

### 氧侵入量測-非侵入性氧測定(NIOD)

存在若干種可用於測定氧滲透或傳遞至密封封裝(諸如瓶子)中之方法。在此情況下，使用用於密封封裝之基於螢光淬滅方法之非侵入性氧量測系統(例如由OxySense®及PreSens Precision Sensing供應)。其由具有氧感測點之光學系統(例如OxyDot®，其為固定在可透氣疏水性聚合物中之金屬有機螢光染料)及光纖讀取器-筆總成組成，該總成含有藍色LED及光偵測器以量測氧感測點(例如OxyDot®)之螢光壽命特徵。

氧量測技術係基於氧感測點(例如OxyDot®)之金屬有機螢光染料

之藍色區域中之光及紅色光譜區域內螢光之吸收。氧可淬滅來自染料之螢光以及縮短其壽命。螢光發射強度及壽命之此等變化與氧分壓有關，且因此其可經校準以測定相應氧濃度。

可藉由將氧感測點(例如OxyDot®)附著在封裝內來量測封裝(諸如瓶子)內之氧含量。接著用來自光纖讀取器-筆總成之LED之脈衝藍光照射氧感測點。入射藍光首先由感測點吸收且接著發出紅色螢光。藉由光偵測器偵測紅光且量測螢光壽命之特徵。不同壽命特徵表示封裝內之不同氧含量。

### 環境條件(23°C)下使用PET瓶之實驗方法

在室溫下(23°C)使用PreSens非侵入性及非破壞性氧侵入量測設備(Fibox 3-微量計、光纖電纜及微量氧感測點)測定瓶子之透氧性。對於典型存放期測試，首先將微量氧感測點附著在500 ml透明PET瓶之內側壁上。接著在氮循環手套工作箱內用含有AgNO<sub>3</sub>之去離子及去氧水填充瓶子達到約20 ml之頂部空間，其中瓶子內部水之氧濃度良好穩定在低於50 ppb之位準。接著將此等瓶子儲存在調節櫃(Binder 23°C，50%相對濕度)中且使用PreSens氧侵入量測設備以時間函數形式監測氧侵入。

在既定量測時間下，首先由在各瓶子之微量氧點之輸出端上採集的約10次讀數獲得平均值。接著對所有5個瓶子重複此過程以便獲得瓶子之整個調配蓋及器壁上的氧之整體平均值。

在第0、1、2、3、8、14、21及28天進行氧量測，平均氧侵入以ppb形式測定及報導如下：

$$\text{氧侵入 [ppb]} = \frac{\sum \text{量測當天之氧侵入 [ppb]}}{\sum \text{直至量測當天之量測量} *}$$

\*包括第0天

### 預成型體及瓶子方法

除非另有說明，否則本發明之障壁共聚酯-醚在氮氣氛圍下在110-120°C下乾燥約24小時，與含有過渡金屬催化劑之乾燥基底樹脂(BP1)調配，熔融且擠壓至預成型體中。每個用於0.5公升軟飲瓶之預成型體例如使用約28公克樹脂。接著將預成型體加熱至約85-120°C且以約8之平面拉伸比拉伸吹送至0.5公升等高瓶子中。拉伸比為徑向方向上之拉伸乘以長度(軸向)方向上之拉伸。因此，若將預成型體吹塑成瓶子，則其可在軸向上拉伸約兩倍且在環向上拉伸至多約四倍，產生至多8 (2×4)之平面拉伸比。因為瓶子尺寸為固定的，可使用不同預成型體獲得不同拉伸比。瓶子之側壁厚度>0.25 mm。

### 分層測試(丟棄撞擊測試)

用如上文所描述之障壁樹脂(共聚酯-醚)及基底樹脂(包括氧化添加劑之聚酯)製造十個瓶子(0.5 L)。每個瓶子填充500 g水且牢固加蓋。每次一個，首先經由導向板以5°角丟棄每個瓶子，接著筆直掉落約150 cm至鋼板上。導向板確保瓶子在其側壁上可再現地接觸鋼板。隨後，檢測瓶子且目視評定其分層程度。若未目視偵測到分層或幾乎不可見，則分層評定為極佳；若僅偵測到一些少量分層，則評定為良好；且若可見多達2.5 cm之大分層區域，則評定為不良。

在第二分層測試中，用如上文所描述之障壁樹脂(共聚酯-醚)及基底樹脂(包括氧化添加劑之聚酯)製造十二個瓶子(0.5 L)。每個瓶子填充500 g水且牢固加蓋。每次一個，首先經由導向板以5°角丟棄每個瓶子，接著筆直掉落約150 cm至鋼板上。導向板確保瓶子在其側壁上可再現地接觸鋼板。隨後，檢測瓶子之分層且若目視偵測到分層，則歸類為「分層瓶」且若未目視偵測到分層，則歸類為「非分層瓶」。根據分層瓶之總數評定分層。

在第三分層測試中，用如上文所描述之障壁樹脂(共聚酯-醚)及基底樹脂(包括基於過渡金屬之氧化催化劑的聚酯)製造十二個瓶子s

(0.5 L)。每個瓶子填充500 g水且牢固加蓋。每次一個，首先經由導向板以5°角丟棄每個瓶子，接著筆直掉落約150 cm至鋼板上。導向板確保瓶子在其側壁上可再現地接觸鋼板。隨後，檢測瓶子之分層程度。分層量計算如下：

$$\text{分層量} = \frac{\Sigma \text{跨越分層區域之最長距離}}{\Sigma \text{分層瓶}}$$

實例

#### 實例4-1 - 合成共聚酯-醚，分批法

實例4-1a及4-1b說明用於製備共聚酯-醚之分批法。如熟習此項技術者理解，此實例中使用之不同組分之比例可視需要而變化。

使用以下一般程序製備共聚酯-醚：

##### E4-1a - 對苯二甲酸(PTA)方法(樣品1-6)：

在氮氣下將對苯二甲酸(PTA)及乙二醇(EG)(二醇略微莫耳過量，PTA/EG莫耳比<1:1.15)裝入配備有冷凝器、回流管柱及攪拌棒之反應器。接著連續攪拌材料，加熱至230°C之溫度同時在水釋放下經歷酯化以形成低分子量酯化產物。接著，接著向反應混合物中添加如以下表4-1中指示之不同分子量之聚(氧化四亞甲基)二醇(Terathane<sup>®</sup> Polyetherglycol)(以最終聚合物之50重量%之當量)及Ethanox<sup>®</sup> 330 (CAS：1709-70-2，以Terathane<sup>®</sup> Polyetherglycol之重量計200 ppm)以及鈦催化劑(Sachtleben Hombifast HS06<sup>®</sup>，以聚合物計20 ppm Ti)。將混合物轉移至高壓釜中。在30分鐘時間範圍內，壓力降低至<0.3 mm Hg而溫度逐漸升至250°C。反應混合物在此溫度下保持約130分鐘，接著用氮氣對反應器略微加壓，且將產物擠入冷凍水中。在聚合物股冷卻之後，將其用Scheer-bay粒化機粒化。

最終共聚酯-醚之組成以及熱性質展示於以下表4-1中。

表4-1

樣品	1	2	3	4	5	6
Terathane <sup>®</sup> Polyetherglycol [g/mol]	250	650	1000	1400	2000	2900
T <sub>m</sub> [°C]	-	176	205	224	244	246

**E4-1b - 對苯二甲酸二甲酯(DMT)方法(樣品7-12)：**

在氮氣下將對苯二甲酸二甲酯、一莫耳過量乙二醇(1:2.1莫耳)及作為酯交換催化劑之乙酸鋅(50 ppm Zn)裝入配備有冷凝器、回流管柱及攪拌器之反應器。在轉酯化期間持續攪拌該等物質且在大氣壓下加熱至160-230°C之溫度直至酯交換反應完成，如由移除之甲醇量證實。接著添加膦醯基乙酸三乙酯(33 ppm P, CAS: 867-13-0)，如以下表4-2中指示之不同分子量之聚(氧化四亞甲基)二醇(Terathane<sup>®</sup> Polyetherglycol)(以最終聚合物之50重量%之當量)及Ethanox<sup>®</sup> 330 (CAS: 1709-70-2, 以Terathane<sup>®</sup> Polyetherglycol重量%計200 ppm)以及作為聚縮合催化劑之鈦酸四丁酯(20 ppm Ti, Tyzor<sup>®</sup>, DuPont, USA)。混合物轉移至高壓釜中。壓力在90分鐘時段內降低至<0.3 mm Hg, 同時溫度逐漸升至250°C。反應混合物保持在此溫度下直至達到所需熔融黏度，如由攪拌器安培數量測。用氮對反應器略微加壓且將產物擠入冷凍水。在聚合物股冷卻之後，將其用Scheer-bay粒化機粒化。

最終共聚酯-醚之組成以及熱性質展示於以下表4-2中。

表4-2

樣品	7	8	9	10	11	12
Terathane <sup>®</sup> Polyetherglycol [g/mol]	250	650	1000	1400	2000	2900
T <sub>m</sub> [°C]	-	181	206	224	241	245

如自以上表1及2顯見，共聚酯-醚之熔點(T<sub>m</sub>)以線性方式取決於所用聚醚之分子量。

**實例4-2 - 合成起始材料，連續聚合方法**

使用連續聚合方法製備共聚酯-醚：將對苯二甲酸及二醇之漿料

(二醇略微莫耳過量，PTA/EG莫耳比 $<1:1.15$ )連續裝入一級酯化反應器。藉由流動量測裝置控制添加至一級酯化反應器中之漿料的量。在一級酯化反應器中，對苯二甲酸及二醇在水消除作用下在 $250-260^{\circ}\text{C}$ 及2-4巴過量壓力下反應。接著將所得低分子量酯化產物轉移(經由泵)至另一反應器(二級酯化器)中。接著向反應混合物中添加鈦催化劑及以最終聚合物重量計之不同量之聚(氧化四亞甲基)二醇(Terathane<sup>®</sup> Polyetherglycol，具有1400公克/莫耳之數目平均分子量，用200 ppm Ethanox<sup>®</sup> 330穩定化)。所添加之Terathane<sup>®</sup> Polyetherglycol之量及所使用之鈦催化劑之類型指示於以下表4-3中。聚縮合、二醇之消除在減壓下在 $250-260^{\circ}\text{C}$ 下開始。再次藉由流動量測裝置控制反應混合物(預縮合物)之停留時間。接著在兩個下游反應器中連續釋放預縮合物，其中經由各反應器中反應混合物之含量控制停留時間。在兩個反應容器中，在升高之溫度及減壓下將二醇蒸餾出反應混合物直至獲得所需聚合度。所需聚合物熔融物經反應器釋放泵流入填充有去離子水之冷卻浴。在聚合物股冷卻之後，將其用Pell-tec粒化機粒化。

最終共聚酯-醚之組成以及熱性質展示於以下表3中。

表 4-3

樣品	13	14	15	16	17	19	20	21	22	23	18
催化劑	HS06 <sup>2</sup>	HS06	HS06	HS06	HS06	TBT <sup>3</sup>	TBT	TBT	TBT	TBT	TBT
催化劑[ppm Ti]	14	13	13	13	17	32	30	28	29	15	22
Terathane <sup>®</sup> Polyetherglycol/PTA-EG <sup>1</sup> [重量/重量]	10/90	20/80	25/75	30/70	43/57	20/80	27/73	43/57	50/50	50/50	0/100
T <sub>m</sub> [°C]	248	246	245	242	237	250	243	237	228	229	253

<sup>1</sup> PTA/EG比率 < 1:1.15

<sup>2</sup> Sacthleben<sup>®</sup> Hombifast HS06 - 基於Ti之催化劑

<sup>3</sup>TBT - Tetraabutyltitanat Tyzor<sup>®</sup>, DuPont, USA

如以上表4-3中說明，兩種類型之聚酯-醚共聚物(樣品13-17及19-22)之熔點( $T_m$ )皆以線性方式取決於聚醚片段與聚酯片段之重量比。

#### 實例4-3

除了使用25 ppm Ti (Sachtleben Hombifast HS06®)以外，根據上述實例4-1a中之方法製備其他樣品24-34。最終共聚酯-醚之組成以及熱性質展示於以下表4-4中。

表4-4

樣品	Mw Terathane® Polyetherglycol [g/mol]	Terathane® Polyetherglycol/PTA-EG 重量%比率	$T_m$ [°C]
24	650	15/85	244
25	1400	5/95	254
26		15/85	251
27		25/75	248
28		35/65	241
29		45/55	234
30	2000	15/85	253
31		35/65	248
32	2900	15/85	253
33		35/65	250

自樣品24-33，尤其樣品25-29可顯見，共聚酯-醚之熔點( $T_m$ )以線性方式取決於共聚酯-醚中所使用之聚醚之量。

#### 實例4-4 - 由障壁/基底樹脂調配物製備預成型體/瓶子：物理特性及分層以及障壁性質

##### E4-4a - 合成基底聚酯(BP1)

使用連續法製備基底樹脂：將對苯二甲酸、間苯二甲酸(以最終聚合物計3.05重量%)及二醇之漿料(二醇略微莫耳過量，PTA/EG莫耳比<1:1.08)連續裝入一級酯化反應器。藉由流動量測裝置控制添加至一級酯化反應器中之漿料的量。在一級酯化反應器中，對苯二甲酸及二醇在水釋放下在250-260°C及2-4巴過量壓力下反應。接著將所得低分子量酯化產物轉移(經由泵)至另一反應器(二級酯化器)中。接著向

反應混合物中添加鈦催化劑(Sachtleben Hombifast HS06<sup>®</sup>，以最終聚合物計7 ppm Ti)且聚縮合，在減壓下清除二醇(在260-280°C下開始)。再次藉由流動量測裝置控制反應混合物(預縮合物)之停留時間。接著在兩個下游反應器中連續釋放預縮合物，而經由各反應器中反應混合物之含量控制停留時間。在兩個反應容器中，在升高之溫度及減壓下將其他二醇蒸餾出反應混合物直至獲得所需聚合度。稍後將氧化催化劑(以硬脂酸鈷計75 ppm鈷，CAS：1002-88-6)以熔融物形式添加至反應混合物中，不久之後聚合物熔融物經反應器釋放泵流入具有去離子水之冷卻浴。在聚合物股冷卻之後，將其用Pell-tec粒化機粒化。

所得聚合物晶片在160°C下結晶約4小時，固體在真空中在230°C之溫度下靜置約7小時達到所需固有黏度值(約IV值：0.860 dl/g)且接著冷卻至環境溫度。

#### **E4-4b - 預成型體/瓶子**

將如以下表4-5中指示之障壁樹脂乾燥且以不同量(2至10重量%)與乾燥的基底聚酯樹脂(BP1)調配，且射出成形成預成型體。將預成型體拉伸吹塑成500 mL、28 g瓶子。量測此等瓶子之氧滲透、顏色值以及混濁度。

預成型體及瓶子之組成以及物理特性描繪於表4-5中。表4-5進一步展示可獲得的分層性質。

表4-5

瓶子/預成型體編號		I	II	III	IV <sup>3</sup>	
預成型體/ 瓶子組成	障壁樹脂	樣品	13	14	16	24
		Terathane <sup>®</sup> Polyetherglycol /PTA-EG <sup>1</sup> [重量/重量]	10/90	20/80	30/70	50/50
		[重量%]	10	5	3.3	2
	基底樹脂 (BP1)	[重量%]	90.0	95.0	96.7	98.0
瓶子	瓶子特性	IV (dl/g)	0.824	0.819	0.808	0.829
		L	89	88.7	88.5	87.3
		a*	0.02	0.04	-0.02	0.19
		b*	3.12	3.6	4.42	5.26
		混濁度[%]	2.4	2.1	2.1	3
	分層測試 (瓶子)	(分層趨勢 <sup>2</sup> )	+++	++	+	0
	28天後之障 壁效能	[ppb]	22	24	43	44

<sup>1</sup> PTA/EG比率 < 1:1.15

<sup>2</sup> 第一分層測試，+++：極佳，未偵測到分層；++：極良好，幾乎未偵測到分層；+：良好：在一些瓶子中偵測到一些分層；0：不良，在大部分瓶子中偵測到分層

<sup>3</sup> 市售樹脂 Oxyclear<sup>®</sup> 3500障壁樹脂

屬於本發明範疇內之此等瓶子(由樣品13、14及16獲得之瓶子/預成型體I、II及III)在其分層性質方面實質上優於範疇外之類似樣品(由樣品24獲得之樣品IV)。屬於本發明範疇內之瓶子具有極佳障壁特性。

#### 實例4-5 - 由障壁/基底樹脂調配物製備預成型體/瓶子：分層特性

將實例4-3中製備之樣品24-33乾燥且以不同量與乾燥的基底聚酯樹脂(樹脂2300K，可自INVISTA獲得，溶點244.5°C)調配以獲得1或7重量%之最終聚醚濃度，且射出成形成預成型體。根據上述程序，將預成型體拉伸吹塑成500 mL，28 g瓶子。瓶子組成指示於以下表4-6中：

表4-6

樣品	COPE		瓶子中之聚醚 (重量%)
	Terathane® Polyetherglycol [g/mol]	Terathane® Polyetherglycol/PTA-EG 重量%比率	
34	1400	5 / 95	1
35	1400	15 / 85	1
36	1400	25 / 75	1
37	1400	35 / 65	1
38	1400	45 / 55	1
39	1400	35 / 65	7
10	250	35 / 65	1
41	650	15 / 85	1
42	2000	15 / 85	1
43	2000	35 / 65	1
44	2900	15 / 85	1
45	2900	35 / 65	1

根據第二分層測試來測試由樣品34至45製備之瓶子之分層。所有瓶子與由比較參考樣品23製備之瓶子相比展示改良之分層(亦即較低的總分層瓶子數目)。

#### 實例4-6 - 由障壁/基底樹脂調配物製備預成型體/瓶子：分層特性

將實例4-3中製備之共聚酯-醚之樣品乾燥且以不同量與乾燥的基底聚酯樹脂(樹脂2300K，可自INVISTA獲得，溶點244.5°C)以獲得1重量%之最終聚醚濃度，且射出成形成預成型體。根據上述程序，將預成型體拉伸吹塑成500 mL，28 g瓶子。瓶子組成指示於以下表4-7中。根據第三分層測試來測試所製備之瓶子的分層。

表4-7

樣品	共聚酯-醚 (COPE)		$\Delta T$ (基底樹脂熔點- COPE熔點) (°C)	分層量(cm)
	Terathane® Polyetherglycol [g/mol]	Terathane® Polyetherglycol/PTA-EG 重量%比率		
46	1400	15 / 85	6.5	0.75
47	1400	45 / 55	10.5	2.54
48	2900	15 / 85	8.5	1.37
49	2900	35 / 65	5.5	0.9

上表說明根據本發明製備之瓶子展示低分層量。此外，上述實例中之分層減少，且基底樹脂與共聚酯-醚之熔點之間的溫度差降<sub>s</sub>

低。

#### 實例4-7 - 由障壁/基底樹脂調配物製備預成型體/瓶子：分層特性

為了比較基底樹脂對分層效能之影響，製備以下基底樹脂組合物，其，例如樹脂2300K基底樹脂，包含83 ppm鈷作為氧化催化劑。

表4-8

聚酯	催化劑	Co [ppm]	基底樹脂之T <sub>m</sub> (°C)
7090	Ti	83	225°C
T94N	Sb	83	240.9°C
1101	Sb	83	245.7°C
BRC	Ti	83	242°C
2300K	Sb	83	244.5°C

樹脂 7090、T94N 及 1101 可自 INVISTA 購得。樹脂 BRC 製備如下：

#### 實例4-7a - 合成基底聚酯(BRC)

使用連續法製備基底樹脂 BRC：將對苯二甲酸、間苯二甲酸(以最終聚合物計3.05重量%)及二醇之漿料(二醇略微莫耳過量，PTA/EG 莫耳比<1:1.08)連續裝入一級酯化反應器。藉由流動量測裝置控制添加至一級酯化反應器中之漿料的量。在一級酯化反應器中，對苯二甲酸及二醇在水釋放下在250-260°C及2-4巴過量壓力下反應。接著將所得低分子量酯化產物轉移(經由泵)至另一反應器(二級酯化器)中。接著向反應混合物中添加鈦催化劑(Sachtleben Hombifast HS06<sup>®</sup>，以最終聚合物計7 ppm Ti)且聚縮合，在減壓下清除二醇(在260-280°C下開始)。再次藉由流動量測裝置控制反應混合物(預縮合物)之停留時間。接著在兩個下游反應器中連續釋放預縮合物，而經由各反應器中反應混合物之含量控制停留時間。在兩個反應容器中，在升高之溫度及減壓下將其他二醇蒸餾出反應混合物直至獲得所需聚合度。聚合物熔融物經由反應器釋放泵流入具有去離子水之冷卻浴。在聚合物股冷卻之後，將其用Pell-tec粒化機粒化。

所得聚合物晶片在160°C下結晶約4小時，固體在真空中在230°C之溫度下靜置約7小時達到所需固有黏度值(約IV值：0.860 dl/g)且接著冷卻至環境溫度。

#### 實例4-7b - 混合基底樹脂與催化劑

將不同的上述基底樹脂(除2300K以外)用於混合。在擠壓之前，基底樹脂在真空中在160°C下乾燥5小時以移除殘餘濕氣。接著將基底樹脂添加至由Leistritz AG製造之交錯、共旋轉、雙螺桿擠壓機中。氧化催化劑(呈硬脂酸鈷形式之83 ppm鈷，CAS：1002-88-6)經由側添加泵以熔融物形式添加至熔融聚合物中且接著進一步擠壓反應混合物，隨後聚合物熔融物經由反應器釋放泵流入具有去離子水之冷卻浴。實驗期間使用之過程條件描述於下文中：

- 擠壓機類型：(Leistritz Micro 27 36D)，共旋轉，擠壓機螺釘直徑27 mm，螺釘長度與直徑比率(L:D)比率為36:1
- 操作條件：T0冷卻水溫度/T1 240°C/T2 258°C/T3 262/T4-T5 268°C/T6-T8 273°C/T9 269°C
- 除氣區域中無真空度
- 聚合物流動速率8 kg/h
- 顆粒類型：圓柱形，長度3 mm且直徑2 mm

#### 實例4-7c - 預成型體及瓶子

將實例4-3中製備之共聚酯-醚之樣品乾燥且與以上實例4-7b中製備之聚酯基底樹脂組合物或樹脂2300K調配使得獲得1重量%之最終聚醚濃度。將調配物射出成形成預成型體。根據上述程序，將預成型體拉伸吹塑成500 mL，28 g瓶子。瓶子組成指示於以下表4-9中。根據第三分層測試來測試所製備之瓶子的分層：

表4-9

樣品	聚酯	共聚酯-醚(COPE)		分層 (cm)
		Terathane® Polyetherglycol [g/mol]	Terathane® Polyetherglycol/PTA-EG 重量%比率	
50	7090	1400	45 / 55	4.21
51	T94N	1400	45 / 55	4.79
52	BRC	1400	45 / 55	4.04
53	1101	1400	45 / 55	4.63
54	2300K	1400	45 / 55	2.54

上表說明根據本發明但使用不同聚酯基底樹脂製備之瓶子可提供類似效能。

儘管已結合本發明之特定實施例描述本發明，但應理解，熟習此項技術者將根據先前描述顯而易見多種替代方式、修改及變化。因此，意欲涵蓋所有屬於隨附實施例之精神及範疇內的此類替代方式、修改及變化。

#### 本發明之第四態樣之實施例

1. 一種用於製備物件、預成型體或容器之組合物，其包含：

- a) 80-99.5重量份之基底聚酯；
- b) 0.5-20重量份之共聚酯-醚，

其中該共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，其中該一或多種聚醚片段以該共聚酯-醚之約5至約45重量%之量存在；及

- c) 基於過渡金屬之氧化催化劑；

其中根據ASTM D 3418-97測定，基底聚酯與共聚酯-醚之間的熔點差異低於15°C。

2. 如實施例1之組合物，其中聚醚片段為直鏈或分支鏈聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇)片段。

3. 如實施例1或2之組合物，其中聚醚片段具有約200至約5000 g/mol，較佳約600至約2500 g/mol之數目平均分子量。

4. 如實施例1至3中任一項之組合物，其中聚醚片段以約20至約35重量%之量存在於共聚酯-醚中。

5. 如實施例1至4中任一項之組合物，其中共聚酯-醚包含聚對苯二甲酸乙二酯(共)聚酯片段。

6. 如實施例1至5中任一項之組合物，其中基底聚酯為聚對苯二甲酸乙二酯或其共聚物且具有根據ASTM D 3418-97測定之約240至約250°C之熔點。

7. 如實施例1至6中任一項之組合物，其中根據ASTM D 3418-97測定之基底聚酯與共聚酯-醚之間的熔點差小於約8°C。

8. 如實施例1至7中任一項之組合物，其中基於過渡金屬之氧化催化劑為鈷化合物。

9. 如實施例1至8中任一項之組合物，其中以全部組合物中過渡金屬之重量計，基於過渡金屬之氧化催化劑以約10至約500 ppm之量存在。

10. 如實施例1至9中任一項之組合物，其中組合物中一或多種聚醚片段與基底聚酯及聚酯片段之總量的重量比為約0.2至約10重量%。

11. 一種物件、預成型體或容器，其包含如實施例1至10中任一項之組合物或由其製備。

12. 用於製備物件、預成型體或容器之母料，且包含：

a) 共聚酯-醚，

a1) 其中共聚酯-醚包含一或多種聚對苯二甲酸乙二酯(共)聚合物片段及一或多種直鏈或分支鏈聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇)片段，及

a2) 其中該一或多種聚醚片段以約5至約45重量%之量存在於共聚酯-醚中，及

a3) 其中根據ASTM D 3418-97測定之共聚酯-醚之熔點為約225°C至約250°C；及

b) 以該一或多種直鏈或分支鏈聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇)片段之重量計，20至5000 ppm之一或多種抗氧化劑，其選自由受阻苯酚、二苯甲酮、基於硫之抗氧化劑、亞磷酸酯及受阻胺光穩定劑組成之群。

13. 如實施例12之母料，其中共聚酯-醚包含一或多種聚(丁二醇)或聚(丙二醇)片段，其中該一或多種聚(丁二醇)或聚(丙二醇)片段以約20至35重量%之量存在於共聚酯-醚中，且其中根據ASTM D 3418-97測定之共聚酯-醚之熔點為約225°C至約250°C。

14. 如實施例12或13之母料，其中聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇)片段具有約600至約2500 g/mol，較佳約600至約1800 g/mol之數目平均分子量。

15. 一種共聚酯-醚，其包含一或多種聚對苯二甲酸乙二酯(共)聚合物片段及一或多種聚(丁二醇)或聚(丙二醇)片段，其中該一或多種聚(丁二醇)或聚(丙二醇)片段以約20至約35重量%之量存在於共聚酯-醚中，且具有根據ASTM D 3418-97測定之約225°C至約250°C之熔點。

16. 如實施例15之共聚酯-醚，其中聚(丁二醇)或聚(丙二醇)片段具有約600至約1800 g/mol之數目平均分子量。

17. 一種製備物件、預成型體或容器之方法，其中將80-99.5重量份之基底聚酯與以下物質調配：

a) 0.5-20重量份之共聚酯-醚，

其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，其中一或多種聚醚片段以共聚酯-醚之約5至約45重量%之量存在；及

b) 基於過渡金屬之氧化催化劑；

其中根據ASTM D 3418-97測定，基底聚酯與共聚酯-醚之間的熔點差異小於15°C。

18. 一種用於製備物件、預成型體或容器之共聚酯-醚之用途，其

中該共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，其中該一或多種聚醚片段以約5至約45重量%之量存在於共聚酯-醚中，且其中根據ASTM D 3418-97測定之共聚酯-醚之熔點為約225°C至約250°C；氣係用於製備物件、預成型體或容器。

19. 一種共聚酯-醚之用途，其中共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，其中該一或多種聚醚片段以約5至約45重量%之量存在於共聚酯-醚中，且其中根據ASTM D 3418-97測定之共聚酯-醚之熔點為約225°C至約250°C；其係用於製備包含該共聚酯-醚及使用該共聚酯-醚製備物件、預成型體或容器之物理或電子說明或建議之部件套組。

**【符號說明】**

無

## 申請專利範圍

1. 一種用於製備物件、預成型體或容器之組合物，其包含：

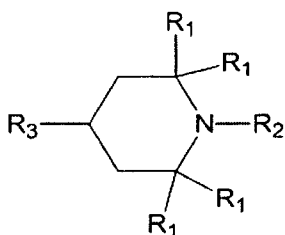
a) 80-98.5重量份之基底聚酯；

b) 0.5-20重量份之共聚酯-醚，

其中該共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，其中該一或多種聚醚片段以該共聚酯-醚之約5至約95重量%之量存在；

c) 基於過渡金屬之氧化催化劑；及

d) 以該全部組合物中之穩定劑之重量計，15-10,000 ppm之量的單體、寡聚或聚合受阻胺光穩定劑(HALS)，其中該HALS由式(I)或式(I)化合物之混合物表示，



(I)，

其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，R<sub>2</sub>表示H、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、OH、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，或寡聚或聚合HALS之另一部分，且R<sub>3</sub>表示單體、寡聚或聚合HALS之另一部分。

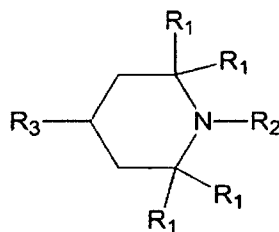
2. 如請求項1之組合物，其中該聚醚片段為直鏈或分支鏈聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇)片段。

3. 如請求項1或2之組合物，其中該聚醚片段具有約200至約5000 g/mol，較佳約600至約2500 g/mol之數目平均分子量。

4. 如請求項1至3中任一項之組合物，其中該等聚醚片段以約15至約45重量%，特定言之約20至約40重量%之量存在於該共聚酯-醚

中。

5. 如請求項1至4中任一項之組合物，其中該共聚酯-醚包含聚對苯二甲酸乙二酯(共)聚酯片段。
6. 如請求項1至5中任一項之組合物，其中該HALS為單體HALS，較佳具有400 g/mol或400 g/mol以上之分子量。
7. 如請求項1至5中任一項之組合物，其中該HALS為寡聚或聚合HALS。
8. 如請求項7之組合物，其中該HALS為包含一或多個式(I)之部分的寡聚或聚合HALS，



(I)，

其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，R<sub>2</sub>表示H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，且R<sub>3</sub>表示寡聚或聚合HALS之另一部分。

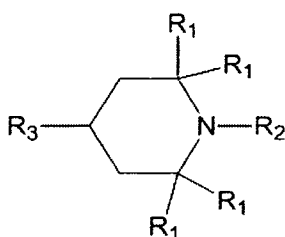
9. 如請求項1至8中任一項之組合物，其中該HALS以約20至約2500 ppm之量存在。
10. 如請求項1至9中任一項之組合物，其中基於過渡金屬之氧化催化劑為鈷化合物。
11. 如請求項1至10中任一項之組合物，其中以該全部組合物中該過渡金屬之重量計，該基於過渡金屬之氧化催化劑以約15至約400 ppm之量存在。
12. 如請求項1至11中任一項之組合物，其中該組合物中該一或多種聚醚片段與基底聚酯及聚酯片段之總量之重量比為約0.2至約10重量%。

13. 一種母料，其係用於製備物件、預成型體或容器，其包含：

a) 共聚酯-醚，

其中該共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，其中該一或多種聚醚片段以該共聚酯-醚之約5至約95重量%之量存在；及

b) 以該全部組合物中之該穩定劑之重量計，100-30,000 ppm 之量的單體、寡聚或聚合受阻胺光穩定劑(HALS)，其中該HALS由式(I)或式(I)化合物之混合物表示，

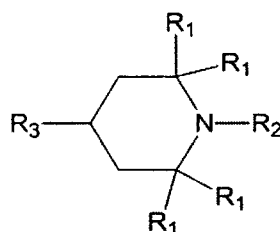


(I)，

其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，R<sub>2</sub>表示H、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、OH、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，或寡聚或聚合HALS之另一部分，且R<sub>3</sub>表示單體、寡聚或聚合HALS之另一部分；其中該母料不含有超過該全部母料之0.6重量%之量的無機顏料且其中該母料不含有超過該全部母料之1.2重量%之量的碳黑。

14. 如請求項13之母料，其中該聚醚片段為直鏈或分支鏈聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二醇)片段。
15. 如請求項13之母料，其中該聚醚片段為直鏈或分支鏈聚(丙二醇)或直鏈或分支鏈聚(丁二醇)片段。
16. 如請求項13至15中任一項之母料，其中該聚醚片段具有200至約5000 g/mol，較佳約600至約2500 g/mol之數目平均分子量。
17. 如請求項13至16中任一項之母料，其中該等聚醚片段以約15至約45重量%之量存在於該共聚酯-醚中。

18. 如請求項13至17中任一項之母料，其中該等聚醚片段以約20至約40重量%之量存在於該共聚酯-醚中。
19. 如請求項13至18中任一項之母料，其中該共聚酯-醚包含聚對苯二甲酸乙二酯(共)聚酯片段。
20. 如請求項13至19中任一項之母料，其中該HALS為單體HALS，較佳具有400 g/mol或400 g/mol以上之分子量。
21. 如請求項13至19中任一項之母料，其中該HALS為寡聚或聚合HALS。
22. 如請求項21之母料，其中該HALS為寡聚或聚合HALS，其包含一或多個式(I)之部分，

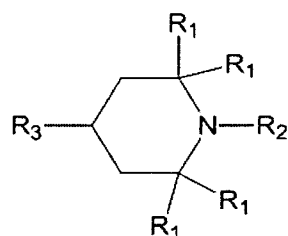


(I),

其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，R<sub>2</sub>表示H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，且R<sub>3</sub>表示寡聚或聚合HALS之另一部分。

23. 如請求項13至22中任一項之母料，其中該HALS以約250至約10,000 ppm之量存在。
24. 如請求項13至23中任一項之母料，其中該共聚酯係使用基於鈦之聚縮合催化劑製備。
25. 如請求項13至23中任一項之母料，其進一步包含鈦化合物。
26. 如請求項24或25之母料，其中鈦金屬與HALS之重量比為1:2至1:500。
27. 如請求項1至26中任一項之母料或組合物，其中該基於過渡金屬之氧化催化劑與該HALS之重量比為100:1至1:50。

28. 一種物件、預成型體或容器，其由請求項1至27中任一項之組合物製備。
29. 一種製備用於製備物件、預成型體或容器之母料的方法，其包含混合共聚酯-醚與單體、寡聚或聚合受阻胺光穩定劑(HALS)，其中該共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，其中該一或多種聚醚片段以約5至約95重量%之量存在於該共聚酯-醚中，該單體、寡聚或聚合受阻胺光穩定劑之量以該全部組合物中該穩定劑之重量計為100-30,000 ppm，其中該HALS由式(I)或式(I)化合物之混合物表示，



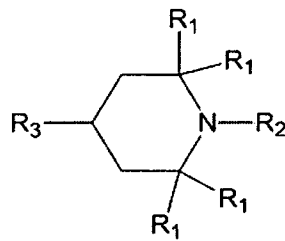
(I)，

其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，R<sub>2</sub>表示H、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、OH、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，或寡聚或聚合HALS之另一部分，且R<sub>3</sub>表示單體、寡聚或聚合HALS之另一部分。

30. 一種製備用於製備物件、預成型體或容器之組合物的方法，其包含混合80-98.5重量份之基底聚酯與以下物質：
- 0.5-20重量份之共聚酯-醚，
 

其中該共聚酯-醚包含一或多種聚酯片段及一或多種聚醚片段，其中該一或多種聚醚片段以該共聚酯-醚之約5至約95重量%之量存在；
  - 基於過渡金屬之氧化催化劑；及
  - 以該全部組合物中之該穩定劑之重量計，15-10,000 ppm之量的單體、寡聚或聚合受阻胺光穩定劑(HALS)，其中該HALS由

式(I)或式(I)化合物之混合物表示，



(I)，

其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，R<sub>2</sub>表示H、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、OH、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，或寡聚或聚合HALS之另一部分，且R<sub>3</sub>表示單體、寡聚或聚合HALS之另一部分。

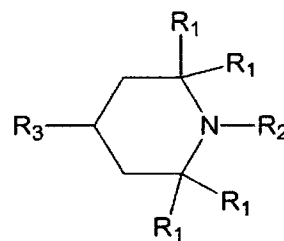
31. 一種用於製備物件、預成型體或容器之部件套組，其包含可視情況呈混雜物形式之兩種母料：

該第一母料包含：

- a) 作為該主要母料組分之聚酯，及
- b) 基於過渡金屬之氧化催化劑，其中該過渡金屬係選自鈷、錳、銅、鉻、鋅、鐵及鎳；及

該第二母料包含：

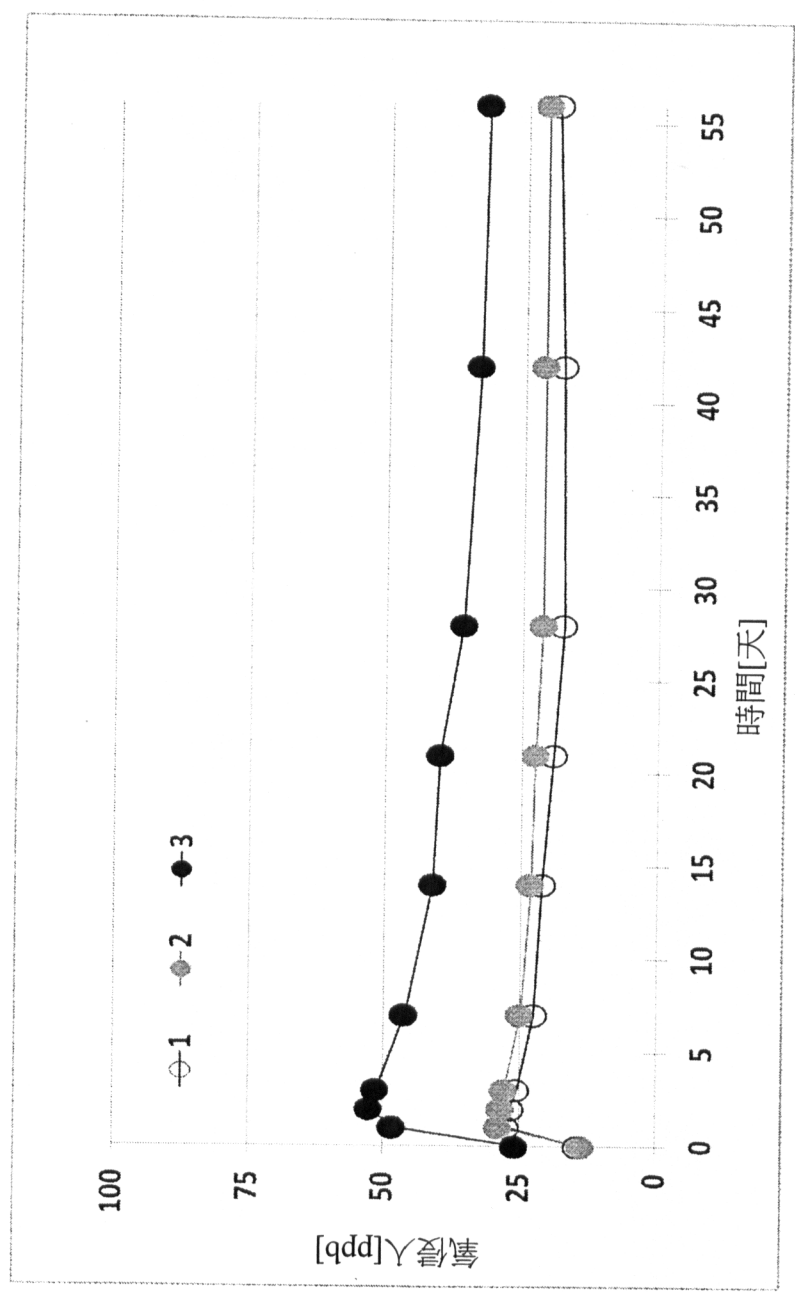
- d) 作為該主要母料組分之共聚酯-醚；及
- e) HALS，較佳為式(I)中之一者，



(I)，

其中各R<sub>1</sub>獨立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，特定言之甲基，R<sub>2</sub>表示H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，特定言之H，且R<sub>3</sub>表示單體、寡聚或聚合HALS之另一部分。

# 圖式



- 1: 樣品5
- 2: 樣品6
- 3: 樣品7

圖1