

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： 97118924

※申請日期： 97.05.22

※IPC 分類： C08G 63/78, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

乙醛量降低之高分子量聚酯聚合物

HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYESTER POLYMERS WITH REDUCED ACETALDEHYDE

63/183,
C08L 67/00,
C08J 5/00 (301)

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1人)

姓名：(中文/英文)

瑪莉 泰瑞斯 傑尼根
JERNIGAN, MARY THERESE

國籍：(中文/英文)

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；2007年05月23日；11/805,292

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】

本發明係關於使用鈦催化劑在熔融相中縮聚之高特性黏度聚酯聚合物，其具有較少游離乙醛("AA")且顯示較低乙醛產生率。

【先前技術】

聚對苯二甲酸乙二酯("PET")廣泛用於包裝應用中，尤其用作飲料容器。在此等應用中，重要的在於PET具有相對較高分子量(一般表現為固有黏度(inherent viscosity, "Ih.V.")或特性黏度(intrinsic viscosity, "It.V."))，及低量乙醛(AA)。乙醛具有顯著味道且可在低含量下由人類味蕾偵測到。當將預成型坯吹製為瓶時，不可接受之高AA含量不利地影響該等瓶中所含之飲料味道。

習知PET製造方法以主要對苯二甲酸與乙二醇之酯化或主要對苯二甲酸二甲酯與乙二醇之酯交換來開始。不需催化該酯化。可獨立或組合使用之典型酯交換催化劑包括醇鈦、錫(II)或(IV)酯、鋅、錳或鎂之乙酸鹽或苯甲酸鹽及/或熟習此項技術者所熟知之其他此等催化劑材料。接著在合適催化劑存在下使所得混合物在例如285°C之高溫下在熔融狀態中經受縮聚。已將Sn、Sb、Ge、Ti或其他者之化合物用作縮聚催化劑。

在一般達成在0.5至0.65範圍內之固有黏度的熔融相縮聚之後，將聚酯擠壓、冷卻且切為顆粒，其接著經受結晶過程，其中至少顆粒外部變得結晶。此結晶性為後續固態聚

合中防止燒結及聚結所必需。如 WO 02/18472 A2及美國專利 4,161,571、5,090,134、5,114,570及 5,410,984所討論，結晶及退火在流體化床中在例如 160-220°C之溫度下發生歷時若干小時。

進行固態聚合或"固態化"以增大固態聚合物之特性黏度。在固態聚合操作中，在真空中或藉由惰性氣體(例如氮)流來移除諸如乙醛之揮發物。

固態化具有可達成相對較高固有黏度之優勢。其具有另一優勢：藉由揮發來移除游離乙醛從而實質性降低聚合物之游離乙醛含量。固態化具有高能量使用及長製造時間之值得注意的缺點。最終，固態聚合導致小球產生殼至芯分子量梯度，其在物品成形期間導致固有黏度損失；Ih.V.損失據推測係歸因於熔體中之再平衡。

JP 4879896揭示製造聚酯之方法，其中雙-(β^2 -羥乙基)對苯二甲酸酯或雙-(β^2 -羥乙基)對苯二甲酸酯與至少一種其他雙官能化合物之混合物在鈦化合物催化劑存在下縮聚以產生具有高聚合度之聚酯以使聚酯之至少85%之重複結構單元為對苯二甲酸乙二酯單元，且其中縮聚反應一旦完成即將磷化合物添加至熔融聚酯中。

將需要消除固態化，但此舉將需要較延長之熔融相縮聚，亦即在聚酯熔點以上之溫度下較長時間。在所有其他參數均相等之情況下，當聚合物之It.V.(或分子量)增大時，在熔融相製造中所產生之游離AA之量及在熔融相製造中製得之AA前驅體之數目驚人地增大。另外，當It.V.增

大時，變得較難以自較高黏度熔體中移除游離AA。熔體中分子量增大直到最近通常限於相當低之數值(例如約0.65 dL/g或0.65 dL/g以下，較通常在0.55 dL/g與0.60 dL/g之間或以下之It.V.)，接著在固態中使聚合物之分子量進一步增長。

存在形成游離AA及AA前驅體之若干原因；AA前驅體造成在後續熔融加工中(諸如在瓶預成型坯射出成形期間)固體聚酯顆粒一旦熔融即產生額外AA。造成在熔融相聚合期間形成游離AA及AA前驅體之一個因素為使聚酯聚合物在熔融相中熱降解，其當聚合物之It.V.在高溫下增大時變得較普遍。當固態聚合不用於增大分子量時，可能需要較長熔融相滯留時間以產生稍後成形可接受之預成型坯(其可隨後吹製為具有用於特定應用之所需特性之瓶)所需之分子量。此延長熔融相暴露增大熱降解之程度；因此，僅在熔融相中製造具有後續成形期間可接受之游離AA及/或可接受之AA產生率的PET比其中在固相過程中發生一部分分子增大之習知方案更具挑戰性。連同較短熔融相步驟(其產生較少游離AA及較少AA前驅體)一起，習知方法具有固態化氣體沖走固體聚酯顆粒上或固體聚酯顆粒中所含之大部分游離AA(本文亦描述為"殘餘AA")的附加優勢。

另一促成因素為在熔融相中使用之縮聚催化劑穩定化及/或去活化不充分，其可在熔融加工區中之固體聚酯顆粒熔融期間繼續催化由於熱降解而存在於聚合物中之AA前驅體的轉化，以在形成物品之後續熔融加工期間形成游離

AA。因此，儘管AA前驅體可存在於熔體中，但充分穩定化及/或去活化之縮聚催化劑降低在形成物品之熔融加工期間所產生之游離AA之量(降低AA產生率)。儘管催化劑穩定化及/或去活化確實降低在熔融加工步驟中所產生之游離AA，然而仍產生一些游離AA。據推測可存在前驅體向游離AA轉化之未催化途徑或較低程度之催化活性可保留以將一些AA前驅體物質轉化為游離AA，或發生AA前驅體向游離AA之酸催化或發生先前3種選擇中2者或2者以上之某種組合；然而，本發明不受理論限制。另外，催化劑金屬可去活化之簡易性在各種金屬之間各有不同。舉例而言，基於Ti金屬之催化劑可用例如磷酸酯化合物之磷化合物來去活化。

在等效於美國專利第6,559,271 B2號之EP 1 188 783 A2中討論控制在熔融相製造中所產生之游離AA及AA前驅體之存在的問題。此專利提出可藉由在整個縮聚步驟期間將反應溫度保持於280°C以下，藉由使用低劑量之高度活性鈦催化劑以限制聚合物在熔融相製造中之滯留時間，且藉由使用在熔融相製造中所添加之過量AA淨化劑，從而限制游離AA及AA前驅體之量。為控制自在熔融相製造中製得之AA前驅體產生AA，此專利教示在後期接近縮聚結束時或在縮聚結束之後以磷化合物將催化劑去活化以便允許催化劑促進分子量增大至0.63 dL/g及0.63 dL/g以上之特性黏度(It.V.)。最終，添加之AA淨化劑或結合劑之量必須過量以便不僅結合在熔融相製造中製得之殘餘或游離AA，

但亦結合在後續熔融加工步驟中產生之任何游離AA。

使用乙醛淨化劑之方式的一個問題在於不論何時添加該等淨化劑，其均為昂貴的。添加乙醛淨化劑至熔融相製造之另一問題在於在熔融相製造中存在之游離乙醛耗盡一部分淨化劑，藉此需要添加過量之淨化劑以隨後結合所形成之乙醛。尤其若使用含有胺基之淨化劑類，如低分子量聚醯胺，則當添加於熔融相製造中之乙醛淨化劑之量增大時，成本及淨化劑賦予聚合物之黃色調之程度亦增大。一些乙醛淨化劑之存在亦可在聚酯顆粒中或在成形部件中產生增大濃度之黑斑。另外，淨化劑之有效性可因經受兩個使聚酯得以熔融之熱歷程而削弱，尤其當熱歷程之一者在高真空、高溫及高黏度條件下(如在熔融相縮聚中)進行時更是如此，在該等熱歷程中一些類型之淨化劑之熱穩定性可受損害且可由於淨化劑揮發性而喪失。在具有一些淨化劑之情況下，當熔融熱歷程之數目增大時，淨化劑賦予之黃色之量可增大。因此將需要製造並不含有添加於熔融相中之乙醛淨化劑然而當饋入後續熔融加工區時兼具有低AA產生率及低殘餘乙醛含量之固體高IV聚酯聚合物顆粒。

美國專利5,898,058揭示使用大量習知縮聚催化劑(其中例示及/或主張Sb催化劑與基於Co、Zn、Mg、Mn或Ca之催化劑中之一者之組合)中任一者，其中在後期將催化劑去活化。此專利指出傳統銻縮聚催化劑將開始催化或促使聚合物降解，從而引起形成乙醛及聚合物之發黃。一旦縮

聚反應基本上達至完全，進一步之反應即允許催化劑降解聚合物且形成乙醛及黃色調。該專利揭示製造 It.V. 為約 0.64 dL/g 及 0.62 dL/g 或 0.60 dL/g (其藉由固態聚合增至 0.81 dL/g 之 It.V.) 之聚酯前驅體。該專利指出固態聚合技術適用於將聚酯之 It.V. 增大至此等較高程度。

美國專利 5,656,716 揭示使用高表面積鈦催化劑，接著添加磷酸三苯酯。在無磷酸三苯酯之情況下，獲得高固有黏度但顯然黃色之產物。在具有磷酸三苯酯之情況下，獲得較少著色產物，但其僅具有低固有黏度，因此需要具有其缺點之此等產物之固態化。

將需要能夠製造在無需固態化之情況下具有適用於製造飲食容器之固有黏度，且不存在有機 AA 淨化劑之情況下具有較低乙醛含量且/或不存在有機 AA 淨化劑之情況下具有降低含量之在後續熔融加工期間所產生之乙醛的 PET 及其他聚酯。將另外需要由比銻更具活性之催化劑來在較短反應時間內製造 PET，同時在具有或不具有固態聚合之情況下保持或改良產物之 AA 特性。

【發明內容】

現提供一種簡單穩固方法，其用於在不添加 AA 淨化劑至熔融相中的情況下在熔融相中製造高 IV 聚酯聚合物，同時提供適用作後續熔融加工區之饋料的顆粒以製造具有應用可接受之乙醛含量且較佳含有應用可接受之殘餘乙醛的預成型坯。亦提供製造固體聚酯聚合物之方法，其包含將催化劑去活化劑(較佳為含磷化合物)添加至具有至少 0.69

dL/g之It.V.的聚合物熔體中；且隨後將熔體固化為不含有添加之有機乙醛淨化劑的固體聚酯聚合物顆粒或成形物品。或者可固化本發明之聚酯聚合物且在後續步驟期間可添加催化劑去活化劑，在該後續步驟中使固體聚酯再熔以形成所需物品(例如射出成形瓶預成型坯或擠壓片材)。

因為與類似銻催化PET組合物相比，鈦在催化PET組合物中為高度活性，所以需要較低縮聚溫度及/或較短滯留時間以達成相同It.V.。由於較溫和聚合條件及催化劑去活化，因此與銻催化PET相比，所製造的本發明之鈦催化PET組合物具有低80%之游離AA及低52%之AA產生率。

本發明另外包含脫除(strip)游離AA之方法，其中在130°C至195°C範圍內之溫度下將顯示游離AA含量降低之鈦催化聚酯聚合物顆粒引入容器中以在容器中形成顆粒床，使氣體流經至少一部分該顆粒床，且自容器中取回具有進一步降低量之游離AA的成品顆粒。AA脫除之此方法係針對移除游離AA且並不影響在後續熔融加工為成品物品(諸如射出成形瓶預成型坯或擠壓膜)期間引起產生AA之AA前驅體。然而，使用鈦來催化縮聚接著後期添加催化劑去活化劑產生顯示比以類似加工機時間或速率製得之銻催化PET低約50% AA產生率之PET組合物，藉此最小化在後續熔融加工期間AA前驅體向游離AA之轉化。

亦提供製造固體聚酯聚合物顆粒之方法，其包含：

- a) 在包含鈦物質之縮聚催化劑組合物存在下使熔融聚酯聚合物組合物縮聚；

- b) 將催化劑去活化劑化合物添加至熔融聚酯聚合物組合物中，其較佳為含磷化合物；且
- c) 在達至 0.69 dL/g 或 0.69 dL/g 以上之 It.V. 之後，將熔融聚酯聚合物組合物固化為不含有添加之有機乙醛淨化劑的固體聚酯聚合物顆粒；且
- d) 在未將顆粒 It.V. 增大多於 0.03 dL/g 之情況下將固體顆粒中之殘餘乙醛之量降低至在固態中 10 ppm 或 10 ppm 以下之含量；

其中在步驟 b) 中在以下點之一或多者處將催化劑去活化劑化合物添加至熔融聚酯聚合物組合物中：

- (i) 在用於縮聚熔融聚酯聚合物之最終反應器中、在該最終反應器之間及在用於將熔融聚酯聚合物組合物切割為該等固體顆粒之切割機之前；或
- (ii) 在熔融聚酯聚合物組合物之 It.V. 已達到至少 0.5 dL/g 之後；或
- (iii) 施加於熔融聚酯聚合物熔體之真空(若存在)至少部分釋放；或
- (iv) 在至少 75% 之縮聚時間之後；或
- (v) 一旦固化即獲得之 It.V. 的 ± 0.10 dL/g 之內；或
- (vi) 在使熔體固化之前 30 分鐘內。

亦提供製造物品之方法，其包含：

- (a) 將固體聚酯聚合物顆粒，其具有：
 - (i) 藉由熔融相聚合獲得之至少 0.72 dL/g 之 It.V.、
 - (ii) 至少 20% 或至少 30% 之結晶度、

(iii) 10 ppm或10 ppm以下，或5 ppm或5 ppm以下之殘餘乙醛含量、

(iv) 包含鈦物質之縮聚催化劑組合物之殘餘物，較佳介於3 ppm至35 ppm範圍內之量、

(v) 小於約20 ppm之AA產生率，及

(vii) 不含添加之有機乙醛淨化劑，

引入熔融加工區中且將顆粒熔融以形成熔融聚酯聚合物組合物；且

(b) 自熔融聚合物組合物形成包含片材、股線、纖維或成形部件之物品。

本發明具有在避免將昂貴且有助於形成發色體(color bodies)及/或黑斑之有機乙醛淨化劑添加至熔融相中之同時在熔融相中製造高IV聚合物之優勢。代替藉由添加乙醛淨化劑或將It.V.降低至較低程度來控制熔融相製造中之乙醛形成，在熔融相製造中將聚酯聚合物固體製為具有低乙醛產生率同時在熔融相製造中所形成之游離AA在固體顆粒中降低，而未增大分子量使得It.V.增大多於0.03 dL/g。較佳方法提供具有在無乙醛淨化劑的情況下在熔融相製造中所得之高It.V.的固體顆粒，且其適用作後續熔融加工區之饋料以製造預成型坯或其他物品，且更佳當包裝於貨運容器中時或在其引入後續熔融加工設備中以製造諸如盤子及瓶預成型坯之物品之前，此等具有至少0.69 dL/g之It.V.的固體聚酯聚合物顆粒未經固態聚合。

在另一態樣中，其他可達成之優勢採用穩固及簡單方

法，其允許避免固態聚合之靈活性，以便後期可添加磷化合物以促進穩定化及/或催化劑去活化，而不涉及對熔融相聚合速率之影響，以及允許使用含鈦催化劑，其可製造適於製造具有較少催化劑微粒及因此增大之透明度及降低之結晶速率(自熔體良好亮度(高L*色))及可接受之黃度(低b*色)的物品之聚合物組合物。

【實施方式】

藉由參考以下實施方式可較易於理解本發明。

亦必須注意，除非上下文另有明確規定，否則如用於本說明書及隨附申請專利範圍中之單數形式"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"、一"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"一種"成份或"一種"聚合物之組合物意欲分別包括除經指定者以外之其他成份或其他聚合物。

"包含"或"含有"或"藉由...來獲得"意謂至少指定之化合物、元素、顆粒或方法步驟等必須存在於組合物或物品或方法中，但除非在申請專利範圍中明確排除，否則即使其他化合物、催化劑、物質、顆粒、方法步驟等具有與所指定者相同的功能，亦不排除存在其他此等化合物、物質、顆粒、方法步驟等。

亦應瞭解提及一或多個方法步驟並不排除在組合之所述步驟之前或之後存在額外方法步驟或於彼者明確識別之步驟之間插入方法步驟。另外，方法步驟之註記為用於識別

離散活動或步驟之便利方式，且除非另有規定，否則可以任何次序排列所述方法步驟。

表示範圍包括在該範圍內之所有整數及其分數。表示在方法中，或反應混合物，或熔體或施加於熔體，或聚合物或施加於聚合物之溫度或溫度範圍意謂在所有情況下，若所施加之溫度、熔體或聚合物之實際溫度或兩者均在規定溫度下或在規定範圍內，則均滿足限制。

"僅熔融相製程"或"僅熔融相聚合物"意謂聚酯聚合物，其經縮聚至約0.69 dL/g或0.69 dL/g以上之I.V.，而在將聚合物於貨運容器(卡車、船、Gaylord盒、軌道自動車等)中自聚合物製造商運至將聚合物轉化為物品之顧客之前，或在將聚合物熔融以形成成品之前未使聚合物在固態下經受其It.V.多於0.03 dL/g之增長。

本發明係關於製造固體聚酯聚合物顆粒之方法，其包含：

- a) 在包含鈦物質之縮聚催化劑組合物存在下使熔融聚酯聚合物組合物縮聚；
- b) 將催化劑去活化劑化合物添加至熔融聚酯聚合物組合物中，其例如為含磷化合物；
- c) 在達至0.69 dL/g或0.69 dL/g以上之It.V.之後，將熔融聚酯聚合物組合物固化為不含有添加之乙醛淨化劑的固體聚酯聚合物顆粒；且
- d) 在未將顆粒It.V.增大多於0.03 dL/g之情況下將固體顆粒中之殘餘乙醛之量降低至在固態中10 ppm或10

ppm以下之含量；

其中在步驟b)中在以下點之一或多者處將催化劑去活化劑化合物添加至熔融聚酯聚合物組合物中：

- (i) 在用於縮聚熔融聚酯聚合物之最終反應器中或在該最終反應器之間及在用於將熔融聚酯聚合物組合物切割為該等固體顆粒之切割機之前；或
- (ii) 在熔融聚酯聚合物組合物之It.V.已達到至少0.5 dL/g，或至少0.6 dL/g，或至少0.68 dL/g，或至少0.72 dL/g，或至少0.76 dL/g，或至少0.80 dL/g之後；或
- (iii) 施加於熔融聚酯聚合物熔體之真空(若存在)至少部分釋放；或
- (iv) 在至少75%之縮聚時間，或至少80%、或至少90%或甚至至少95%之縮聚時間之後。縮聚時間為自起始縮聚開始至縮聚終止或當獲得所需It.V.時之時間點的總時間。儘管認識到It.V.之極微小的升高或突降可在最終反應器與切割機之間發生，但為達成量測時間之目的，當聚合物熔體離開最終反應器且真空釋放時，獲得最終It.V.；或
- (v) 一旦固化即獲得之It.V.的 ± 0.1 dL/g之內，或0.05 dL/g之內，或0.03 dL/g之內，或0.015 dL/g之內；或
- (vi) 在將熔體固化之前30分鐘內，或20分鐘內，或10分鐘內，或5分鐘內，或3分鐘內。

本發明之"聚酯聚合物"為任何熱塑性聚酯聚合物。本發

明之聚酯熱塑性聚合物與液晶聚合物及熱固性聚合物可區分之處在於熱塑性聚合物不具有明顯有序結構，而在液(熔融)相中，其可再熔且再成形為成形物品，且液晶聚合物及熱固性聚合物不適於諸如在塑模中包裝或拉伸以製造容器之預定應用。

聚酯聚合理想地為無規聚合物使得聚合物鏈中之單體單元無規排列而非以嵌段方式排列。

聚酯聚合理想地在聚合物鏈中含有對苯二甲酸烷二酯或萘二甲酸烷二酯重複單元。此等重複單元之較特定實例包括對苯二甲酸乙二酯、萘二甲酸乙二酯及對苯二甲酸丙二酯。在一態樣中，聚酯聚合物其包含：

- (i) 二羧酸組份，其包含至少60莫耳%對苯二甲酸、對苯二甲酸衍生物、萘-2,6-二甲酸、萘-2,6-二甲酸衍生物之殘基，或其混合物，及
- (ii) 二醇組份，其包含至少60莫耳%乙二醇或丙烷二醇之殘基，

其以聚酯聚合物中100莫耳%之二羧酸組份殘基及100莫耳%之二醇組份殘基計。

通常藉由使諸如乙二醇之二醇與呈游離酸之二羧酸或其C₁-C₄二烷基酯反應以產生酯單體及/或寡聚物，接著使其縮聚以產生聚酯，從而製得諸如聚對苯二甲酸乙二酯之聚酯。在該製程期間，可使一種以上含有二羧酸基團之化合物或其衍生物反應。所有進入該製程、成為該聚酯產物之部分的含有二羧酸基團之化合物或其衍生物均包含"二羧

酸組份”。在產物中所有含有二羧酸基團之化合物或其衍生物之莫耳%合計達100。在該聚酯產物中含有二羧酸基團之化合物或其衍生物之“殘基”係指在該(該等)化合物與含有二醇基團之化合物縮合且進一步縮聚以形成變化長度之聚酯聚合物鏈之後保留於該聚酯產物中之該(該等)化合物之部分。

一種以上含有二醇基團之化合物或其衍生物可成為聚酯聚合物產物之部分。所有進入該製程、成為該(該等)聚酯產物之部分的含有羥基之化合物或其衍生物均包含二醇組份。成為該(該等)聚酯產物之部分的所有含有二醇基團之化合物或其衍生物的莫耳%合計達100。成為該聚酯產物之部分的二醇官能化合物或其衍生物之“殘基”係指在該(該等)化合物與含有二羧酸基團之化合物或其衍生物縮合且進一步縮聚以形成變化長度之聚酯聚合物鏈之後保留於該聚酯產物中之該(該等)化合物之部分。

產物中二醇殘基及二羧酸殘基之莫耳%可藉由質子NMR測定。用於質子NMR之合適溶劑系統為70體積%氘化氯仿及30體積%氘化三氟乙酸。

在一態樣中，聚酯聚合物包含：

- (a) 二羧酸組份，其包含(例如)至少80莫耳%，至少90莫耳%，或至少92莫耳%，或至少96莫耳%之對苯二甲酸、對苯二甲酸衍生物、萘-2,6-二甲酸、萘-2,6-二甲酸衍生物之殘基或其混合物，及
- (b) 二醇組份，其包含(例如)至少80莫耳%、至少90莫

耳%，或至少92莫耳%，或至少96莫耳%之乙二醇殘基，

其以聚酯聚合物中100莫耳%之二羧酸組份殘基及100莫耳%之二醇組份殘基計。

因為需要時可利用大量過量二醇組份(例如，相對於所用100莫耳%之二羧酸組份大約至多200莫耳%)，所以在製備聚酯聚合物期間，二羧酸組份與二醇組份之反應並不侷限於所指定之莫耳百分比。然而，由該反應製得之聚酯聚合物可含有指定量之芳族二羧酸殘基及二醇殘基。

對苯二甲酸及萘二羧酸之衍生物可包括(例如)對苯二甲酸 C_1 - C_4 二烷酯及萘二甲酸 C_1 - C_4 二烷酯，諸如對苯二甲酸二甲酯及萘二甲酸二甲酯。

藉由添加共聚單體至熔融相聚合製程中，可改質本發明之聚酯聚合物。以聚合物中100莫耳%之其各別組份，羧酸或羥基計，共聚單體可以(例如)至多約40莫耳%，或至多約20莫耳%，或至多約10莫耳%，或至多約8莫耳%，或至多約5莫耳%，或至少2莫耳%，或至少4莫耳%，或至少5莫耳%，或至少7莫耳%，或至少8莫耳%，或至少10莫耳%，或至少15莫耳%之量存在。所添加或存在於聚酯聚合物中之共聚單體之量係以排除由併有在熔融相聚合製程中所形成之副產物引起之改質而添加至聚酯聚合物中之共聚單體之量計。

除對苯二甲酸、對苯二甲酸衍生物、萘-2,6-二甲酸、萘-2,6-二甲酸衍生物或其混合物之二羧酸組份之外，本發

明之聚酯的二羧酸組份可包括一或多種額外改質劑羧酸化合物或共聚單體。此等額外改質劑羧酸化合物包括單羧酸化合物、二羧酸化合物及具有較高數目之羧酸基之化合物。實例包括較佳具有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個碳原子之環脂族二羧酸。改質劑二羧酸之較特定實例包括以下各物中一或多者：鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、環己烷-1,4-二甲酸、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，且間苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸及環己烷-1,4-二甲酸為最佳。應瞭解術語"二羧酸"中包括使用此等二羧酸之相應酸酐、酯及酸氯化物。三羧酸化合物分枝劑及具有較高數目羧酸基之化合物連同單羧酸鏈終止劑一起亦有可能將聚酯改質。

除二醇組份包含乙二醇外，本發明聚酯之二醇組份可包括額外改質劑單醇、二醇或具有較高數目羥基之化合物作為共聚單體。改質劑羥基化合物之實例包括較佳具有6至20個碳原子之環脂族二醇及/或較佳具有3至20個碳原子之脂族二醇。此等二醇之較特定實例包括以下各物中一或多者：二甘醇；三乙二醇；1,4-環己烷二甲醇；丙烷-1,3-二醇；丁烷-1,4-二醇；戊烷-1,5-二醇；己烷-1,6-二醇；3-甲基戊二醇-(2,4)；2-甲基戊二醇-(1,4)；2,2,4-三甲基戊烷-二醇-(1,3)；2,5-乙基己二醇-(1,3)；2,2-二乙基丙烷-二醇-(1,3)；己二醇-(1,3)；1,4-二-(羥乙氧基)-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-羥乙氧基苯基)-丙烷；及2,2-雙(4-羥丙氧基苯基)-丙烷。

在另一態樣中，聚酯聚合物可含有諸如間苯二甲酸、萘二甲酸、1,4-環己烷二甲醇及二甘醇之共聚單體。

本發明之聚酯聚合物可與一或多種其他諸如聚碳酸酯(PC)及聚醯胺之熱塑性聚合物摻合以形成聚酯摻合物。在一態樣中，聚酯摻合物包含大部分本發明聚酯聚合物，以所有熱塑性聚合物(排除填充劑、無機化合物或顆粒、纖維、抗衝擊改質劑或其他可形成不連續相之聚合物)之重量計，例如呈至少80重量%，或至少95重量%，或100重量%之量。在另一態樣中，聚酯摻合物並不含有任何填充劑、纖維或抗衝擊改質劑或其他形成不連續相之聚合物。

在另一態樣中，本發明之聚酯聚合物可與消費後回收之聚酯聚合物(PCR)摻合，以摻合物中所有聚酯之總重量計，該消費後回收之聚酯聚合物例如呈(例如)小於約60重量%，或小於40重量%，或小於20重量%，或小於10重量%，或小於5重量%之量，或不存在PCR。在另一態樣中，摻合物含有例如以摻合物之總重量計以大於零且至多60重量%，或至多40重量%，或至多20重量%，或至多10重量%之量存在之PCR。

用於製備本發明之聚酯聚合物的聚酯熔融相製造方法包括視情況在酯化催化劑存在下，在酯化區內使二羧酸與二醇直接縮合，接著在包含鈦物質之縮聚催化劑組合物存在

下，在預聚物及後處理區(finishing zone)中進行縮聚；或通常在酯基轉移催化劑存在下，在酯交換區內進行酯交換，接著在包含鈦物質之縮聚催化劑組合物存在下，進行預聚合及後處理。

以分批、半分批或連續模式進行熔融相反應。本發明之方法較佳為連續的。在本發明之方法中，在熔融相反應中製造聚酯聚合物，其包含在鈦化合物存在下形成聚酯聚合物熔體。

將聚酯前驅體反應物饋入酯化反應容器中，其中進行熔融相製程之第一階段。藉由直接酯化或藉由亦稱為酯基轉移之酯交換反應來進行酯化製程。在熔融相製程之第二階段中，使在酯化期間形成之寡聚物混合物縮聚以形成聚酯聚合物之熔體。在熔融相製程中熔體之分子量繼續增大至所需It.V。

為進一步說明，將一或多種二羧酸(較佳為芳族二羧酸)或其酯形成衍生物之混合物與一或多種二醇連續饋入在約200°C與300°C之間的溫度下且在約1 psig多至約70 psig之間的壓力下操作之酯化反應器中。反應物之滯留時間通常介於約一小時與五小時之間的範圍內。通常在高壓及約240°C至約285°C之溫度下使二羧酸與二醇直接酯化。

繼續酯化反應直至達成(例如)至少70%之酸或酯基轉化率，但更通常直至達成至少85%之酸或酯基轉化率，從而製造所需寡聚混合物(或另外亦稱為"BHET單體")。製造寡聚混合物之反應通常在直接酯化方法中未經催化且在酯交

換方法中經催化。視情況可將含鈦催化劑連同原料一起添加於酯化區中，然而，視所用鈦催化劑之類型而定，催化劑對縮聚之活性可較小。可另外在對苯二甲酸二烷酯與二醇之間之酯交換反應中使用之典型酯交換催化劑可為(例如)醇鈦、錫(II)或(IV)酯、諸如乙酸鋅之鋅化合物或諸如乙酸錳或苯甲酸錳之錳化合物及/或其他此等催化劑化合物，其各自單獨或彼此組合使用。熟習此項技術者所熟知之任何其他催化劑材料均適用。在一態樣中，酯交換反應在鈦化合物存在下進行。

在酯化區(其包括直接酯化及酯交換過程)中形成之所得寡聚混合物包括對苯二甲酸雙(2-羥乙基)酯(亦稱為"BHET單體")、低分子量寡聚物、DEG，及在酯化區中未移除之痕量縮合副產物(例如水或甲醇)，連同來自原料及/或可能由催化副反應形成之其他痕量雜質，及其他視情況添加之諸如色劑及穩定劑之化合物。BHET單體及寡聚物質之相對量將視該方法為直接酯化方法(在該情況下寡聚物質之量為相當大且甚至呈現為主要物質)，或酯交換方法(在該情況下BHET單體之相對量比寡聚物質佔優勢)而變化。當酯化反應進行時移除縮合副產物以向所需產物推動平衡。酯化區通常在一系列一或多個反應器中連續產生BHET單體及寡聚物物質(若存在)。或者可在一或多個分批反應器中製造寡聚混合物中之BHET單體及寡聚物物質。然而，應瞭解在製造PEN之方法中，反應混合物將含有單體物質雙(2-羥基乙基)-2,6-萘二甲酸酯及其相應寡聚物。在此階

段，It.V.通常不可量測或小於0.1。熔融寡聚混合物之平均聚合度通常小於15且經常小於7.0。

一旦將寡聚混合物製至所需之酸或酯基轉化百分率，即將其自酯化區或反應器輸送至縮聚區。縮聚反應的開始一般以高於酯化區中操作溫度之實際操作溫度，或與酯化區相比壓力顯著降低，或兩者為特徵。在一些情況下，縮聚反應之特徵在於與酯化區中實際操作溫度及壓力相比較高之實際操作溫度及較低(通常為低氣壓)之壓力。典型縮聚反應係在介於約260°C與300°C範圍內之溫度下且在約350 mm Hg至0.2 mm Hg之間的低大氣壓下發生。反應物之滯留時間通常介於約2小時至6小時之間的範圍內。在縮聚反應中，藉由寡聚酯物質之縮合且在分子量增大之過程中形成大量乙二醇。

儘管在縮聚區內不必劃分諸區，但縮聚區通常包含預聚物區及後處理區。起始縮聚反應，且其在預聚合區之熔融相中繼續，且在後處理區之熔融相中進行後處理，此後使熔體固化以形成一般呈晶片、小球或任何其他形狀之形式的聚酯聚合物熔融相產物。

各區可包含一系列一或多個以不同條件操作之不同反應容器，或該等區可組合成一個使用一或多個在單一反應器中以不同條件操作之子階段的反應容器。亦即，預聚物階段可涉及使用一或多個連續操作之反應器、一或多個分批反應器，或甚至一或多個在單一反應容器中進行之反應步驟或子階段。熔體在後處理區中之滯留時間相對於熔體在

預聚合區中之滯留時間係不受限制。舉例而言，在一些反應器設計中，預聚合區就反應時間而言佔縮聚之前一半，而後處理區佔縮聚之後一半。其他反應器設計可將後處理區與預聚合區之間的滯留時間調節為約1.5:1比率或更高。在許多設計中，預聚合區與後處理區之間的常見差異在於後處理區經常在比預聚合區中操作條件更高之溫度及/或更低之壓力下操作。一般而言，預聚合區及後處理區之每一者包含一個或一系列一個以上反應容器，且預聚合及後處理反應器係作為製造聚酯聚合物之連續過程的部分而串聯定序。

在工業中亦稱為低聚合器之預聚合區中，在含鈦催化劑存在下，使寡聚混合物中之低分子量BHET單體及寡聚物經由縮聚來聚合以形成聚對苯二甲酸乙二酯聚酯(或PEN聚酯)。可將包含Ti物質之催化劑組合物諸如直接在起始縮聚反應之前、在縮聚反應期間添加於酯化或縮聚區中，或在起始酯化或酯交換之前或在酯化或酯交換反應期間或完成之後即添加至酯化區中。若將含鈦催化劑添加至酯化區中，則其通常與二醇摻合，且饋入酯化反應器及/或含有饋入第一酯化反應器中之對苯二甲酸及二醇之糊劑的糊劑槽中。在典型基於DMT之方法中，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諸如磷化合物之其他成份的點不同於典型直接酯化方法。

在具有一些鈦物質之情況下，對縮聚之催化活性高於當在酯化之後添加鈦化合物時。在一態樣中，可在酯化之後

及在起始縮聚之前或之時或在縮聚期間添加鈦化合物。在另一態樣中，可在酯化與縮聚之間或在縮聚早期添加鈦化合物，諸如添加至預聚合步驟(縮聚之第一階段)以催化在單體之間及在低分子量寡聚物之間及彼此之間的反應以增大分子量且分裂作為副產物之二醇。若鈦化合物在酯化期間存在之後催化活性將較小，則當酸端基之轉化百分率為至少75%時，更佳當酸端基之轉化百分率為至少85%時，且最佳當自酯化之酸端基轉化百分率為至少93%時，較佳將該鈦化合物添加至直接酯化製程中。

在另一態樣中，一旦酯化完成或在酯化完成之後，將鈦化合物添加至寡聚物混合物中，或添加至聚酯熔體中，例如不遲於當熔體 It.V. 達至約 0.3 dL/g 時，或不遲於當熔體 It.V. 達至約 0.2 dL/g 時，或不遲於當熔體 It.V. 達至約 0.1 dL/g 時，或添加至正離開酯化區之寡聚物混合物中，或在縮聚開始之前或在縮聚開始時。

亦可將其他化合物，諸如鈷化合物及著色劑添加於預聚合區中。然而，可在後處理區(而非預聚合區及酯化區)中添加此等化合物，或除預聚合區及酯化區之外亦可在後處理區中添加此等化合物。

鈦催化劑在不存在磷化合物之情況下較佳顯示與使用習知量之三乙酸銻或三氧化銻且在相同溫度下所達成之彼者至少相同之縮聚速率，且更佳在不存在磷化合物之情況下顯示顯著較大之縮聚速率，例如部分以相對於聚合物重量之催化元素重量計，比三乙酸銻或三氧化銻高10至50倍之

速率。在相似條件下在短於銻催化縮聚之時間內，同時亦使用少得多之催化劑，可製得具有合適固有黏度之聚酯。或者，不存在磷化合物之情況下鈦催化劑在低溫下較佳顯示與使用習知量之三乙酸銻或三氧化銻且在較高溫度下所達成之彼者至少相同之縮聚速率。在溫和條件下在與較苛刻條件下銻催化縮聚類似之時間內，同時亦使用少得多之催化劑，可製得具有合適固有黏度之聚酯。

一般而言，鈦催化劑包括鈦(IV)化合物，諸如醇鹽、羥乙酸鹽、乙酸鹽、草酸鹽等。醇鹽及混合之羥乙酸鹽醇鹽為尤其合適。醇鈦例如包括鈦酸乙醯酯三異丙酯(acetyl triisopropyl titanate)、鈦酸四異丙酯及鈦酸四異丁酯。尤其合適之鈦催化物質包括鈦酸乙醯酯三異丙酯及鈦酸四異丙酯，其亦稱為異丙醇鈦(IV)。許多此等催化劑為市售(例如，以Tyzor®鈦酸鹽之商標來自DuPont)。充當非均質催化劑之固體鈦化合物亦適合，其包括在美國專利第5,656,716號中所揭示之彼等者，該專利係以引用的方式併入本文中。例如藉由與二醇組份錯合及/或反應，鈦氧化物及水合氧化物可在聚合過程期間變得溶解。若催化劑保持不可溶(至少部分)，則催化活性將為一關注問題，因為其將變混濁(缺乏透明度)。可溶催化劑為較佳，更佳為在反應開始時為可溶之彼等催化劑。可以任何便利方式將鈦催化劑引入反應中。可使用催化劑於醇中之溶液或催化劑於乙二醇中之漿料，例如，如可為催化劑於寡聚物混合物中之溶液或漿料。催化劑亦可單獨添加，且藉由攪拌(亦

即，藉由機械混合或藉由使用靜態式混合器)來分配。

在包含鈦物質之縮聚催化劑組合物存在下使熔融聚酯聚合物縮聚。當提及"鈦"或任何其他無機催化劑時，鈦或其他無機催化劑原子係以任何氧化態存在。當提及"元素鈦"或任何其他呈其元素狀態之無機催化劑時，氧化態為零。

X射線螢光(XRF)為用以報導本發明之聚合物中催化劑含量之分析技術。根據慣例，將XRF技術稱為"元素分析"。實際上，XRF測試不受含無機物之物質之氧化態的影響；因此，其不能區分不同之氧化態。使用術語"Ti原子"並不暗示任何特定氧化態。聚酯中所量測之鈦含量以聚酯聚合物之重量計以ppm為單位之Ti原子之量來報導，而非以所添加之鈦化合物的含量來報導。在一態樣中，以聚酯聚合物之重量計，所添加之鈦催化劑之量可例如為至少2 ppm，或至少4 ppm，或至少6 ppm。在另一態樣中，以聚酯聚合物之重量計，鈦之量例如為小於約50 ppm，或小於30 ppm，或小於20 ppm，或15 ppm或以下，或13 ppm或以下，或10 ppm或以下。在又一態樣中，以聚酯聚合物之重量計，Ti之量例如為至少約3 ppm，或至少4 ppm，或至少5 ppm，或至少6 ppm，或至少7 ppm。在又一態樣中，在各情況下均以聚酯之重量計，鈦之範圍可為(例如)約3 ppm至小於約20 ppm，或約4 ppm至小於15 ppm，或約5 ppm至小於10 ppm。

使用基於鈦之催化劑的有利之處在於由經鈦催化之聚合物製造之成品物品通常比藉由基於銻之催化劑所催化之聚

合物更亮(較高L*色)，因為銻催化劑還原至銻金屬，從而給予聚合物灰色調。另外，藉由根據本發明之鈦催化劑促進之熔融相縮聚反應能夠當不存在賦予黃色調之AA淨化劑來製造時製得具有+5以下之可接受b*的基礎聚合物。在無AA淨化劑所造成之額外黃色調的情況下，可將色劑或著色劑併入鈦催化之基礎樹脂中以獲得例如不大於3.0之b*值，同時保持例如至少70，或至少73，或至少76，或至少80之L*亮度。

在一態樣中，藉由本發明之方法所得之結晶聚酯聚合物具有(例如)至少約70，或至少73，或至少76，或至少79之L*。

可視情況與鈦物質一起存在之其他催化劑可為含有銻、鋅、鈷、錳、錫、鍍及其他已知金屬之催化劑。然而在一態樣中，縮聚催化劑組合物基本上由鈦物質組成，意謂在所用反應條件下，相對於不存在任何除Ti外之金屬在相同反應條件下製得之組合物，與鈦組合之其他金屬物質之量不應將固體聚酯聚合物顆粒之b*增大(例如)多於約0.5 CIELAB單位且/或將固體聚酯聚合物顆粒之L*降低多於(例如)約1 CIELAB單位。在一態樣中，累積量之除Ti外之催化劑金屬未以(例如)多於約50 ppm，或多於30 ppm，或多於15 ppm，或多於10 ppm，或多於5 ppm之量添加至熔融相聚合製程中。本發明方法之優勢之一在於，在無需採用一種以上催化劑之情況下，以可接受之比率藉由直接酯化來製造聚酯聚合物之簡便性。因此，在另一態樣中，縮

聚在僅由鈦物質組成之縮聚催化劑組合物的存在下進行，意謂並無諸如銻、鎳、鎳、鋅、錳或鎂之其他金屬催化劑化合物添加至熔融相製造製程中以有效地催化熔體中之縮聚反應。在另一態樣中，未添加其他金屬化合物，包括鈷。然而，應認識到一或多種諸如鈷或錳之金屬將極可能以低含量存在於熔體中，因為其為由金屬催化液相氧化法所製得之對苯二甲酸組合物的雜質，但在一態樣中，未將此等金屬添加至熔融相製造製程中。

在一態樣中，未將鎳催化劑添加至聚合物熔體中，或縮聚反應在不存在所添加之作為催化劑之鎳源的情況下發生，或聚酯聚合物、顆粒、預成型坯或瓶並不含有鎳原子源。

預聚物縮聚階段一般採用一系列一或多個容器且在約230°C與305°C之間的溫度下操作歷時約五分鐘至四小時之間的時段。在此階段期間，單體及寡聚物之It.V.一般增大至約不多於0.45 dL/g。一般使用施加之介於約4托至200托範圍內之真空自預聚物熔體移除二醇副產物，從而推動熔體縮聚。就此而言，有時攪拌聚合物熔體以促進二醇自聚合物熔體中逸出。當將聚合物熔體饋入連續容器中時，聚合物熔體之分子量及因此與特性黏度相關之熔體黏度增加。一般降低各容器之壓力以允許在各連續容器中或在容器內各連續區中具有較大聚合度。為便於移除乙二醇、水、醇、醛及其他反應產物，反應器通常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不期望

之反應或產物特徵的任何氣體。合適氣體包括(但不限於)氫、氦及氮。

一旦在預聚合區中獲得所需It.V.，一般而言例如不大於約0.45 dL/g，或不大於約0.3 dL/g，或不大於約0.2 dL/g，即將預聚物自預聚物區饋至後處理區，其中在一或多個後處理容器中繼續縮聚之第二階段，在後處理容器中一般(但不必要)向上勻變至高於預聚合區中所存在之溫度，至例如在約250°C至約310°C，或約270°C至約300°C範圍內之值，直至熔體It.V.增至(例如)至少約0.68 dL/g，或至少0.70 dL/g，或至少0.72 dL/g，或至少0.75 dL/g及至多約1.2 dL/g之It.V.。

在一態樣中，施加於聚合物熔體之溫度或在縮聚區之至少一部分中聚合物熔體之溫度(例如)大於280°C且至多約290°C。在另一態樣中，與習知實務相反，後處理區中之溫度低於約280°C以避免AA前驅體形成速率之迅速增大。在工業中一般稱為"高聚合器"、"加工機"或"縮聚器"之最終容器亦通常在低於預聚合區所用之壓力下操作以進一步驅除二醇及/或其他副產物且增大聚合物熔體之分子量。後處理區中之壓力可在(例如)約0.2 mm Hg至約20 mm Hg，或約0.2 mm Hg至約10 mm Hg，或約0.2 mm Hg至約2 mm Hg之範圍內。儘管後處理區通常涉及與預聚物區相同之基礎化學，但分子尺寸及因此黏度不同之事實意謂反應條件亦不同。然而，類似於預聚物反應器，後處理容器之每一者係在真空或惰性氣體下操作，且各自通常(但不必

要)經機械攪拌以便於移除二醇及/或其他副產物。

在方法之步驟b)中，將催化劑去活化劑添加至聚合物熔體中。在一態樣中，在添加Ti催化劑完成之後添加催化劑去活化劑。催化劑去活化劑意謂對至少部分使Ti催化活性去活化有效之化合物。當以特定含量添加化合物時，相對於無添加劑之情況，一旦顆粒熔融後AA產生之速率或預成型坯中之AA含量降低，且/或僅用於測試在特定含量下之化合物的功能，a)當在實際操作條件下時固態化之速率相對於無去活化劑("無添加劑之情況")之相同聚合物降低，或b)當較早添加時，在實際操作條件下熔融相縮聚至恆定It.V.目標之速率降低，亦即花費更多時間來達至It.V.目標，或相對於無添加劑之情況，聚合物之It.V.在恆定時間下降低，則化合物對使鈦催化劑至少部分去活化有效。

在另一態樣中，催化劑去活化劑亦相對於無添加劑之情況降低一旦顆粒熔融後AA產生之速率(亦即，相對於無添加劑之情況，降低AA產生對諸如預成型坯之成形物品中之游離AA含量的貢獻)。在另一態樣中，相對於無添加劑之情況，催化劑去活化劑降低一旦顆粒熔融後AA產生之速率，該等顆粒具有自熔融相聚合獲得之至少0.68 dL/g之It.V.。

在一態樣中，在製造期間之後期將催化劑去活化劑添加至聚合物熔體以在後續熔融加工步驟期間限制鈦活性，且否則其將催化存在於聚合物中之乙醛前驅體轉化為游離乙醛。留下未經處理之聚合物在擠壓或射出成形期間將具有

高乙醛產生率，且將在由該聚合物製得之預成型坯及瓶中產生不可接受之量的游離乙醛。催化劑去活化劑亦可有助於在接近熔融相縮聚結束時及在將固體聚酯顆粒熔融，例如熔融加工為物品期間使聚合物熔體熱穩定，在無催化劑去活化劑之情況下，將發生更多反應以分解在高黏性熔體中之聚合物鏈，其為形成更多AA前驅體及最終更多游離AA之途徑。除了降低AA前驅體及游離AA之形成速率外，催化劑去活化劑可改良聚合物之水解穩定性。當縮聚催化劑系統至少部分去活化時，至少部分由縮聚催化劑系統催化之任何副反應可較為不成問題。將催化劑去活化劑添加至熔體中比將固態催化劑去活化更有效。另外，固態金屬去活化技術，諸如熱水處理(60-130°C)歷時延長之時間段(30分鐘或30分鐘以上)並不提供熔融相中催化劑去活化的經濟優勢。

在酯交換反應中，可在酯交換反應結束時及在縮聚之前添加足以使酯交換催化劑去活化而未顯著削弱在使酯交換催化劑去活化後所添加之含鈦催化劑之催化活性的莫耳量之催化劑去活化劑。然而，若酯交換催化劑並不過度削弱所得聚酯聚合物熔融相產物之顏色或熱穩定性或其他所需特性，則不必在添加含鈦催化劑之前使酯交換催化劑去活化。

催化劑去活化劑例如為含磷化合物。磷化合物含有一或多個磷原子且包括(例如)磷酸三酯及酸性磷化合物或其酯衍生物。酸性磷化合物係定義為具有至少一個含氧酸基

團，亦即，至少一個磷原子與一個氧雙鍵結且與至少一個羥基或OH基團單鍵結。

磷化合物之特定實例包括磷酸、焦磷酸、亞磷酸、多磷酸、羧基磷酸、烷基磷酸、磷酸衍生物，及其酸性鹽及酸性酯及衍生物之每一者，包括諸如磷酸單酯及磷酸二酯之酸性磷酸酯，及非酸性磷酸酯(例如磷酸三酯)，諸如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三丁氧基乙基酯、磷酸參(2-乙基己基)酯、寡聚磷酸三酯、磷酸三辛基酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、(參)乙二醇磷酸酯、膦醯乙酸三乙酯、甲基膦酸二甲酯、亞甲基二膦酸四異丙酯、磷酸與乙二醇、二甘醇或2-乙基己醇之單酯、二酯及三酯或每一者之混合物。其他實例包括二硬脂醯基異戊四醇二亞磷酸酯、磷酸一氫酯及磷酸二氫酯化合物、亞磷酸酯化合物、某些較佳可溶於聚合物熔體中之無機磷化合物、聚磷酸(伸乙基)氫酯(poly(ethylene)hydrogen phosphate)及磷酸矽烷酯。顆粒溶液或成形部件之濁度為添加劑於聚合物熔體中之溶解度不足或受限溶解度的一個指示。可溶添加劑較可能使催化劑系統去活化/穩定化。

因為用於本發明中之催化劑系統可易於至少部分去活化，所以先前所發現對銻催化系統具有較小有效性之磷化合物(諸如酸性磷化合物之全酯，如磷酸三酯)現可用於本發明之聚合物熔體及方法中。另外，所發現之與銻催化系統一起引起濁度增大之磷化合物(諸如亞磷酸)可用作本發明之催化劑系統的去活化劑，而不起作用因金屬還原而降

低亮度且增大濁度，在銻催化系統之情況下，金屬還原賦予聚酯以灰色或黑色。與習知銻催化劑不同，本發明之鈦催化劑未被某些磷化合物還原至其元素形式，亦即至零氧化態，且因此不易於發生L*降級(亦即變灰)。因此，使用本發明之鈦催化聚酯製造之預成型坯及瓶比由銻催化聚酯聚合物製造之預成型坯及瓶更亮且更透明。

在習知銻催化劑系統中，若銻金屬及磷酸銻顆粒足夠大，則其可將光散射且引起微粒混濁。較小顆粒之銻金屬及磷酸銻可為結晶成核且引起結晶混濁。另外，當由於PET及/或添加劑之不完全乾燥因而存在水時，可導致易潮濁度。與以約250 ppm使用之習知銻催化劑不同，本發明之鈦催化劑係以低得多之含量使用且在PET中產生極低濃度之催化劑顆粒或殘餘物；因此，鈦催化PET結晶比習知銻催化PET慢得多。自熔體較慢結晶意謂在射出成形加工之擠壓機部分中需要較少熱以使透明預成形坯成形；因此，冷卻時間較短且因此，射出成形循環時間減少，亦即每單位時間可製得更多透明瓶預成形坯。當使厚部件成形時，尤其需要自熔體較慢結晶。

添加催化劑去活化劑並未與添加鈦化合物同時進行，亦非在縮聚開始時添加催化劑去活化劑，因為其將抑制金屬催化劑之催化活性及由此縮聚之速率。然而應注意，並非所有類型或形式之磷化合物均為去活化劑，且若其並非去活化劑，則若需要，其可連同催化劑一起或在縮聚開始時添加。

若在聚合過程中過早添加催化劑去活化劑(如由聚合物之It.V.所定義)，則在合理加工時間內可更難或不可能達至高目標It.V.。因此，如前所述，在縮聚中之後期階段，較佳在加工機出口附近或恰在粒化或自熔體固化之其他方法之前併入添加劑以降低所形成之固體中之游離AA含量。

因為本發明之益處之一在於可使催化劑系統去活化之簡易性，所以應注意不應過早添加催化劑去活化劑，因為此將減緩縮聚速率。應僅在大體上完成縮聚時及其後即完成添加最終量之所需催化劑去活化劑，且較佳在熔融相製造方法中，應直至大體上完成縮聚時或其後才將最終量之所需催化劑去活化劑添加至聚合物熔體中。

在熔融相聚合中添加催化劑去活化劑之態樣中，最終量之催化劑去活化劑意謂在離開熔融相製造製程或以小球形式出現之聚酯聚合物中所需之最終量之催化劑去活化劑。若需要，則可在熔融相製造製程早期可添加部分量之催化劑去活化劑，諸如在起始縮聚時或在最後酯化反應器或酯化區之後，其限制條件為在縮聚過程之後期或其後但在固化之前添加一部分代表最終量之催化劑去活化劑，如下文進一步解釋。為使縮聚及/或製造速率最大化，大多數，或較佳大部分，或最佳全部催化劑去活化劑在後期經添加至熔融相製造製程中。

在另一將催化劑去活化劑添加至熔融相聚合製程之態樣中，在縮聚之過程的後期及在固化之前將催化劑去活化劑添加至聚酯熔體中。在縮聚反應過程之後期當以下條件中

一或多者滿足時或其後及在聚酯熔體固化之前將催化劑去活化劑添加至聚酯熔體中：

- (i) 在用於縮聚熔融聚酯聚合物之最終反應器中或在該最終反應器之間及在用於將熔融聚酯聚合物組合物切割為該等固體顆粒之切割機之前；或
- (ii) 在熔融聚酯聚合物組合物之 It.V. 已達到至少 0.5 dL/g，或至少 0.6 dL/g，或至少 0.68 dL/g，或至少 0.72 dL/g，或至少 0.76 dL/g，或至少 0.80 dL/g 之後；或
- (iii) 施加於熔融聚酯聚合物熔體之真空(若存在)至少部分釋放；或
- (iv) 在至少 75% 之縮聚時間，或至少 80%、或至少 90% 或甚至至少 95% 之縮聚時間之後。縮聚時間為自起始縮聚開始至縮聚終止或當獲得所需 It.V. 時之時間點的總時間。儘管認識到 It.V. 之極微小的升高或突降可在最終反應器與切割機之間發生，但為達成量測時間之目的，當聚合物熔體離開最終反應器且真空釋放時，獲得最終 It.V.；或
- (v) 一旦固化即獲得之 It.V. 的 ± 0.1 dL/g 之內，或 0.05 dL/g 之內，或 0.03 dL/g 之內，或 0.015 dL/g 之內；或
- (vi) 在將熔體固化之前約 30 分鐘內，或 20 分鐘內，或 10 分鐘內，或 5 分鐘內，或 3 分鐘內。

在一態樣中，在聚酯熔體獲得至少 0.50 dL/g，或至少 0.55 dL/g，或至少 0.60 dL/g，或至少 0.65 dL/g，或至少

0.68 dL/g，或至少 0.70 dL/g，或至少 0.72 dL/g，或至少 0.76 dL/g，或至少 0.78 dL/g，或至少 0.80 dL/g 之 It.V. 後，將去活化劑添加至聚酯熔體中，且最佳不論何時添加去活化劑，離開熔融相製造之所得聚合物具有至少 0.68 dL/g，或至少 0.72 dL/g 或至少 0.76 dL/g 之 It.V.。

在另一態樣中，在自經受縮聚反應之聚酯熔體部分釋放真空期間或之後，或在使縮聚區或反應器中之壓力自至多 10 mm Hg 或 10 mm Hg 以下之較低水準，或較佳至多 3 mm Hg 或 3 mm Hg 以下之較低水準達到 300 mm Hg 或 300 mm Hg 以上，或 450 mm Hg 或 450 mm Hg 以上，或 600 mm Hg 或 600 mm Hg 以上之水準，或達到大氣壓或大氣壓以上之後，且較佳在聚酯熔體固化之前，將去活化劑添加至聚酯熔體中。

在另一態樣中，在用於縮聚熔融聚酯聚合物之最終反應器中或在該最終反應器之間及在用於將熔融聚酯聚合物組合物切割為該等固體顆粒之切割機之前添加去活化劑。舉例而言，將去活化劑添加至距反應器出口距離之 50% 內（其中在反應器入口與出口之間的距離為 100%），或該距離之 25% 內，或該距離之 10% 內之位置，或在鄰近反應器出口之位置處，或添加至將最後縮聚反應器與提供原動力以推動熔體穿過模板以切割之齒輪泵或擠壓機直接或間接連接之管（其中該管經引導回至最後縮聚反應器之出口或底部，或該出口或底部之鄰近處），或添加至鄰近其出口之最後縮聚反應器之管入口。鄰近於最後縮聚反應器之出口

意謂添加位置係在該反應器之最後25%或更少之內，或在該反應器之最後15%或更少之內，或較佳在該反應器之最後10%或更少之內。百分比可以最後縮聚反應器之長度或高度或體積計。百分比較佳以長度或高度計。長度、高度或體積之最後百分比係自最後縮聚反應器之出口開始量測。除非亦主張此等標準之一，否則若滿足藉由高度、長度或體積中任一者之量測，則將添加點視為在所主張之百分比內。

在又一態樣中，在平均縮聚時間之至少約75%，或至少80%，或至少90%，或至少95%，或至少98%，或至多約100%之後，將去活化劑添加至聚酯熔體中。平均縮聚時間為在給定部分之熔體進入縮聚區之起始處時至該給定部分之熔體達至自最後縮聚反應器之聚酯熔體的出口處時之間所消逝之平均時間的度量。縮聚區中之平均縮聚時間或平均滯留時間可藉由示蹤劑研究或建模型來量測。

在另一態樣中，當聚酯熔體之It.V.在一旦固化即獲得之It.V.的約0.1 dL/g內，或0.05 dL/g內，或0.030 dL/g內，或0.02 dL/g內，或0.015 dL/g內時，將去活化劑添加至聚酯熔體中。舉例而言，聚酯熔體可具有比一旦固化即獲得之It.V.低約0.10 dL/g之It.V.，或其可具有比一旦固化即獲得之It.V.高約0.10 dL/g之It.V.。

在又一態樣中，在使聚酯熔體固化之約30分鐘或少於30分鐘內，或20分鐘或少於20分鐘內，或10分鐘或少於10分鐘內，或5分鐘或少於5分鐘內，或3分鐘或少於3分鐘內之

時點將去活化劑添加至聚酯熔體中。通常當迫使熔體穿過模板進入水浴中且切成小球時，或在熔體至成形(melt-to-mold)製程中當熔體射出成形為成形物品時，發生聚酯熔體之固化。最廣義而言，當聚合物熔體之溫度冷卻至聚合物之結晶熔融溫度以下時發生固化。

在又一態樣中，本文所確定之態樣之每一者個別地或以組合方式在(例如)連續商業製造過程中發生，其中在穩態操作中，熔融相製程之產量為至少1公噸/天，或至少50公噸/天，或至少100公噸/天，或至少200公噸/天，或至少300公噸/天，或至少400公噸/天，或至少500公噸/天之聚酯聚合物。

熔體自約0.40 dL/g之It.V.至且高達在至少約0.68 dL/g至約0.94 dL/g範圍內之It.V.的反應時間較佳為約240分鐘或240分鐘以下，210分鐘或210分鐘以下，或180分鐘或180分鐘以下，或150分鐘或150分鐘以下，或120分鐘或120分鐘以下，或90分鐘或90分鐘以下，或50分鐘或50分鐘以下。在規定時間期間，所施加之真空(例如)在約0.5 mm Hg與約1.0 mm Hg之間，溫度在(例如)約275°C至約285°C之間。在一態樣中，在催化劑去活化之前，目標It.V.係在約0.82 dL/g與約0.92 dL/g之間。此態樣可與本文所述之其他態樣中任一者結合。

用於此方法中之磷化合物或其他催化劑去活化劑之量對於藉由使鈦化合物殘餘物之催化活性部分或完全去活化來降低一旦在熔融相中製得之固體聚酯聚合物顆粒熔融即產

生之游離AA之量為有效的。一旦固體聚酯顆粒熔融即產生之游離AA的可容許之量視最終用途應用且經常視所涉及之特定飲料品牌所有者而定。用以製造水瓶之預成形坯經常具有比用以製造碳酸清涼飲料(CSD)瓶之預成形坯更低之游離AA規格。舉例而言，CSD預成形坯中之最大可接受之游離AA含量可為約9 ppm，而在一些水預成形坯中之最大可接受之游離AA含量可為約3 ppm。意欲用於CSD及水市場中之預成形坯，兩用預成形坯經常具有與僅用於水市場中之預成形坯類似之AA規格。用於本發明聚酯聚合物中之磷化合物或其他催化劑去活化劑之量視最終用途應用及/或所涉及之飲料品牌所有者而定。舉例而言，水或兩用應用之目標磷與鈦之莫耳比，或對於給定Ti含量而言之PET中之磷含量可高於CSD應用之目標磷與鈦之莫耳比，或對於給定Ti含量而言之PET中之磷含量。因為後期添加催化劑去活化劑可導致It.V.損失，所以應添加可能之最小量去活化劑以在用於特定應用之部件中達成目標游離AA含量。後期添加85%磷酸造成之It.V.損失大於純磷酸三酯造成之It.V.損失。自實踐觀點來看，It.V.損失對製造速率具有負面影響。另外，就某點而言，由於較低It.V.意謂更多羥乙基端基可與某些AA前驅體反應以形成AA，因此It.V.損失可開始干擾AA之益處。

若去活化劑為腐蝕性，則尤其關鍵的為應添加可能之最小量去活化劑以在用於特定應用之部件中達成目標游離AA含量。在一些情況下，在具有降低游離AA之相等有效

性的情況下，如磷酸三酯之中性化合物較之如磷酸之酸性化合物更佳。舉例而言，若設備不具有諸如鈦或赫史特合金(Hastalloy)之適當冶金，則大量磷酸可促進泵及反應容器之腐蝕。另一方面，在適當採取腐蝕預防措施的情況下，磷酸使用可更經濟，且可產生具有較好感官特性之聚合物。

相對於用於此方法中之鈦原子，後期添加之磷量不受限制，但需考慮存在於熔體中之鈦金屬及其他金屬之量。除鈦外之金屬之化合物亦與磷化合物反應。若存在除鈦化合物外之與磷化合物反應之其他金屬化合物，則後期添加之磷化合物之量理想地超過所需以達成目標P:Ti MR之量以確保磷化合物與所有存在之活性金屬反應或組合。磷原子莫耳數與鈦原子莫耳數之比理想地為至少0.15:1，或至少0.3:1，或至少0.5:1，或至少0.7:1，或至少1:1，或至少2:1。

儘管吾人已發現25之P:Ti MR為合適的，且未規定上限，但較大過量之磷化合物可引起過量It.V.損失。自實踐觀點來看，It.V.損失對製造速率具有負面影響。高含量催化劑去活化劑造成之較大It.V.損失需要在添加催化劑去活化劑之前建立較大It.V.。就某點而言，由於較低It.V.意謂更多羥乙基端基可與某些AA前驅體反應以形成AA，因此It.V.損失可開始干擾AA之益處。

恰好在後期添加磷化合物之前的時點，在聚合物中磷與鈦之莫耳比較佳儘可能低。此優先選擇賦予最大AA益

處。在後期添加磷化合物之前的時點，在聚合物中非零磷與鈦之莫耳比仍可使得AA降低；然而，隨著後期磷含量增大，AA降低之速率將減慢且尤其當早期所添加之磷的含量增大時，AA之最大降低量將變小。如所述，上述磷與鈦之莫耳比的範圍在以下情況下經調配：其中在後期添加磷化合物之前，在聚合物中磷與鈦之莫耳比小於0.1:1 MR之P:Ti，或小於0.05:1 MR，或小於0.01:1 MR，或小於0.005:1 MR，或接近於零或為零之添加至縮聚反應中之P比Ti，及較佳添加至熔融相製程(其包括酯化或酯交換反應)中之P比Ti。

需要添加純催化劑去活化劑，亦即未經進一步稀釋，諸如在85%或85%以上磷酸之情況。在此態樣中，降低了在催化劑去活化劑溶劑或稀釋劑與聚酯聚合物熔體之間的反應造成之It.V.損失。或者，若使用載劑以提供催化劑去活化劑之較稀溶液，則載劑較佳無反應性，亦即並不降低聚酯聚合物熔體之分子量，亦不增高AA產生率。已知水、醇、乙二醇及較低分子量PET使聚合物鏈斷裂。在將催化劑去活化劑與具有反應性之稀釋劑或溶劑一起引入之情況下，一旦已知催化劑去活化劑之最小量及相關It.V.損失，即可進行熔融相製程，其使得在催化劑去活化之前製得之It.V.較高，高出之量等於預期It.V.損失之量，由此可達成目標It.V.。

一旦聚合物分子量增大至所需程度，將其自最終縮聚反應器(在此情況下為加工機)中排出以待粒化。齒輪泵可用

以幫助灌送 (funnel) 一定量之本體聚合物穿過管道以離開後處理容器。在切割熔融聚合物之前，且在本發明之另一態樣中，在使熔融相離開最終反應器之前，可能需要組合呈熔融相之本體聚合物與為液體之第二液流 (其包括熔融流、分散液、乳液、均勻液體及不均勻漿料)。在一態樣中，可將第二液流在固化之前的任何階段中引入熔融相製程，例如在進入最終本體聚合物反應器 (諸如最終縮聚反應器，亦稱為加工機) 與切割機之間。在另一態樣中，可在最終反應器中後半滯留時間之後且在切割機之前引入第二液流。在又一態樣中，可將催化劑去活化劑添加至第二液流中，接著將經處理之第二液流引入本體聚酯聚合物熔體中。

引入第二液流之方式及第二液流之源不受限制。舉例而言，可需要處理且另外加工一部分滑流。在一態樣中，當在固化之前熔體自最終反應器中排出時，可自聚酯聚合物熔體中抽取聚合物熔體之滑流。可接著將催化劑去活化劑添加至滑流且經處理之滑流 (亦稱為第二液流) 接著在聚酯聚合物熔體自最終反應器中排出之點的上游處循環回至最終反應器。在另一態樣中，可需要經由擠壓機或抽汲構件自與在熔融相製程中製得之本體聚合物無關或不同之來源 (例如第二聚合反應器) 將第二液流引入加工機中。

緊接在後處理反應器之後且在粒化之前，可將本發明之含磷化合物添加至熔融聚酯中且以靜態式混合器或任何有效混合裝置來摻合。或者可在接近加工機反應器之末添加

含磷化合物。在任一情況下，可在熔融聚酯之滑流中添加純(未經稀釋)含磷化合物，其作為呈聚酯小球形式之母體混合物(亦即，濃縮物)或在液體載劑中。根據本發明之聚酯可用於形成多種物品，包括片材、膜、管材、輪廓(profile)、預成型坯、纖維、編織物及成形物品(諸如容器)及熱成型物品(諸如盤)及類似物。

在另一態樣中，可將催化劑去活化劑及諸如UV抑制劑、著色劑、再熱添加劑之其他化合物添加於取自離開最終縮聚反應器之聚酯熔體流的滑流中且經處理之熔體流再循環回至最終反應器中或在自離開最終反應器之熔融相流取出滑流之前的點處進入最終反應器。第二液流中可含有此等添加劑之任一者或混合物。

可經由滑流將包括催化劑去活化劑之添加劑添加至熔融本體聚物流中或自如上所述之新鮮來源引入。另外或替代地，可自固體添加劑供應容器將固體添加劑添加至滑流中。可採用諸如擠壓機之額外加工設備以便將固體添加劑混合於滑流中。擠壓機亦可用於向滑流提供額外量之混合。擠壓機可與滑流成一線或可與滑流相交。亦可採用一或多個可選齒輪泵以在滑流富含一或多種添加劑時向其提供原動力。視情況，可採用一或多個與滑流線成一線之靜態式混合器以處理滑流以提供如所需之額外混合度。因此，可產生經處理之部分或富含添加劑之聚合物滑流且使其返回至後處理槽中以再引入於本體聚物流中。若需要，則可使富含添加劑或含有催化劑去活化劑之第二液流

返回至後處理槽中且以任何適當之方式於彼處加以分配。

在熔融相加工後期或接近結束時使催化劑去活化可產生聚酯顆粒，其在未添加AA淨化劑(例如，聚醯胺AA淨化劑)至熔融相加工(其包括酯化及縮聚)中的情況下，在後續熔融處理期間比若未添加催化劑去活化劑之顆粒產生更少之AA。在後期添加磷化合物之情況下，鈦催化劑系統可製得具有AA產生率低於不存在催化劑去活化劑的情況下所製得之聚酯聚合物或由後期以磷化合物類似地去活化或未去活化之習知銻催化劑製成之聚酯的聚酯聚合物顆粒。諸如預成型坯之成形部件與當由相同系統催化但無後期添加之磷化合物的聚酯聚合物製造時或當由後期以磷化合物類似地去活化或未去活化之習知銻催化劑催化的聚酯聚合物製造時相比，當由鈦催化劑系統催化且具有後期添加之磷化合物的聚酯聚合物製造時可具有較低游離乙醛含量。在後期添加磷化合物至以鈦系統催化之聚酯熔體中的情況下，現可能獲得具有低游離AA含量及AA產生率(足夠低以用於水瓶應用而無需添加AA淨化劑或其他AA降低添加劑)之聚酯聚合物顆粒。

在另一態樣中，提供聚酯顆粒及製造此等聚酯顆粒之方法，其中離開僅熔融相聚合製程之聚酯聚合物熔體在固化之前未經催化劑去活化劑或催化劑去活化步驟處理。在此態樣中，自最終聚合物反應器中排出自切割機或微粒機(particulator)獲得之固體未經處理之聚酯顆粒，加以粒化，且在後續熔融加工步驟期間將催化劑去活化劑添加至

固化聚酯聚合物顆粒中(例如，作為進入用以將聚酯聚合物顆粒熔融且擠壓為瓶預成型坯之射出成形機中之饋料)。

在本發明之另一態樣中，聚酯聚合物在固化之前以催化劑去活化劑處理且在固化之後不以加工步驟，或以化合物，或以聚合物，或其任何組合來處理，以使催化劑去活化，諸如在自用於製造聚合物之熔融相階段之固化步驟之後，將聚酯聚合物顆粒淹沒於或暴露於在一溫度下之熱水且歷時有效使催化劑去活化之時間。舉例而言，在藉由習知技術或藉由水下切割技術使聚酯聚合物粒化，且以造粒方法自水中分離聚合物顆粒且分隔之後，聚酯聚合物固體未經受熱水處理，諸如在 60°C 或 60°C 以上歷時30分鐘或30分鐘以上。因為催化劑係在熔融相製程中經由添加催化劑去活化劑(例如磷化合物)至聚酯聚合物熔體中而去活化，所以在固化之後不需進一步處理聚酯聚合物以使催化劑去活化。

應瞭解上述熔融相製程條件及反應器組態為熔融相製程之說明，且本發明不限於此說明性製程。舉例而言，儘管已在某些離散 It.V. 值下提及多種操作條件，但可在規定 It.V. 值之內或之外實施不同加工條件，或可在熔體中在除按規定外之 It.V 點處應用規定操作條件。另外，可基於反應時間而非量測或預測熔體之 It.V. 來調節製程條件。該方法亦不限於使用串聯或並聯槽式反應器，或對各區使用不同容器。因為縮聚反應可在一個操作條件隨時間變化之縮

聚反應器發生，或在眾多串聯反應器中，以分批、半分批或連續過程發生，所以亦不必要將縮聚反應分成預聚物區及後處理區。

一旦聚合物分子量增至所需程度，即排出熔融相反應器中之熔融聚酯聚合物，其呈熔融相產物之形式且在未添加乙醛淨化劑至聚合物熔體中的情況下固化。因為乙醛淨化劑昂貴，且在染出黃色之後，尤其當游離AA及淨化劑之反應產物經著色時，可造成聚酯聚合物之 b^* 色增大或其 L^* 色降低，所以需要避免添加乙醛淨化劑。若AA淨化劑具有熱穩定性或揮發性問題，則當將淨化劑添加於加工機中經施加高熱及高真空之縮聚區中時，給定量之淨化劑在降低游離AA中之有效性可受損。一些AA淨化劑增大固體聚酯顆粒中及/或隨後成形部件中之黑斑之量。

乙醛(AA)淨化劑為藉由物理之力相互作用以結合乙醛且防止其自聚酯聚合物釋放或藉由與乙醛之化學反應以將乙醛轉化為另一化合物之化合物或聚合物。並非防止形成乙醛前驅體或前驅體形成游離AA之後續反應，淨化劑藉由與游離乙醛結合或藉由將其轉化為另一化合物來起作用。淨效應在於乙醛不再存在或不再可用以移出固體聚酯顆粒或成形部件。

熟習此項技術者已知乙醛淨化劑。實例包括聚醯胺，諸如在美國專利第U.S. 5,266,413號、第U.S. 5,258,233號、第U.S. 4,837,115號及第US 5,650,469號中所揭示之彼等者；聚酯醯胺，諸如在1996年2月5日申請之美國申請案第

595,460號中所揭示之彼等者；耐綸-6及其他脂族聚醯胺，諸如在日本專利申請案 Sho 62-182065(1987)中所揭示之彼等者；乙二胺四乙酸(美國專利第4,357,461號)、烷氧基化多元醇(美國專利第5,250,333)、雙(4-[bgr]-羥乙氧基苯基)砜(美國專利第4,330,661號)、沸石化合物(美國專利第5,104,965號)、5-羥基間苯二甲酸(美國專利第4,093,593號)、超臨界二氧化碳(美國專利第5,049,647號及美國專利第4,764,323號)及質子酸催化劑(美國專利第4,447,595號及美國專利第4,424,337號)，且最熟知之乙醛淨化劑為均聚醯胺及共聚醯胺，諸如聚(己內醯胺)、聚(六亞甲基-己二醯二胺)、聚(間二甲苯基-己二醯二胺)，及任何其他具有活性亞甲基之化合物或聚合物。

一些AA淨化劑引起聚酯聚合物及自聚酯聚合物製造之瓶、容器或膜發黃。舉例而言，包括例如在美國專利第5,258,233號、美國專利第5,650,469號、美國專利第5,021,515號、美國專利申請公開案第2006/0148957號及美國專利申請公開案第2006/0180790號(係以其全文引用的方式併入本文中)中所述之彼等者的聚醯胺均聚物或共聚物為AA淨化劑且可當併入聚酯聚合物中且暴露於熔融聚酯聚合物加工溫度時可賦予聚酯聚合物以黃顏色。本文中可將此一或多種聚醯胺均聚物或共聚物簡單地描述為"聚醯胺AA淨化劑"。

術語"聚醯胺AA淨化劑"在本文中被普遍使用且包括為均聚物、共聚物及三聚物之彼等者，且可藉由使羧酸官能化

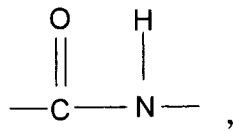
單體(例如二羧酸化合物)與胺官能化單體(例如二胺化合物)反應，或藉由任何其他已知方法來製備，諸如經由內醯胺，使用胺基酸或酸氯化物與二胺反應以形成在單體殘基之間主要包含醯胺鍵之聚合物。聚醯胺通常為無規聚合物使得聚合物鏈中之單體單元無規排列而非以嵌段方式排列。如本文中所用之"聚醯胺AA淨化劑"亦包括低分子量聚醯胺及寡聚物，且可包含(例如)與或以兩個單官能胺單體縮合或封端之二羧酸單體。類似地，術語"聚醯胺AA淨化劑"亦可描述包含與或以兩個單官能羧酸單體縮合或封端之二胺單體的低分子量聚醯胺。

如本文中所用，"羧酸單體"通常為二羧酸單體，但亦可為其他官能度之單體。舉例而言，羧酸單體可包括(除二羧酸單體之外或代替二羧酸單體)單官能羧酸單體，其用以(例如)將聚醯胺AA淨化劑封端，藉此影響聚醯胺AA淨化劑之特性，諸如分子量及在聚合物摻合物中之分散。亦可使以多於兩個羧酸基官能化之單體縮合成聚醯胺。

同樣地，"胺單體"通常為二胺單體，但亦可為其他官能度之單體。舉例而言，胺組份可包括(除二胺單體之外或代替二胺單體)單官能胺單體，其用以(例如)將聚醯胺AA淨化劑封端，藉此影響聚醯胺AA淨化劑之特性，諸如分子量及在聚合物摻合物中之分散。亦可使以多於兩個胺基官能化之單體縮合成聚醯胺AA淨化劑以賦予交聯。

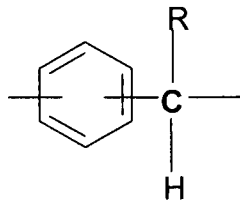
在一態樣中，以在單體殘基之間的縮合鍵總數(構成100%)計，聚醯胺AA淨化劑為含有較佳呈鍵聯之至少

50%，或至少70%，或至少80%之量的醯胺部分之反應產物，其由以下通式表示：



在另一態樣中，以構成100%之鍵聯總數計，在聚醯胺聚合物中在不同單體殘基之間的鍵聯之至少80%，或至少90%，或至少95%，或至少98%為醯胺鍵。存在於聚合物中之此等醯胺鍵之數目可介於(例如)約1至約200，或約50至約150之範圍內。

在另一態樣中，聚醯胺AA淨化劑含有活性亞甲基，諸如當藉由相鄰 sp^2 型碳原子來共振穩定化亞甲基時可發現。活性亞甲基包括(例如)烯丙基氫及苯甲基氫，包括存在於以下與以粗體說明之碳連接的結構中之彼等者：



其中R為氫或烷基。苯甲基位置因此為直接與芳基環連接之碳。由於芳基環中之相鄰 sp^2 碳造成之苯甲基或陽離子之共振穩定化，因此此碳尤其具有反應性。芳基環可為(例如)苯環或另一諸如萘基之多環芳環。較佳至少50%胺殘基含有活性亞甲基，諸如烯丙基、氧基伸烷基氫，或更較佳至少50%胺殘基含有苯甲基氫。

在又一態樣中，聚醯胺AA淨化劑包含己二酸及間二甲

苯二胺之殘基。在一態樣中，以聚醯胺中共計100莫耳之總羧酸殘基計，根據本發明之聚醯胺AA淨化劑可包含呈(例如)至少約50莫耳%，或至少60莫耳%，或至少70莫耳%，或至少80莫耳%，至多約85莫耳%，或至多90莫耳%，或至多95莫耳%，或至多98莫耳%，或至多100莫耳%之量的己二酸殘基。

在另一態樣中，在各情況下以聚醯胺中構成100莫耳之總胺殘基計，聚醯胺AA淨化劑包含呈(例如)至少約50莫耳%，或至少60莫耳%，或至少70莫耳%，或至少80莫耳%，至多約85莫耳%，或至多90莫耳%，或至多95莫耳%，或至多98莫耳%，或至多100莫耳%之量的間二甲苯二胺殘基，胺殘基之剩餘部分包含自一或多種其他胺之殘基，諸如對二甲苯二胺。

在又一態樣中，以在聚醯胺中各構成100莫耳%之羧酸殘基總量及胺殘基總量計，聚醯胺AA淨化劑可包括共聚物，該共聚物包含約80莫耳%至100莫耳%之己二酸殘基及約80莫耳%至100莫耳%之間二甲苯二胺殘基。在又一態樣中，以在聚醯胺AA淨化劑中各構成100莫耳%之羧酸殘基總量及胺殘基總量計，聚醯胺AA淨化劑包含約95莫耳%至100莫耳%之己二酸殘基及約90莫耳%至100莫耳%之間二甲苯二胺殘基。在另一態樣中，在各情況下以在聚醯胺中酸/胺單元之構成100莫耳%之總莫耳數計，聚醯胺AA淨化劑可包含呈至少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%之量的聚(間二甲苯己二醯二胺)之重複單元。

除己二酸殘基之外，聚醯胺AA淨化劑之羧酸殘基可包含(例如)至多20莫耳%，或至多10莫耳%，或至多5莫耳%，或至多2莫耳%之一或多種具有(例如)2至20個碳原子之額外羧酸殘基、例如一或多種具有7-12個碳原子之脂族羧酸殘基，諸如庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二雙酸(dodecandioic acid)或1,4-環己烷二甲酸之殘基。在其他態樣中，羧酸殘基可包含間苯二甲酸或對苯二甲酸殘基。

聚醯胺AA淨化劑之胺殘基可包括至多20莫耳%，或至多10莫耳%，或至多5莫耳%之一或多種具有2至16個碳原子之額外胺殘基。實例包括對二甲苯二胺、1,2-雙胺甲基環己烷、己二胺及其混合物。

應瞭解用以製備聚醯胺AA淨化劑之胺單體可能並非100%純，且可含有以經識別之胺單體為主要單體的反應副產物。對於羧酸單體而言情況可相同。

本發明之聚醯胺AA淨化劑可另外包含額外鍵聯，例如醯亞胺及脒。

聚醯胺AA淨化劑例如包括：

(a) 在各情況下以在聚醯胺中共計100莫耳之總二羧酸殘基計，呈至少約50莫耳%，或至少60莫耳%，或至少70莫耳%，或至少80莫耳%，至多約85莫耳%，或至多90莫耳%，或至多95莫耳%，或至多98莫耳%，或至多100莫耳

%之量的己二酸之二羧酸殘基，二羧酸殘基之剩餘部分包含至多5莫耳%，或至多40莫耳%，或至多30莫耳%，或至多20莫耳%，或至多10莫耳%，或至多5莫耳%(例如)間苯二甲酸或對酞酸之殘基，及其混合物，及

(b)在各情況下以在聚醯胺中構成100莫耳%之總二胺殘基計，呈例如至少約50莫耳%，或至少60莫耳%，或至少70莫耳%，或至少80莫耳%，至多約85莫耳%，或至多90莫耳%，或至多95莫耳%，或至多98莫耳%，或至多100莫耳%之量的包含間二甲苯二胺之殘基的二胺殘基，二胺殘基之剩餘部分包呈含一或多種其他二胺之殘基，諸如對二甲苯二胺或己二胺殘基，其呈至多50莫耳%，或至多40莫耳%，或至多30莫耳%，或至多20莫耳%，或至多10莫耳%，或至多5莫耳%之量。實例包括(但不限於)：聚(間二甲苯己二醯二胺)(本文中可將其描述為"MXD6")、聚(間二甲苯己二醯二胺-共-間苯二甲醯胺)、聚(六亞甲基間苯二甲醯胺)、聚(六亞甲基間苯二甲醯胺-共-對苯二甲醯胺)、聚(六亞甲基己二醯二胺-共-間苯二甲醯胺)、聚(六亞甲基己二醯二胺-共-對苯二甲醯胺)、聚(六亞甲基間苯二甲醯胺-共-對苯二甲醯胺)及其類似物或其混合物。尤其合適聚醯胺包括具有具備苯甲基氫之殘基的彼等者，例如聚醯胺，諸如聚(間二甲苯己二醯二胺)、聚(間二甲苯間苯二甲醯胺-共-對苯二甲醯胺)、聚(間二甲苯己二醯二胺-共-間苯二甲醯胺)及其混合物。

並不特定限制聚醯胺AA淨化劑之數目平均分子量。數目平均分子量(Mn)可為(例如)至少約1,000，至多(例如)約45,000。或者，聚醯胺聚合物之Mn可為至少2,500，或至少3,500，或至少5,000，至多約7,000，或至多約12,000，或至多約25,000。若需要，則低分子量聚醯胺可以約200，或300，或500，或1,000上至約12,000，或2,000至10,000，或2,500至7,000之範圍使用。若聚合物摻合物之光學透明度為重要的，則吾人咸信使用低分子量聚醯胺可較少干擾光透射。

聚醯胺AA淨化劑包括在美國專利申請公開案第2006/0180790號中所述之彼等者，該案係以全文引用的方式併入本文中。舉例而言，聚醯胺AA淨化劑可包含與兩種(例如)具有諸如來自苺胺之苯甲基氫的單官能或雙官能胺縮合之己二酸。單體可相同或不同。或者，低分子量聚醯胺可包含與兩種諸如羧酸(例如，甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、苯甲酸)或酸氯化物之單官能或雙官能單體縮合之間二甲苯二胺。單體可相同或不同。此等分子之分子量將部分視單體是否為單官能或雙官能，亦即單體是否包括連接基團以進一步與額外單體反應而定。

在本發明之一態樣中，聚酯聚合物組合物可缺乏聚醯胺，該聚醯胺對在固化之前在熔融相聚合期間所添加之AA加以淨化有效，或其在將聚酯聚合物置於貨運容器中之前任一點添加，或其在將組合物再熔以形成物品之前任一點添加，且在另一態樣中，聚酯組合物缺乏在固化之前

在熔融相期間所添加之對淨化AA有效的任何聚合物。

將熔融相產物加工為所需形式，諸如非晶顆粒。聚酯聚合物顆粒之形狀不受限制，且可包括其尺寸不受限之規則或不規則形狀離散顆粒，包括星形、球形、橢球形、球狀形、圓柱形小球、習知小球、片劑及任何其他形狀，但顆粒不同於片材、膜、預成形坯、股線或纖維。

並不特定限制顆粒之數量平均重量(勿與數量平均分子量混淆)。舉例而言，顆粒可具有至少0.10 g/100個顆粒，更佳大於1.0 g/100個顆粒，及至多約100 g/100個顆粒之數量平均重量。

固化來自熔融相製程之聚酯聚合物的方法不受限制。舉例而言，來自熔融相之熔融聚酯聚合物可經引導穿過模，或僅切割，或經引導穿過模接著切割該熔融聚合物。可將齒輪泵用作原動力以推動熔融聚酯聚合物穿過該模。替代使用齒輪泵，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°C或190°C以上之溫度下於擠壓機噴嘴處將其擠壓穿過模。一旦穿過模，即可將聚酯聚合物抽拉成股線，使其與冷流體接觸且切割成小球，或可視情況在水下於模頭處使聚合物粒化。視情況在切割前過濾聚酯聚合物熔體以移除超過指定尺寸之微粒。可使用任何習知熱粒化或切割方法及裝置，包括(但不限於)切割、股線粒化及股線(強制運輸)粒化、製錠機(pastillator)、水環粒化機(water ring pelletizer)、熱表面粒化機、水下粒化機及離心粒化機。

用以使聚酯聚合物結晶之方法及裝置不受限制，且包括在氣體或液體中之熱結晶。結晶可在機械攪拌容器；流體化床；流體運動攪拌床；非攪拌容器或管；或任何其他在此項技術中已知之構件中發生；在聚酯聚合物之 T_g 以上之液體介質中，較佳在 140°C 至 190°C 下結晶。聚合物亦可應變結晶。亦可在其 T_g (自玻璃)以下之聚合物溫度下將聚合物饋入結晶器中，或可在其 T_g 以上之聚合物溫度下將其饋入結晶器中。舉例而言，可經由模板饋入來自熔融相聚合反應器之熔融聚合物且在水下切割，且接著立即將其饋入使聚合物在水下結晶之水下熱結晶反應器中。或者，可切割熔融聚合物，允許冷卻至其 T_g 以下，且隨後將其饋入水下熱結晶裝置或任何其他合適之結晶裝置中。或者，可以任何習知方式切割熔融聚合物，允許冷卻至其 T_g 以下，視情況儲存，且接著結晶。

較佳之固化技術整合切割與結晶，其藉由在切割聚合物且使其結晶成至少20%之結晶度之前不允許在熔融相製造中賦予聚合物之熱能降至 T_g 以下。在一整合固化技術中，熔融聚酯聚合物經引導穿過模，在高溫及大於大氣壓下在水下模板處切割，藉由熱水且經由一系列管道將其自切割機沖走以提供滯留時間以在大於聚合物 T_g 且較佳約 130°C 至 180°C 之溫度下的熱液體水中使顆粒熱結晶，其後使水與結晶顆粒分離且將顆粒乾燥。在另一整合固化技術中，在水下切割熔融聚酯聚合物，切割後即使顆粒與液體水分離，乾燥顆粒，且當顆粒尚熱時且在顆粒溫度降至聚合

物之 T_g 以下且理想地當顆粒溫度在 140°C 以上時，自乾燥器將顆粒引導至允許顆粒形成移動床之表面或容器上，該移動床之床高足以允許顆粒中之潛熱使顆粒結晶，較佳未經外部應用加熱介質或加壓構件。此技術亦稱為潛熱結晶，且該製程可自 Brookman Kreyenborg GmbH 購得。

結晶度視情況為至少 30%，或至少 35%，或至少 40%。在直接酯化方法中，較佳藉由將僅由含鈦化合物組成之縮聚催化劑添加至熔融相中來製備熔融相產物。因此，可將在熔融相中製得之具有低或可接受 AA 產生率的聚酯聚合物分離且提供於轉化器中而無需在固態中增大其分子量。藉由在熔融相中製造高 It.V. 產物，可完全避免固態化步驟。固態化通常用於增大固態小球之分子量(及 It.V.)，通常增大至少 0.05 It.V. 單位且更通常 0.1 至 0.5 It.V. 單位。

對於需要極低游離 AA(例如，小於約 3 ppm)之應用，使用本發明之僅熔融相製程製得之聚酯聚合物顆粒可需要移除過量游離 AA。在一態樣中，藉由後熔融相縮聚消除殘餘乙醛來獲得具有極低含量游離乙醛(例如，小於 3 ppm)之聚酯聚合物顆粒。因此，一旦自熔融相製造方法獲得顆粒，即藉由習知方法或藉由下述方法來降低存在於顆粒中之殘餘乙醛。藉由除昂貴且導致分子量顯著增加之固態聚合製程外的技術來降低固體顆粒中之殘餘乙醛量。理想地，在未將顆粒 It.V. 增長多於 0.03 dL/g 之情況下，在固態中將固體顆粒中之殘餘乙醛降低至約 10 ppm 或 10 ppm 以下，或 8 ppm 或 8 ppm 以下，或 6 ppm 或 6 ppm 以下，或 4

ppm或4 ppm以下之含量。在此態樣中，未使顆粒再熔且脫除揮發成份(devolatized)以降低其乙醛含量，亦未使顆粒經受導致顆粒It.V.增長多於約0.03 dL/g之固態聚合技術。在又一態樣中，將固體顆粒中之殘餘乙醛含量降低至約5 ppm或5 ppm以下之含量。在又一態樣中，將固體顆粒中之殘餘乙醛含量降低至2 ppm或2 ppm以下之含量。

用於降低顆粒中之乙醛的任何習知方法均適用，較佳除固態聚合技術外或除藉由再熔/脫除揮發成份外或除添加聚醯胺或添加聚合AA淨化劑或其他結合AA之物質外。因此，在未經應用固態聚合技術，且在再熔之前，且未經添加聚醯胺或聚合AA淨化劑或其他結合AA之物質，或無前述各物中任一者之情況下，聚酯聚合物組合物可具有10 ppm之AA含量。舉例而言，經描述作為用於AA產生率測試之試樣製備的部分之真空程序將適用；然而，就較大規模而言，容器將置換烘箱。

降低固體顆粒中之乙醛含量而未增長其分子量超過0.03 dL/g之另一技術在本文中稱為如以全文引用的方式併入本文中之US2006/0047103中所述之乙醛脫除(stripping)。藉由此方法，藉由將顆粒引入容器中以在容器內形成顆粒床，且使該床與以每小時每磅顆粒不超過0.15 SCFM之氣體流動速率引入之氣流接觸，且自容器取回具有降低之殘餘乙醛量的成品顆粒，從而降低顆粒之殘餘乙醛。

在氣體脫除操作中，以連續或分批過程，較佳為連續過程，在容器中使諸如空氣之氣體或諸如氮氣之惰性氣體與

聚酯聚合物顆粒平行流接觸或逆流接觸，較佳與顆粒流逆流。引入AA脫除容器中之氣體之溫度並不特定受限，且可介於環境溫度至約180°C，但較佳自環境溫度至約70°C，或至多50°C，或至多40°C，或約環境溫度之範圍。離開脫除容器之氣體的溫度將接近引入容器中之小球之溫度。因此，若在100°C下引入顆粒，則氣體之離開溫度將為約100°C +/- 20°C。離開容器之氣體的溫度不應超過固態中顆粒分子量增長多於約0.03 dL/g之溫度。顆粒之滯留時間視殘餘AA之起始含量、氣體溫度及顆粒質量/氣體比而定，但一般而言，滯留時間介於0.5小時至30小時之範圍內。氣體組成可包括(例如)氮、二氧化碳或環境空氣。若一旦在空氣中在特定溫度下脫除即發生相當之IV損失及/或固體聚酯顆粒之顏色即顯著劣化，則使用氮或另一惰性氣體作為氣體組成可為較佳。在另一態樣中，可在較低脫除溫度下使用空氣。由於氣體之功能並非乾燥小球而是自小球脫除殘餘AA，故無需將氣體乾燥。然而，需要時可將氣體乾燥。

乾燥器溫度、氣流、乾燥劑類型及滯留時間將影響對製造物品之擠壓機饋料的乾燥器中之AA脫除功效。儘管乙醛之氣體脫除亦可在對製造物品之擠壓機饋料的乾燥器中發生，但較佳以已具有2 ppm或2 ppm以下殘餘乙醛之聚合物顆粒饋入乾燥器中以減少乾燥器中所用之氣流且/或改良由擠壓機製得之物品品質。另外，在AA脫除過程中，不需要乾燥氣體來將AA自顆粒脫除，但在乾燥過程中，

使乾燥空氣流主要循環通過顆粒以減少顆粒上或顆粒中之水分，此具有亦移除AA之第二優勢。因此，在AA脫除過程中，環境氣體可用作且較佳用作脫除介質。

因此，在一態樣中，較佳經由容器上端將具有至少0.069 dL/g之It.V.及在例如約20%至約55%範圍內之結晶度且具有例如至少約3 ppm，或大於10 ppm，或大於20 ppm，或大於30 ppm，或大於40 ppm之殘餘乙醛含量的本發明之顆粒當為熱顆粒時(例如約100°C至約180°C)饋入容器中以增大AA脫除效率。熱顆粒形成藉由重力流向容器底端之小球床，同時使諸如環境空氣或氮之氣體逆流在整個床中循環，在介於約環境條件至約70°C，或約環境溫度至約40°C範圍內之溫度下將該氣體引入容器中，以藉此降低引入容器中之顆粒中及/或顆粒上之殘餘AA含量。在其引入逆流氣流中約0.5小時至30小時之內，自容器取回顆粒。儘管可對容器加壓，但其較佳除藉由氣流所產生之壓力外不加壓。容器理想地在約0-5 psig或環境壓力下操作。

存在於脫除顆粒上，亦即在離開脫除過程之顆粒上之殘餘乙醛含量例如為約10 ppm或10 ppm以下，或7 ppm或7 ppm以下，或5 ppm或5 ppm以下，或3 ppm或3 ppm以下，或2 ppm或2 ppm以下，或1.5 ppm或1.5 ppm以下。存在於在自熔融相縮聚獲得之後饋入脫除容器中之顆粒上之殘餘乙醛含量一般為約3 ppm或3 ppm以上，或至少5 ppm，或至少10 ppm，或至少20 ppm，或至少25 ppm，

或至少 30 ppm，或至少 40 ppm。在另一態樣中，進入脫除容器之小球與離開容器之小球的游離乙醛含量之差例如為至少約 5 ppm，或至少 10 ppm，或至少 20 ppm 或 20 ppm 以上，或至少 30 ppm 或 30 ppm 以上。

可藉由任何習知構件，諸如藉由吹風機、風扇、泵及其類似物將氣體引入容器中。氣體可與顆粒流呈平行流或逆流或交叉而流經容器。穿過顆粒床之較佳氣流係與流經該床之顆粒呈逆流。可在與饋入容器中之顆粒相比有效降低離開容器之顆粒中之乙醛含量的容器上之任何所需點處引入氣體。氣體引入點較佳在容器床高之下半部，且更佳位於床高之下部 $\frac{1}{4}$ 。氣體流經顆粒床之至少一部分，較佳流經該床之至少 50 體積%，更佳流經顆粒床體積之至少 75%。適用於本發明中之氣體可為(例如)空氣、二氧化碳及氮。一些氣體由於現成可用性及低成本因此比其他氣體更佳。舉例而言，使用空氣而非氮將產生顯著操作成本改良。咸信因為氮氣對導致小球變色、另外在許多聚酯聚合物與環境空氣中之氧之間將發生之氧化反應呈惰性，所以在 180°C 以上之溫度下使熱氣流通過顆粒床的操作中(諸如在預熱器或固態化器中)需要使用氮氣。然而，藉由保持低製程溫度使得離開容器之氣體不超過 190°C，使顆粒變色最小化。在一態樣中，氣體含有小於約 90 體積%氮，或小於 85 體積%氮，或小於 80 體積%氮。在另一態樣中，氣體含有 17.5 體積%或 17.5 體積%以上之量的氧。在另一態樣中，較佳使用在環境組成(容器所定位之廠址處的空氣組

成)下之空氣，或未經分離或純化之空氣。在又一態樣中，經由氣體入口饋入環境空氣。儘管若需要則可乾燥氣體，但因為目標為自顆粒移除乙醛，所以不必乾燥氣體。

任何用於含有顆粒且允許氣體及顆粒饋料進入及離開容器之容器均為合適。舉例而言，提供具有至少一個氣體入口及聚酯聚合物顆粒入口、一個氣體出口及一個成品顆粒出口之容器。該容器較佳經絕緣以保持熱。氣體入口及成品顆粒出口理想地位於氣體出口及顆粒入口下方，較佳使氣體出口及顆粒入口朝向容器頂部且氣體入口及成品顆粒出口朝向容器底部。理想地將氣體在該容器內之床高之約 $\frac{1}{2}$ 處或更理想地約下部 $\frac{1}{4}$ 處引入容器內之床中。較佳在容器頂部引入顆粒，且藉由重力向容器底部移動，同時使氣體較佳與顆粒流方向呈逆流流動。顆粒累積於容器中以形成顆粒床，且顆粒藉由重力沿容器之長度向容器底部處之成品顆粒出口緩慢下降。床高不限，但較佳在連續過程中處於大體上恆定之高度，且為脫除區內含有顆粒之容器高度的至少75%。容器較佳具有至少約2，或至少4，或至少6之縱橫比L/D。儘管該方法可用其中顆粒將不流動且氣流可以任何方向穿過顆粒床之分批或半分批模式進行，但方法較佳為連續的，其中當將顆粒饋入容器中時，顆粒流自顆粒入口連續流至成品顆粒出口。

引入容器中且穿過顆粒床之至少一部分的合適氣體流動速率為足以與引入容器中之彼等者相比降低離開容器之顆粒上的殘餘乙醛量之速率。舉例而言，對於每小時裝入容

器中之每一(1)磅顆粒而言，引入容器之合適氣體流動速率為至少約0.0001標準立方呎/分鐘(SCFM)，或至少0.001 SCFM，或至少0.005 SCFM。高流動速率亦適用，但非必要，且應保持氣體流動速率足夠低以避免氣體泵、風扇或吹風機之不必要的能量消耗。另外，因為達成此等目標中之任一者或兩者通常需要使用高氣體流動速率，所以不需要過度冷卻顆粒或乾燥顆粒。另外，若發生顯著冷卻，則AA脫除速率可減緩，亦即在較低溫度下可需要更多時間以在成品顆粒中達成相同殘餘AA含量。對於每小時每一(1)磅裝載顆粒而言，氣體流動速率較佳決不高於約0.15 SCFM，或不高於0.10 SCFM，或不高於0.05 SCFM，或甚至不高於0.01 SCFM。

在保持低製造成本之同時，使氧化反應、變色最小化，保持顆粒之It.V.，且移除乙醛之最佳製程條件為在環境溫度下引入氣體，以在約150°C至約170°C之範圍內以介於每1 lb/hr PET約0.002 SCFM至約0.009 SCFM之範圍內的氣體流動速率將顆粒饋入垂直圓柱形容器中。容器之尺寸為使小球之滯留時間平均為約10小時至24小時之尺寸。

藉由利用本發明之方法，可在相對較短之總加工時間內或在類似加工時間內但在較溫和溫度下獲得具有適當高It.V.之聚合物，且製得(例如)呈小球形式之聚酯產物，其不僅不需固態化之費用及增長之加工時間，而且含有較少AA且在未來加工期間產生較少AA。若需要更高It.V.聚合物，則可藉由固態化進一步增大分子量。儘管此額外加工

步驟確實包括額外時間及費用，但此部分地藉由熔融相中之總聚合時間減少來補償。另外，固態化將進一步降低AA含量。

另外，可將某些使聚合物著色之藥劑添加至熔體中。在一態樣中，將上藍色劑添加至熔體中以降低所得聚酯聚合物熔融相產物之 b^* 。此等上藍劑包括藍色無機及有機色劑。另外，亦可將紅色劑用以調節 a^* 色。可使用諸如在美國專利第5,372,864號及第5,384,377號中所述之彼等色劑的有機色劑(例如藍色及紅色有機色劑)，該等專利係以其全文引用之方式經併入。有機色劑可以預混合組合物之形式饋入。該預混合組合物可為紅色與藍色化合物之純摻合物，或可將組合物預溶解或調漿於聚酯之原料(諸如乙二醇)之一者中。

所添加之色劑組份之總量視基礎聚酯中之固有黃色之量及色劑之功效而定。大體而言，使用組合有機色劑組份之至多約15 ppm之濃度及約0.5 ppm之最小濃度。上藍添加劑之總量通常介於約0.5至約10 ppm之範圍內。

可將色劑添加至酯化區或至縮聚區。在一態樣中，將色劑添加至酯化區或至縮聚區之早期階段中，諸如至預聚合反應器中。若將色劑調漿於乙二醇中，且若壓力在整個縮聚區中隨進程下降，則情況尤其如此。

本發明之聚酯聚合物及由此等聚合物製造之瓶預成型坯可含有再熱添加劑，因此相對於無再熱添加劑之對照試樣具有改良之再熱速率，其表現為二十盎司瓶預成型坯再熱

改良溫度(RIT)。因此，在各種態樣中，含有再熱添加劑之根據所主張之本發明的聚酯聚合物之二十盎司瓶預成型坯再熱改良溫度(RIT)可為約 0.1°C 至約 11°C ，或 1°C 至 11°C 。

用於聚酯聚合物中之再熱添加劑將視特定應用、再熱時間之所需減少及遠離零之 a^* 及 b^* 之減少連同遠離100之 L^* 亮度值之移動的容許水準而定。再熱藥劑之最大量可受限於所需再熱速率或 L^* 、 a^* 、 b^* 之維持及其他顏色特性(其可隨應用或顧客要求而變化)中一或多者。再熱添加劑對聚酯聚合物顏色之影響可使用三色顏色標度來判斷，諸如CIE $L^*a^*b^*$ 標度。 L^* 值介於0至100之範圍內且量測暗色至亮色。 a^* 值以正值為紅色且負值為綠色來量測紅色至綠色。 b^* 值以黃色具有正值且藍色具有負值來量測黃色至藍色。

在Fred W. Billmeyer, Jr., John Wiley & Sons, New York (1981)之*Principles of Color Technology*，第25-66頁中較詳細地討論顏色量測理論及實務，該文獻係以引用的方式併入本文中。

當對二十盎司瓶預成型坯量測時聚酯聚合物之 L^* 值一般應大於60，更佳至少65，且更佳然而至少為70。指定特定 L^* 亮度並不表示實際上使用具有特定側壁截面厚度之預成型坯，但僅在量測 L^* 之情況下，實際所用之聚酯聚合物(為達成測試且評估聚酯聚合物 L^* 之目的)經射出成形以製造具有0.154吋厚度之預成型坯。

當在具有0.154吋之標稱側壁截面厚度的二十盎司瓶預成型坯中量測時，所需聚酯聚合物顏色一般由較佳介於約負2.0至約正0.5或約負2.0至約正0.1之範圍內的a*座標值表示。關於b*座標值，一般需要製造具有介於負3.0，或負1.5至小於正5.0，或小於正4.0，或小於正3.8，或小於2.6之正值之範圍內的b*值座標之瓶預成型坯。

在本發明之又一態樣中，提供由包含本發明聚酯聚合物之預成型坯製得之飲料瓶，其中該預成型坯具有5°C或5°C以上之RIT及60或60以上之L*值。

在本發明之又一態樣中，提供由包含本發明聚酯聚合物之預成型坯製得之飲料瓶，其中該預成型坯具有5°C或5°C以上之RIT及60或60以上之L*值。

在各種其他態樣中，提供呈熔體、小球、片材、預成型坯及/或瓶形式之聚酯聚合物，其包含再熱添加劑，且其中由聚酯聚合物形成之預成型坯具有70或70以上，或79或79以上，或甚至80或80以上之預成型坯L*值，及10°C，或至少5°C，或至少3°C之RIT。

添加於本發明聚酯聚合物中之再熱添加劑包括(例如)活性碳、碳黑、銻金屬、錫、銅、銀、金、鈮、鉑、黑色氧化鐵及其類似物，以及近紅外吸收染料，其包括(但不限於)在以引用的方式併入本文中之美國專利6,197,851中所揭示之彼等者。在本發明之另一態樣中，可在PET聚合物之聚合期間或其後的任一點處添加作為再熱添加劑之氮化鈦顆粒，包括添加至酯化區，至包含預聚物區及後處理區

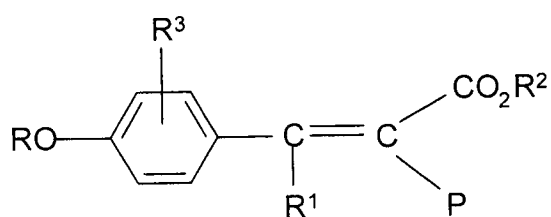
之縮聚區，添加至粒化區或粒化區之前，及在此等區之間或之中的任一點處。當固態化小球離開固態化反應器時，亦可將氮化鈦顆粒添加至其中。另外，氮化鈦顆粒可與其他饋入射出成形機中之饋料組合添加至PET小球中，或可獨立饋入射出成形機中。為了淨化，在未將聚酯組合物固化且分離為小球的情況下，可將顆粒添加於熔融相中或至射出成形機中。因此，在製造預成型坯之製程中之任一點處亦可將顆粒添加於熔體至成形製程中。在各情況下之添加點，顆粒可以純粉末形式，或以液體或聚合物濃縮物之形式添加，且可添加至未用過或回收之PET中，或以聚合物濃縮物之形式使用未用過或回收之PET作為PET聚合物載劑來添加。

以極細粉狀形式使用較佳為黑色之氧化鐵，例如約0.01 μm 至約200 μm ，較佳約0.1 μm 至約10.0 μm ，且最佳約0.2 μm 至約5.0 μm 。黑色氧化鐵之合適形式包括(但不限於)磁鐵礦及磁赤鐵礦。亦可使用紅色氧化鐵。例如在Pigment Handbook，第1卷，版權1973, John Wiley & Sons, Inc.之第323-349頁中描述此等氧化物。

併入本發明之基礎聚酯聚合物中之特定再熱添加劑以及其他添加劑(例如聚合物，諸如聚碳酸酯及PCR)可對聚酯聚合物及由此等本發明聚酯聚合物形成之產品的顏色具有強大影響。為修正此色移，可需要調節著色劑(本文中亦稱為"色劑")之量以製造聚酯聚合物及相應產品以滿足最終用途應用之要求。

可將其他組份添加至本發明之組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、脫模劑、抗氧化劑、紫外光吸收劑、著色劑、晶核形成劑、其他再加熱速率增強助劑、諸如滑石之黏性瓶添加劑，及填充劑及其類似物。

本發明之組合物視情況可另外含有一或多種在US 4,617,374中所揭示之類型的UV吸收化合物且該文獻係以全文引用的方式併入本文中。一實例包括呈共聚單體、側基或端基形式之與聚酯分子共價鏈接之UV吸收化合物。合適UV吸收化合物在聚酯加工溫度下熱穩定，在約320 nm至約380 nm之範圍內吸收，且自該聚酯聚合物中難以萃取或不可萃取。UV吸收化合物較佳提供小於約20%，或小於約10%之具有370 nm波長的UV光穿過12密耳(305微米)厚瓶壁之透射率。合適化學反應性UV吸收化合物包括下式之經取代次甲基化合物：



其中：

R為氫、烷基、經取代烷基、芳基、經取代芳基、環烷基、經取代環烷基或烯基，或聚環氧烷鏈，諸如聚氧化乙烯或聚氧化丙烯聚合物，各自視情況在作為嵌段或無規共聚物之聚合物鏈中具有一些氧化丙烯或氧化乙烯單元，該

聚環氧烷鏈具有介於500至10,000範圍內之數量平均分子量；

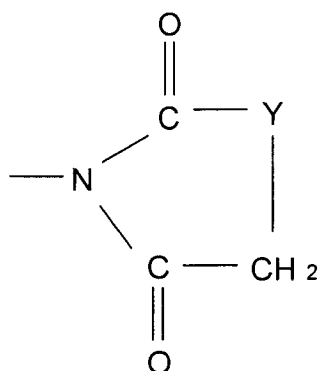
R^1 為氫或諸如烷基、芳基或環烷基之基團，其所有基團均可經取代；

R^2 為任何不干擾與聚酯之縮合的基團，諸如氫、烷基、經取代烷基、烯丙基、環烷基或芳基；

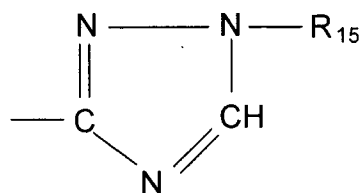
R^3 為氫或1-3個選自烷基、經取代烷基、烷氧基、經取代烷氧基及鹵素之取代基，且

P為氰基或諸如胺甲醯基、芳基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、雜環基、烷醯基或芳醯基之基團，其所有基團均可經取代。

較佳次甲基化合物為上式之彼等者，其中： R^2 為氫、烷基、芳烷基、環烷基、氰基烷基、烷氧基烷基、羥烷基或芳基；R選自氫；環烷基；經烷基、烷氧基或鹵素中之一或兩者取代之環烷基；苯基；經1-3個選自烷基、烷氧基、鹵素、烷醯基胺基或氰基之取代基取代之苯基；直鏈或支鏈低碳烯基；直鏈或支鏈烷基，且此烷基係經1-3個選自以下基團之取代基取代：鹵素；氰基；琥珀醯亞胺醯基；戊二醯亞胺醯基(glutarimido)；酞醯亞胺基；鄰苯二甲醯噁啉酮基(phthalimidino)；2-吡咯啉酮基；環己基；苯基；經烷基、烷氧基、鹵素、氰基或烷基磺醯胺基(alkylsufamoyl)取代之苯基；乙烯基磺醯基；丙烯醯胺基；胺磺醯基(sulfamyl)；苄醯基磺酸醯亞胺基；烷基磺醯胺基；苯基磺醯胺基；烯基羰基胺基；下式之基團：



其中 Y 為 -NH-、-N-烷基、-O-、-S- 或 -CH₂O-；-S-R₁₄；SO₂CH₂CH₂SR₁₄；其中 R₁₄ 為烷基、苯基、經鹵素、烷基、烷氧基、烷醯基、胺基或氰基取代之苯基；吡啶基、嘓啶基、苯并噁唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基；或下式之基團：



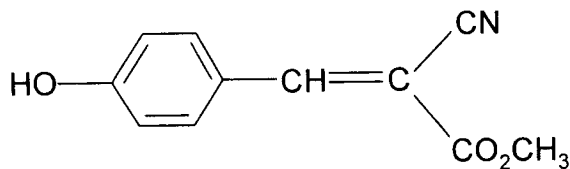
-NHXR₁₆、-CONR₁₅R₁₅ 及 -SO₂NR₁₅R₁₅；

其中 R₁₅ 選自 H、芳基、烷基及經鹵素、苯氧基、芳基、-CN、環烷基、烷基磺醯基、烷硫基或烷氧基取代之烷基；X 為 -CO-、-COO- 或 -SO₂-，且 R₁₆ 選自烷基及經鹵素、苯氧基、芳基、氰基、環烷基、烷基磺醯基、烷硫基及烷氧基取代之烷基；且當 X 為 -CO- 時，R₁₆ 亦可為氫、胺基、烯基、烷基胺基、二烷基胺基、芳基胺基、芳基或呋喃基；烷氧基；經氰基或烷氧基取代之烷氧基；苯氧基；或經 1-3 個選自烷基、烷氧基或鹵素取代基之取代基取代的苯氧基；且

P 為 氰基、胺甲醯基、N-烷基胺甲醯基、N-烷基-N-芳基

胺甲醯基、N,N-二烷基胺甲醯基、N,N-烷基芳基胺甲醯基、N-芳基胺甲醯基、N-環己基胺甲醯基、芳基、2-苯并噁唑基、2-苯并噻唑基、2-苯并咪唑基、1,3,4-噻二唑-2-基、1,3,4-噁二唑-2-基、烷基磺醯基、芳基磺醯基或醯基。

在所有上文定義中，烷基或二價脂族部分或各種基團之部分均含有1-10個碳，較佳1-6個碳，直鏈或支鏈。較佳UV吸收化合物包括其中R及R¹為氫，R³為氫或烷氧基，R²為烷基或經取代烷基且P為氰基之彼等者。在此態樣中，較佳種類之經取代烷基為經羥基取代之烷基。最佳聚酯組合物包含約10 ppm至約700 ppm之以下化合物的反應殘基：



在美國專利第4,617,374中進一步揭示此等化合物、其製造及併入聚酯中之方法，該專利之揭示內容係以引用的方式併入本文中。UV吸收化合物可以重量計約1 ppm至約5,000 ppm，較佳約2 ppm至約1,500 ppm之間且更佳以重量計約10 ppm與約500 ppm之間的量存在。亦可使用UV吸收化合物之二聚體。可使用兩種或兩種以上UV吸收化合物之混合物。另外，因為UV吸收化合物與聚合物之主鏈反應或共聚合至聚合物之主鏈中，所以所得聚合物顯示改良之可加工性，包括降低由於析出(plateout)及/或揮發及其

類似情況引起之UV吸收化合物之損失。

當擠壓式塑性計中在295°C下加工5分鐘時，在熔融相製程中製造之固體顆粒較佳具有20 ppm或20 ppm以下，或16 ppm或16 ppm以下，或12 ppm或12 ppm以下，或10 ppm或10 ppm以下，或8 ppm或8 ppm以下，或6 ppm或6 ppm以下之乙醛產生率。本發明之方法不需在295°C下將顆粒熔融5分鐘以製造成形物品。類似於在本說明書通篇所陳述之所有其他量測條件，此等量測條件不需為聚合物或操作條件之所述特徵或特性之一部分，且僅作為確定聚合物是否擁有該特徵之框架或參考來陳述，而不論聚合物實際是否於所述之量測條件下製備或加工。對CEAST或Tinius Olsen擠壓式塑性計應用295°C歷時5分鐘之條件，該等擠壓式塑性計具有相對較低之剪應力且不會幾乎即刻熔融聚酯。微型注射器具有較大剪應力，將聚酯幾乎即刻熔融，且將需要較溫和條件以製造約相同之AA含量。舉例而言，對於相同聚酯試樣，微型注射器在於285°C下加工5分鐘後比CEAST擠壓式塑性計於295°C下加工5分鐘後產生更高之AA產生含量。

與已由省略步驟b)中添加催化劑去活化劑製得之顆粒相比，藉由此方法製得之顆粒較佳具有至少約10%或10%以上，或至少20%或20%以上，或至少30%或30%以上，或至少40%或40%以上，或至少50%或50%以上，或至少60%或60%以上之AA產生率降低。AA產生率之降低係藉由如下步驟計算：自省略步驟b)(且所有其他者均相等)之顆粒的

比率減去步驟b)之顆粒的AA產生率，該差除以省略步驟b)之比率，且乘以100。

在另一態樣中，諸如預成形坯(例如20盎司預成形坯)之物品中之游離AA含量為約11 ppm或11 ppm以下，或9 ppm或9 ppm以下，或7 ppm或7 ppm以下，或5 ppm或5 ppm以下，或4 ppm。就20盎司預成形坯而言，以275°C至290°C或約285°C之射出成形機筒溫度及約2分鐘或2分鐘以下之聚合物熔體滯留時間來使預成型坯成形。

僅出於對預成形坯測試之目的，在收集用於測試之預成形坯之前停用(line out)射出成形機，亦即對於八穴機，將前30射丟棄。自單穴模收集二十個連續預成型坯；亦即，八個穴中一個穴，自其歷史性製造具有最高AA測試之預成型坯。在20個預成形坯中，隨機選取五個裝入一個袋中，再隨機選取五個裝入另一個袋中，且保留十個用於(若需要)往後之研磨及再測試。慣例為在研磨預成形坯之前將其保存於冷凍器中；然而，此非必要。在研磨之前，使預成形坯在液氮中冷卻。按照ASTM F2013-00來研磨整個預成型坯。低溫研磨第一個袋中之五個預成型坯，且取回兩個試樣用於殘餘或游離AA測試。研磨後，應將試樣保存於冷凍器中直至測試游離AA之時間。低溫研磨第二個袋中之五個預成型坯，且取回兩個試樣用於殘餘或游離AA測試。按照ASTM F2013-00且以隨機順序測試試樣。各試樣測試兩次。

在後期添加磷化合物至由鈦化合物催化之聚酯熔體中的

情況下，現可能使聚酯聚合物顆粒成形為物品，諸如預成型坯，其在不需添加AA淨化劑或其他AA降低添加劑的情況下具有足夠低以便適用於水瓶應用之游離AA含量。另外，在不存在AA降低添加劑之情況下，此類具有低游離AA含量及低AA產生率之聚合物顆粒可於熔融相中聚合至高It.V.(至少約0.69 dL/g，或至少0.70 dL/g，或至少0.72 dL/g，或至少0.74 dL/g，或至少0.76 dL/g，或至少0.80 dL/g，或至少0.82 dL/g，或至少0.84 It.V.)而不必要在固態下聚合聚合物。另外，因為此類聚酯顆粒不需添加AA淨化劑的情況下具有足夠低以便適用於水瓶應用之AA產生率且可聚合至高It.V.，此類聚酯顆粒適用於兩用應用：其具有一些水瓶所需之低AA產生率及CSD瓶所需之高It.V.；因此，一種類型之聚酯顆粒可用於兩種應用。儘管在開始射出成形方法之前可使用降低游離AA低於3 ppm之AA脫除處理，但此AA脫除過程將不需要移除與具有後期添加之磷化合物的Sb催化PET將需要移除之游離AA同樣多的游離AA。

對AA脫除製程之需要及AA脫除製程之長度視熔融相製造之後存在於聚酯聚合物顆粒中的殘餘AA量而定且視顧客對顆粒中殘餘AA之規格(其可視應用而變化)而定。將在熔融相製造之後存在於聚酯聚合物顆粒中之殘餘AA量理想地降低(例如)至約5 ppm或5 ppm以下，或4 ppm或4 ppm以下，或3 ppm或3 ppm以下，或2 ppm或2 ppm以下，或1 ppm或1 ppm以下之含量。

在又一態樣中，饋入熔融區中之固體顆粒的游離AA可為(例如)約10 ppm或10 ppm以下，或7 ppm或7 ppm以下，或5 ppm或5 ppm以下，或3 ppm或3 ppm以下。

可對固體顆粒或預成型坯量測游離AA。

用以測定聚酯聚合物組合物中之游離AA含量的方法為測試方法ASTM # F2013-00。此測試方法用以量測顆粒、粉末、預成型坯、瓶及聚酯聚合物組合物可採取之任何其他形式中之游離乙醛含量。為達成量測殘餘或游離乙醛之目的，根據下述方法來測試試樣。

用於量測試樣(預成型坯、小球、粉末或其他形式)上游離乙醛含量之測試程序為ASTM # F2013-00測試方法。經由配備有1.0孔篩之Wiley研磨機低溫研磨試樣。最終研磨之物質具有小於800 μm 之粒度。將試樣之一部分(0.20 g)稱重於20 ml頂空小瓶中，將其密封，且接著在150°C下加熱六十分鐘。加熱後，將經密封之PET聚合物試樣上方之氣體注入毛細管GC管柱上。分離游離乙醛，且接著計算存在於試樣中之游離乙醛之ppm。經計算之乙醛量表示試樣中所存在之游離或殘餘乙醛的量。

因為製造預成型坯，在射出成形之前將小球熔融於擠壓機中，所以為量測預成型坯之乙醛產生率，在不使預成型坯經受另一熔融史之情況下，使用如上所述之此ASTM # F2013-00方法已足夠。藉由熔融擠壓或射出成形，聚合物熔體中之AA前驅體有機會轉化為乙醛。

可對固體顆粒量測乙醛產生率。然而，出於量測游離乙

醛產生之目的，必須使試樣經受第二個熔融史以測定所產生之游離乙醛含量。若試樣為除先前熔融相縮聚步驟外未經受熔融步驟之顆粒或粉末，則首先根據下述試樣製備程序來處理該試樣，其後將試樣提交給ASTM # F2013-00測試方法用於分析。

試樣製備：出於量測乙醛產生率之目的，且若試樣在熔融相縮聚之後未見熔融史，則在將試樣提交ASTM # F2013-00測試之前根據此方法來製備試樣。在烘箱中於115°C下在真空下(25-30吋Hg)以4 SCFH氮淨化加熱聚合物粉末(研磨以穿過3 mm篩)之試樣歷時至少48 h。儘管隔夜乾燥將足以僅移除水，但在僅熔融相合成之後且在AA產生測試之前亦將此延長之烘箱處理用以脫附約1 ppm或1 ppm以下存在於高IV粉末中之殘餘AA。若小球預先並未脫除大部分殘餘AA(目標：1 ppm或1 ppm以下)，則有必要使殘餘AA自小球脫附。於上述條件下在殘餘AA移除之前將小球研磨至穿過2 mm篩。若未進行研磨，則由於較大粒度(較長擴散途徑)因此將耗時較長且/或需要較高溫度以使殘餘AA自小球解脫附至約1 ppm或1 ppm以下。可對小球採用任何合適之乙醛脫除揮發成份技術以使游離乙醛之含量降低至約1 ppm或1 ppm以下，其包括使熱惰性氣體在小球上通過歷時足以使殘餘乙醛降低至所需含量之時間段。乙醛脫除揮發成份溫度較佳不應超過165°C，或更佳不超過160°C，或甚至更佳不超過150°C。接著使用鋼桿將試樣封裝於經預熱之亦稱為擠壓式塑性計之Tinius Olsen熔融指

數儀 (melt indexer) 中。根據 ASTM D 1238 校正孔模。將少量物質淨化出底部，接著將其堵塞。將活塞桿組件置於筒頂部。將 225 g 重量置於活塞桿頂部上以將該桿保持於該筒內下方。將聚合物保持在 295°C 下歷時 5 分鐘。接著自筒底移除孔塞。經由大重量及操作者壓力，將擠出物推出筒而進入冰水浴中。將擠出物拍乾，密封於袋中且置於冷凍器中直至進行 ASTM # F2013-00 測試。

或者，使用 CEAST 型號 7027 模組熔融流儀器。起始 AA 產生程式，其將保持 295°C 之溫度且將在 5 分鐘內以如儀器之韌體中所規定之恆定流動速率擠出熔融 PET 材料。當將擠出物推出筒且進入冰水浴時，收集試樣，拍乾，密封於袋中且置於冷凍器中直至進行 ASTM # F2013-00 測試。

以 Ceast 型號 7027 模組熔融流或任何類似之擠壓式塑性計儀器，可在聚酯樹脂中產生乙醛；然而，Ceast 7027 儀器為較佳，因為此儀器之自動功能藉由保持聚合物於擠壓筒內部之接觸時間一致來降低測試可變性。在此特定型號之儀器中整合有在測試程序開始時自動裝填樹脂。該儀器裝備有機械化平台，該平台將材料推出筒外直至活塞位於筒底上方之規定高度處。接著平台將活塞桿保持於適當位置，允許樹脂加熱且產生乙醛。在規定保持時間結束時，平台在以恆定速度行進的同時將樹脂之剩餘物自筒擠壓出。此等步驟消除自裝填材料直至最終擠壓步驟之結果的可變性之可能性。經由筒設計，載入聚合物之可變性降低，但並未使聚合物之載入自動化。

可以上文之方式在265°C至305°C之溫度範圍內產生乙醛。在275°C與295°C之間獲得最一致之結果。樹脂保持於筒內之時間長度當在2分鐘與15分鐘之間時展示良好結果。5分鐘至10分鐘之範圍展示最佳之可重複性及材料之間的差別。就本發明所述之AA產生數目而言，使用295°C及5分鐘。

使用乙醛產生及測試之此方法允許在無需大量材料用於評估(諸如瓶預成型坯成形)之情況下就乙醛產生而言來篩選聚酯樹脂。在此方法中可使用少至10公克之材料，從而使其理想用於測試實驗室試樣。

在本發明中，現可能向後續熔融加工步驟(例如擠壓/射出成形)提供未經固態聚合製得之聚酯聚合物顆粒饋料，其兼具有低殘餘乙醛及低乙醛產生率。有利地，不必再將聚酯顆粒之熔融相製造控制或侷限於低製造溫度下以製造具有低殘餘乙醛含量(例如小於約13 ppm)之聚酯聚合物顆粒。代之以，現可自具有可接受之產量或製造速率的聚酯聚合物之熔融相製造來獲得具有低殘餘乙醛含量及低乙醛產生之聚酯聚合物顆粒。藉由此方法，具有寬製造窗之穩固熔融相製造方法為可行，其中添加乙醛淨化劑並非必需或所需，該方法允許使用習知Ti催化劑組合物，且允許聚酯聚合物增至高It.V.。藉由使Ti催化劑去活化，使得乙醛前驅體之轉化並不在真空已在僅熔融相製造方法中釋放之後在後續轉移管道中及在後續熔融加工期間發生，可將適於製造預成型坯之具有低AA之顆粒提供於射出成形機

中。

將本發明之顆粒直接或間接以散裝形式封裝於貨運容器中，接著將其運至顧客或經銷商。較佳在將顆粒封裝於貨運容器中之前的任一時點均不使顆粒固態聚合的情況下，使結晶顆粒經受本文所述之任何加工。除固態聚合外，可在所表述步驟之任一者中間使顆粒經受大量額外加工步驟。

貨運容器為用於經由陸地、海洋或航空來運送之容器。實例包括軌道自動車、曳引車(semi-tractor)拖車式容器、Gaylord箱、殼船或任何其他用以將成品聚酯顆粒輸送至顧客的容器。顧客通常為將顆粒轉化為預成形坯或其他成形物品之轉化實體。

貨運容器含有散裝聚酯聚合物顆粒。散貨佔用至少3立體公尺之體積。在較佳態樣中，貨運容器中之散貨佔用至少5立方公尺或至少10立方公尺之體積。

在一態樣中，提供成品聚酯聚合物顆粒，其包含：

在熔融相聚合製造中所得之至少約72 dL/g或72 dL/g以上，或0.74 dL/g或0.74 dL/g以上，或0.76 dL/g或0.76 dL/g以上，或0.80 dL/g或0.80 dL/g以上之It.V、

至少約20%或至少30%之結晶度、

約10 ppm或10 ppm以下，或5 ppm或5 ppm以下，或3 ppm或3以下之殘餘乙醛含量、

鈦原子、

磷原子、

小於約 20 ppm，或小於 18 ppm，或小於 16 ppm，或小於 14 ppm，或小於 12 ppm 之乙醛產生率，或相對於未添加催化劑去活化劑之組合物，至少約 10%，或至少 20%，或至少 30%，或至少 40%，或至少 50%，或至少 60% 或 60% 以上之乙醛產生率或預成形坯 AA 之降低。

不含有機乙醛淨化劑，且

其未經固態聚合。

此等顆粒較佳具有約 5 或 5 以下，或 3 或 3 以下之 b^* ，及至少約 55，或至少 60，或至少 65，或 70 或 70 以上，或 73 或 73 以上，或 76 或 76 以上，或 79 或 79 以上之 L^* 。此等顆粒較佳不含有 AA 淨化劑。

"成品"顆粒意謂顆粒製造商已使其經受製造準備饋入與成形機相關聯之乾燥器料斗或直接饋入用於將顆粒轉化為物品之成形機中的顆粒所需之所有加工條件而無需顆粒製造商進行任何其他加工步驟的顆粒。

可藉由熟習此項技術者已知之任何習知技術來熔融加工聚酯顆粒從而形成物品。舉例而言，將結晶為至少約 20% 之結晶度的聚酯顆粒饋入一機器中，該機器用於將熔體熔融擠壓及射出成形為諸如適用於拉伸吹製成形為飲料或食物容器之預成型坯的形狀，或並非射出成形，而是僅擠壓為諸如片材之其他形式。用於形成物品之合適方法為已知，且包括擠壓、擠壓吹製成形、熔融鑄造、射出成形、熔體至成形方法、拉伸吹製成形 (SBM)、熱成型及其類似方法。

可由熔融相產物及本發明之聚酯聚合物組合物形成之成形物品之種類的實例包括片材；膜；包裝及容器，諸如預成型坯、瓶、廣口瓶及盤子；桿；管；蓋子；及長絲及纖維。適用於保存水或碳酸飲料之由聚對苯二甲酸乙二酯製造之飲料瓶，及適用於保存經熱填充於瓶中之飲料的熱定形飲料瓶為由本發明之結晶小球製得之瓶類型的實例。盤子之實例為可兩用烘烤(dual ovenable)之盤子及其他CPET盤。

在本發明之另一態樣中，提供製造物品之方法，其包含：

(i) 引入固體聚酯聚合物顆粒，其具有：

在熔融相聚合中所得之至少約0.72 dL/g，或至少0.74 dL/g，或至少0.76 dL/g，或至少0.80 dL/g之It.V、

至少20%之結晶度、

10 ppm或10 ppm以下之殘餘乙醛含量、

包含鈦物質之縮聚催化劑組合物的殘餘物，

催化劑去活化劑之殘餘物，其較佳含有磷原子；

且不含添加之有機乙醛淨化劑，

於熔融加工區中且將顆粒熔融以形成熔融聚酯聚合物組合物；且

(ii) 自熔融聚合物組合物形成包含片材、膜、股線、管、纖維或成形部件之物品。

該熔融聚合物組合物形成為物品，該物品具有小

於約 20 ppm，或 18 ppm 或 18 ppm 以下，或 16 ppm 或 16 ppm 以下，或 14 ppm 或 14 ppm 以下，或 12 ppm 或 12 ppm 以下，或 10 ppm 或 10 ppm 以下之乙醛產生率(如藉由在 295°C 下在擠壓式塑性計中將一部分聚酯顆粒熔融 5 分鐘來量測)，或相對於未添加催化劑去活化劑之相同組合物，具有至少約 20%，或至少 30%，或至少 40%，或至少 50%，或至少 60% 之乙醛產生率或預成型坯 AA 之降低。

在此態樣中，將在熔融相中所製造之經 Ti 催化之聚酯聚合物顆粒製為高 It.V.，且因在饋入熔融加工區之顆粒中不存在乙醛淨化劑的情況下兼具有低殘餘乙醛及低乙醛產生率而以適於饋入熔融加工區之形式提供。在此情況下，使用上述賦予顆粒以熔融史之試樣製備技術來對顆粒饋料量測乙醛產生。在此態樣中，可藉由氣體脫除由熔融相製造方法所製造之顆粒來使殘餘乙醛降低至小於 10 ppm 乙醛。另外，添加於熔融相中之催化劑去活化劑至少部分抑制聚合物中之 Ti 催化劑殘餘物將乙醛前驅體轉化為乙醛。在此態樣中，饋入熔融加工區中之顆粒較佳未經固態聚合。藉由僅熔融相合成製得之聚酯顆粒具有小表面至中心之分子量梯度且在熔融加工期間遭受小於習知聚酯之 It.V. 損失。舉例而言，瓶及/或預成型坯，及尤其諸如碳酸清涼飲料之飲料瓶或水瓶係由本發明之顆粒製造，且顆粒 It.V. 與預成型坯及/或瓶之 It.V. 之間的 It.V. 差不多於約 0.04 dL/g，或不多於 0.03 dL/g，或不多於 0.02 dL/g。

在另一態樣中，成形物品較佳無有機乙醛淨化劑。在另一態樣中，在熔融加工步驟中添加至固體聚酯顆粒中之成份不包括有機乙醛淨化劑。

在另一態樣中，提供製造物品之方法，其包含：

(i) 引入固體聚酯聚合物顆粒，其具有：

在熔融相聚合中所得之至少 0.72 dL/g 之 It.V.、

至少 20% 之結晶度、

10 ppm 或 10 ppm 以下之殘餘乙醛含量、

包含鈦物質之縮聚催化劑組合物的殘餘物，且

不含乙醛淨化劑、

於熔融加工區中且將顆粒熔融以形成熔融聚酯聚合物組合物；且

(ii) 自熔融聚合物組合物形成包含片材、股線、纖維或成形部件之物品，其中諸如預成形坯或 20 盎司瓶之物品具有小於或等於約 10 ppm 之乙醛，或 8 ppm 或 8 ppm 以下，或 6 ppm 或 6 ppm 以下，或 4 ppm 或 4 ppm 以下之乙醛。

可藉由 ASTM F2013-00 來量測成形物品上之游離 AA 之量。使用 285°C 之筒溫設置及約 2 分鐘之熔體滯留時間來製造成形物品。預成形坯可以多種射出成形筒溫及滯留時間自本發明之顆粒製造。本文給出特定射出成形條件僅以提供預成形坯 AA 之規定數值的由來且不將本發明限於特定射出成形條件。或者由本發明之顆粒製造的預成型坯相對於由未經添加催化劑去活化劑之組合物製造的預成型坯具

有至少約20%，或至少30%或30%以上，或至少40%或40%以上，或至少50%或50%以上，或至少60%或60%以上之預成形坯游離AA之降低。

在此態樣中，對諸如預成型坯之物品量測殘餘乙醛之含量。在此情況下，由於顆粒在射出成形機中熔融，因此不需將第二熔融史(將熔體製造視作第一熔融史)賦予預成形坯試樣。應自在預成形坯中所得之殘餘乙醛值上減去在乾燥後但在射出成形之前存在於顆粒中之殘餘乙醛量。

在熔融加工擠壓機中，可將其他組份添加至擠壓機中以增強小球之效能特性。可將純或處於液體載劑中的此等組份添加至本體聚酯小球中，或可添加至呈固體聚酯濃縮物形式之本體聚酯小球中，該固體聚酯濃縮物含有排放(let down)於本體聚酯中之至少約0.5重量%之聚酯聚合物中之組份。合適組份之類型包括結晶助劑、抗衝擊改質劑、表面潤滑劑、脫模劑、化合物、抗氧化劑、紫外光吸收劑、著色劑、晶核形成劑、再熱速率增強助劑、諸如滑石之黏性瓶添加劑，填充劑及其類似物。所有此等添加劑及許多其他者及其用途在此項技術中為熟知且不需加以廣泛討論。

如上所述，催化劑去活化劑在縮聚過程之後期或在其後但在固化之前添加。在另一態樣中，儘管大部分催化劑去活化劑係在縮聚過程之後期或在其後但在固化之前添加，但一部分可於縮聚過程之早期添加。需考慮催化劑去活化劑之任何早期添加對製造速率之影響；因此，若存在，則

僅應在早期添加小部分。另外，當聚酯熔體含有在製程相當早期添加之催化劑去活化劑時，後期添加之較多催化劑去活化劑就降低AA產生率而言可能不如後期添加之相同總量有效。當在後期添加之前所添加之總催化劑去活化劑的百分比如早期規定增大時，此可更成問題。

除其中在製造聚酯聚合物之熔融相製程期間添加全部量之催化劑去活化劑的態樣外，在另一態樣中，全部量之催化劑去活化劑以至少兩部分添加至聚酯聚合物中，至少一者係在製造聚酯聚合物之熔融相製程中，且至少另一者係在聚酯聚合物固化後且在自聚酯聚合物形成物品前之任一點，諸如在習知在用於製造物品之擠壓機或射出成形機中進行之熔融加工聚酯聚合物以製造物品期間。在又一態樣中，在固化之後且在製造物品之前，例如在藉由射出成形將聚酯聚合物熔融加工為瓶預成型坯期間，添加全部量之催化劑去活化劑。

在自熔融相製造製程固化之後，催化劑去活化劑之部分或全部添加可藉由以下步驟來實現：將催化劑去活化劑與聚酯聚合物顆粒熔融混配以形成含有隨機分散之催化劑去活化劑化合物的聚酯聚合物顆粒之固體濃縮物，其後將濃縮物連同聚酯顆粒饋料流饋入熔融加工區以製造物品；或催化劑去活化劑流可作為純流或在以液體載劑製成之漿料或分散液中，連同聚酯聚合物顆粒流直接添加至熔融加工區中以製造物品。因此，在一態樣中，在無後期添加之催化劑去活化劑之情況下，自熔融相製程製得非晶固體聚酯

聚合物顆粒，且結晶，接著藉由混配擠壓或在射出成形製程之擠壓機部分中使催化劑去活化劑與聚酯聚合物摻合，該射出成形製程諸如用以在擠壓機中將固體、液體或熔融成份熔融摻合為聚酯聚物流，或用以藉由射出成形製程中之擠壓來製造成形物品，或在任何其他混合器件中摻合。在此態樣中，在無後期添加之催化劑去活化劑之情況下自熔融相製程製得之固體聚酯聚合物顆粒視情況經製造為具有足夠結晶性以經受未經包覆螺桿下之擠壓，亦即聚酯聚合物顆粒不是非晶形，且因此不需要獨立結晶步驟。

在此態樣中，引入催化劑去活化劑之混合器件可為射出成形製程之部分，或其可為在射出成形之前的獨立步驟。催化劑去活化劑可以純形式、在液體載劑中或經由聚合物濃縮物加以引入。因為與聚合物載劑中之催化劑的反應可降低效用，所以純的或在液體載劑中之形式的引入為較佳。若催化劑去活化劑為液體且以純形式添加，則在環境條件下之混合器可用以在進入擠壓機之前以液體添加劑塗佈小球。若使用聚合物濃縮物途徑，則可在環境條件下將濃縮物小球與僅在熔融相中製得之小球乾摻合以製造"椒鹽"型摻合物。將此等相同註解及方式適用於熔融摻合催化劑去活化劑與固態化小球。

若小球經固態聚合，則此態樣尤其適用。將催化劑去活化劑併入熔融相中在一些情況下可降低固態化速率。若希望將聚酯小球固態聚合，則在小球已經受固態聚合過程之後添加催化劑去活化劑為有利的。

在一態樣中，自藉由本發明之方法獲得之聚酯聚合物製造之瓶預成型坯將具有至少約50，或至少60，或至少65，或至少70之L*。在另一態樣中，自藉由本發明之方法獲得之聚酯聚合物製造之瓶預成型坯將具有不大於約5.0，或不大於3.0之b*值，同時保持至少50，或至少60，或至少65，或至少約70之L*亮度。

相對於用於此方法中之鈦原子，後期添加之作為催化劑去活化劑的磷之量不受限制，但需考慮存在於熔體中之鈦金屬及其他金屬之量。磷莫耳數與鈦莫耳數之比理想地為至少約0.15:1，或至少0.3:1，或至少0.5:1，或至少0.7:1，或至少1:1，或至少2:1。

本發明可藉由其態樣之額外實例來進一步說明，但應瞭解包括此等實例僅是為了達成說明之目的且並不意欲限制本發明之範疇。

實驗

在本說明書通篇所述之It.V.值係以dL/g單位來闡述，其自25°C下於60重量%之苯酚及40重量%之1,1,2,2-四氯乙烷中量測之固有黏度計算得。以0.25 g/50 mL之濃度將聚合物試樣溶解於溶劑中。對於實例部分中之試樣而言，使用Rheotek玻璃毛細管黏度計測定聚合物溶液之黏度。此黏度計之操作原理的描述可見於ASTM D 4603中。由量測之溶液黏度計算固有黏度。以下等式描述此等溶液黏度量測及後續計算為Ih.V.且自Ih.V.計算為It.V.：

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

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

\ln = 自然對數

t_s = 經由毛細管之試樣流動時間

t_0 = 經由毛細管之溶劑空白試樣流動時間

C = 以公克/100 毫升溶劑 (0.50%) 表示之聚合物濃度

特性黏度為聚合物之比黏度在無限稀釋下之極限值。其係由以下等式定義：

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

其中 η_{int} = 特性黏度

η_r = 相對黏度 = t_s/t_0

η_{sp} = 比黏度 = $\eta_r - 1$

儀器校正包括標準參考物質之三次重複測試，且接著應用適當數學等式以產生 "接受" Ih.V. 值。用於校正之三個值應在 0.010 範圍內；否則，修正問題且重複標準之測試直至在此範圍內獲得三個連續結果。

$$\text{校正因子} = \frac{\text{參考材料之接受之 Ih.V.}}{\text{三次重複測定之平均值}}$$

可使用如下之 Billmeyer 等式估計特性黏度 (It.V. 或 η_{int})：

$$\eta_{int} = 0.5 [e^{0.5 \times \text{修正 Ih.V.}} - 1] + (0.75 \times \text{修正 Ih.V.})$$

用於估計特性黏度 (Billmeyer 關係) 之參考文獻為 J. *Polymer Sci.*, 4, 第 83-86 頁 (1949)。

或者使用 Viscotek 改良差示黏度計來測定聚合物溶液之

黏度。差壓黏度計之操作原理的描述可見於ASTM D 5225中。自Viscotek型號Y501相對黏度計使用以下等式來計算各試樣之未修正固有黏度(η_{inh})：

$$\eta_{inh} = [\ln(P_2/KP_1)]/C$$

其中 P_2 = 毛細管中之壓力 P_2

P_1 = 毛細管中之壓力 P_1

\ln = 自然對數

K = 自基線讀數獲得之黏度常數

C = 以公克/100毫升溶劑表示之聚合物濃度

基於以標準參考物質之校正的修正Ih.V.係如下來計算：

修正Ih.V. = 計算Ih.V. × 校正因子

可對研磨為粉末或成形為圓盤或成形為預成型坯或吹製為瓶之樣品量測 L^* 或 b^* 色，如下所解釋。若所報導之藉由此等測試方法中之任一者自所量測之樣品獲得的 L^* 或 b^* 值處於隨附申請專利範圍中所表述之範圍內，則認為樣品處於隨附申請專利範圍中之規定 L^* 或 b^* 色範圍內。舉例而言，當藉由一種測試方法量測時在規定 b^* 範圍以外但當藉由另一測試方法量測時在規定 b^* 範圍以內之 b^* 色值被認為在規定範圍內之聚合物，因為其藉由測試方法之一滿足規定 b^* 色範圍。

對根據以下方法中任一者製備之樣品進行 L^* 及 b^* 色值量測。或者，對研磨成穿過3 mm篩之粉末的聚酯聚合物量測色值。

對於粉末樣品而言，使用採用漫射(diffuse)/8°(照明/視

角)球體光學幾何學之 HunterLab UltraScan XE(Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston VA)以反射比(包括鏡面反射比)進行顏色量測。使用 CIELAB 標度以 D65 光源及 10° 觀察器來報導結果。有規律地使分光光度計標準化，且採用 UV 對照，且遵照 HunterLab 建議來保持於校正中。將可選玻璃端口板(port plate)安裝於反射端口處以最小化球體之污染。將粉末置於金屬灰色之單元(cell)中，除玻璃前部外。光學級玻璃自該單元之前部凹入 0.062" 且玻璃本身為 0.092" 厚。試樣區域為 0.71" 深，1.92" 寬，2.35" 高。藉由使用實驗室微型渦流器 (VWR International, West Chester, PA) 將試樣振動 20 秒鐘從而允許粉末沈降。使玻璃單元保持與反射端口齊平且以黑色不透明蓋片覆蓋。評估單一單元裝填且將單元移除且置換以對各試樣進行三次重複量測。所報導之值應為三個重複量測之平均值。

研磨成粉末之聚酯聚合物樣品較佳具有例如約 15% 之最小結晶度。因此，期望當自此方法分析瓶時應小心，因為瓶具有較低結晶性之區域。在不可能自非晶聚合物分離結晶聚合物之情況下，預期圓盤方法(disc method)將較好地適於評估色值。

使用 Daga 微混配器 (MicroCompounder)/微注射器，自成形於圓盤 (3 cm 直徑，具有在 66 密耳至 68 密耳範圍內之厚度) 中之聚合物量測顏色。在圓盤之情況下，將 HunterLab UltraScan 分光光度計用以量測三個堆疊在一起 (在約 198 密耳至 204 密耳厚度之範圍內) 之圓盤上之 L^* 、 a^*

及 b^* 。自待分析之聚酯試樣製備一系列三個 3 cm 直徑、約 65-68 密耳厚之透明圓盤。藉由在 278°C 之溫度下、在流至饋料喉 (feed throat) 之 1.4 scfh 氮流下及在 283-285°C 下進入微注射器筒之 120 rpm 螺桿速度下擠壓各聚酯試樣來進行圓盤製備。在嘗試使任何圓盤成形之前，應以物質將筒淨化。使用對注射活塞 100 psig 之注射器壓力來製備最終圓盤。藉由冷卻水循環將成形之圓盤保持在 10-20°C 之溫度範圍。可使用替代性擠壓設備，其限制條件為試樣在此等溫度下熔融且在規定速率下經擠壓。使用具有 10° 觀察角及累計球幾何結構之 D65 發光光源來操作 HunterLab UltraScan 分光光度計。以總透射 (TTRAN) 模式進行顏色量測，其中量測直接透射過試樣之光及漫散射之光。使用在光源前之固持器將三個圓盤堆疊在一起，使具有最大表面積之區域與光源垂直置放。

使用差示掃描熱量測定 (DSC) 來測定聚合物結晶性。用於此量測之試樣重量為 10 ± 1 mg。較佳低溫研磨經受分析之樣品。進行第一加熱掃描。以 20°C/分鐘之速率將試樣自約 25°C 加熱至 290°C，且測定熔融吸熱 (一或多個) 面積減去任何結晶放熱面積之絕對值。此面積對應於熔融淨熱且以焦耳表示。100% 結晶 PET 之熔融熱視為 119 焦耳/公克，因此小球之結晶性重量百分比經計算為熔融淨熱除以 119，且接著乘以 100。除非另作說明，否則在各情況下亦使用相同 DSC 掃描來測定初始熔點。

自以下兩者計算結晶性百分比：

低峰熔點： T_{m1a}

高峰熔點： T_{m1b}

注意在一些情況下，尤其在低結晶性時，在DSC儀器中結晶重排可如此快地發生，以致偵測不出真實、較低熔點。可接著藉由增大DSC儀器之溫度勻變速率且使用較小試樣來發現較低熔點。將Perkin-Elmer Pyris-1熱量計用於高速熱量測定。將樣品質量調節為與掃描速率成反比。以 $500^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 使用約1 mg試樣且以 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 使用約5 mg。使用典型DSC試樣盤。進行基線減法以最小化基線之曲率。

結晶性百分比或者可自兩個至三個小球之平均梯度管密度計算得。根據ASTM D 1505，使用水中之溴化鋰來進行梯度管密度測試。

如下測定成形圓盤之每一者的再熱速率。將圓盤置於僅沿其邊緣與試樣接觸之支撐物上。接著由致動器將該圓盤自動移至高溫計下方且量測初溫(T_i)。接著將圓盤移至距配備有在60 V下操作之燈泡(GE DYH投射燈泡，250 W，120 V)的燈罩下方於固定距離處。將試樣曝露於輻射光歷時20秒鐘。燈之色溫約為 $2,200^{\circ}\text{C}$ 。加熱之後，使圓盤自動回至高溫計，其中在將燈關掉之後兩秒鐘記錄面對燈之側(前側)的中心區域之表面溫度(T_f)。在連續測試之間使用90秒之冷卻週期，在此期間在載入下一試樣之前以風扇冷卻燈罩。藉由將含有再熱添加劑之試樣的 T_f 減去無再熱添加劑之對照物的 T_f 來計算RIT。

使用二十盎司瓶預成型坯來量測聚酯聚合物預成型坯之

再熱改良溫度(RIT)。為測定各組合物之RIT，使所有預成型坯以一致之方式均穿過Sidel SBO2/3吹製成形單元之烘箱組。使一系列二十盎司預成型坯(具有0.846吋之外徑及0.154吋之側壁截面厚度)穿過Sidel SBO2/3吹製成形單元之烘箱組。將Sidel吹製成形單元之燈設置展示於表1中。加熱器中之預成型坯加熱時間為38秒鐘，且將輸出至石英紅外線加熱器之功率設為64%。使一系列五個預成型坯在石英紅外線加熱器之前穿過且量測預成型坯表面溫度。

表1 Sidel SBO2/3燈設置。

加熱區	燈 開=1 關=0			
	燈功率設置(%)	加熱器1	加熱器2	加熱器3
區8				
區7				
區6				
區5	90	1	0	1
區4	90	1	0	1
區3	90	1	0	1
區2	90	1	0	1
區1	90	1	1	1

接著藉由比較含有再熱添加劑之目標試樣之預成型坯表面溫度與不具有再熱添加劑之相同聚合物之預成型坯表面溫度的差異來計算預成型坯再熱改良溫度(RIT)。RIT值愈高，組合物之再熱速率愈高。

比較實例A、C、D及實例A、B、C、D、E及F中之縮聚反應採用主要自對苯二甲酸及乙二醇製備且含有約1.5莫耳%之約35%順式/65%反式1,4-環己烷二甲醇及約1.5重量

%二甘醇的PET寡聚物。由於在批料及/或測試方法(經由酸基之質子NMR/滴定)中的一些變化，因此此寡聚物具有約90%至95%之酸基轉化率。

比較實例 A

為縮聚，將經研磨之寡聚物(103 g)稱重於半公升、單頭圓底燒瓶中。所用催化劑為三乙酸銻且其作為乙二醇中之溶液經添加至燒瓶中。以表4中所示之比較實例A之量將紅色劑及藍色劑添加至燒瓶中。使316 L不鏽鋼槳式攪拌器及玻璃聚合物頭(polymer head)連接燒瓶。在使該聚合物頭連接側臂及淨化軟管之後，完成兩次氮淨化。在經程式化以實施以下陣列(表1)之CAMILE™自動化系統控制下操作聚合反應器。

表 1

階段	時間 分鐘	溫度 °C	真空 托	攪拌速度 rpm
1	0.1	285	730	0
2	10	285	730	150*
3	2	285	140*	300*
4	1	285	140	300
5	10	285	51*	300
6	5	285	51	300
7	1	285	4.5*	300
8	20	285	4.5	300
9	2	285	0.8*	30*
10	58	285	0.8	30
11	3	285	650*	30
12	2	285	650	30
13	1	285	0.5*	45*
14	5	285	0.5	45

* = 勻變

升高 Belmont 金屬之熔融浴以環繞燒瓶，且實施 CAMILE™ 陣列。在此陣列中，"勻變"係定義為在規定階段時間期間真空、溫度或攪拌速度之線性變化。在階段4與階段5之間攪拌系統自動校正。藉由銻化合物催化之聚合的典型條件為在約 285°C 下及在聚合物中約 250 ppm Sb。當在此等條件下以相當於約 0.80 lhV 之扭矩 (torque) 終止聚合物試樣時，加工機階段時間為約 58 分鐘，及因此用於階段 10 中之時間量。在 58 分鐘之後處理時間之後，中斷真空，在階段 12 期間將商業寡聚磷酸三酯調配物添加至 Sb 對照物中，且在階段 13 中繼續真空以增強階段 14 中之混合。為降低所存在之可水解或糖解 (glycolyze) 聚合物之溶劑的量，在階段 12 期間引入商業寡聚磷酸三酯調配物之前，未將乙二醇、正丁醇、水或任何其他物質添加至商業寡聚磷酸三酯調配物中。直接添加作為 9 重量 % 磷之商業寡聚磷酸三酯調配物。可以體積計經由注射器可再現地添加至聚合物中之寡聚磷酸三酯的最小量為 0.02 mL，其對應於在聚合物中約 20 ppm P 之目標。

在陣列或實驗室製備結束之後，將聚合物冷卻約 15 分鐘，自玻璃燒瓶分離，冷卻約 10 分鐘，且接著立即置於液氮中。將聚合物低溫研磨至穿過 3 mm 篩。使殘餘 AA 或游離 AA 試樣保持冷凍直至按照 ASTM # F2013-00 藉由頂空 GC 對其加以量測。

分析經研磨聚合物之乙醛產生率 (經由在 295°C 下在亦稱為擠壓式塑性計 (AAGen 295/5) 之 Tinius Olsen 熔融指數儀

中加工5分鐘)、游離AA(AAFN)、金屬(經由X射線螢光)、固有黏度、L*、a*及b*色。製造三個晶片，堆疊且測試晶片顏色。資料可見於表4中。

實例 A

為了縮聚，將經研磨之寡聚物(103 g)稱重於半公升、單頸圓底燒瓶中。所用催化劑為四丁醇鈦(titanium tetrabutoxide)且其以正丁醇中之溶液的形式經添加至燒瓶中。以表4中所示之實例A之量將紅色劑及藍色劑添加至燒瓶中。選擇紅色劑及藍色劑之量以求獲得與如表4中所示之比較實例A所得之彼等者類似的晶片a*及晶片b*。使316L不鏽鋼槳式攪拌器及玻璃聚合物頭連接燒瓶。在使該聚合物頭連接側臂及淨化軟管之後，完成兩次氮淨化。在經程式化以實施以下陣列(表2)之CAMILE™自動化系統控制下操作聚合反應器。

表 2

階段	時間 分鐘	溫度 °C	真空 托	攪拌速度 rpm
1	0.1	270	730	0
2	10	270	730	150*
3	2	270	140*	300*
4	1	270	140	300
5	10	270	51*	300
6	5	270	51	300
7	1	270	4.5*	300
8	20	270	4.5	300
9	2	270	0.8*	30*
10	66	270	0.8	30
11	3	270	650*	30
12	2	270	650	30
13	1	270	0.5*	45*
14	5	270	0.5	45

* = 勻變

升高 Belmont 金屬之熔融浴以環繞燒瓶，且實施 CAMILE™ 陣列。在此陣列中，"勻變"係定義為在規定階段時間期間真空、溫度或攪拌速度之線性變化。在階段4與階段5之間攪拌系統自動校正。為當加工機滯留時間類似時比較兩個催化劑系統，此實例中之鈦含量為10 ppm且溫度相對較低為270°C。當在此等條件下以相當於約0.80 lhV之扭矩終止聚合物試樣時，經Ti催化運作之加工機階段時間為約66分鐘，及因此用於階段10中之時間量。在66分鐘之後處理時間之後，中斷真空，在階段12期間添加商業寡聚磷酸三酯調配物，且在階段13中繼續真空以增強階段14中之混合。在階段12期間，直接添加作為9重量%磷之商業寡聚磷酸三酯調配物，亦即未添加其他物質至調配物中。可以體積計經由可用注射器可再現地添加至聚合物中之寡聚磷酸三酯的最小量為0.02 mL，其對應於在聚合物中約20 ppm P之目標。對於相同Ti含量而言較低量之P，亦即較低P:Ti莫耳比可對特定點有效。舉例而言，在實例A中，使用XRF值之P:Ti莫耳比為1.85。在1之P:Ti下預期可比結果；然而，難以在實驗室規模添加確實達成1之P:Ti莫耳比所需的極少量寡聚磷酸三酯。

在陣列或實驗室製備結束之後，將聚合物冷卻約15分鐘，自玻璃燒瓶分離，冷卻約10分鐘，且接著立即置於液氮中。將聚合物低溫研磨至穿過3 mm篩。使殘餘AA或游離AA試樣保持冷凍直至按照ASTM # F2013-00藉由頂空GC對其加以量測。

分析經研磨聚合物之乙醛產生率(經由在295°C下在亦稱為擠壓式塑性計(AAGen 295/5)之Tinius Olsen熔融指數儀中加工5分鐘)、游離AA(AAFN)、金屬(經由X射線螢光)、固有黏度、L*、a*及b*色。製造三個晶片，堆疊且測試晶片顏色。資料可見於表4中。比較實例A及實例A說明儘管Ti情況具有低得多之催化劑負載及冷15°C之溫度，但在270°C下以10 ppm Ti製造聚酯聚合物可需要與在285°C下以約250 ppm Sb製造聚酯聚合物類似之加工機時間或製造速率。另外，比較實例A及實例A說明當在後期添加催化劑去活化劑(在此情況下為寡聚磷酸三酯)時，如由鈦催化劑相對於銻催化劑所例示的固體聚酯顆粒中之較低殘餘AA，及一旦熔融後之較低AA產生率。結果亦證明具有後期添加之催化劑去活化劑的經Ti催化之聚酯聚合物可調色為與經銻催化之聚合物(當兩者由類似加工機階段時間製造時)類似之晶片b*色。經Ti催化之聚合物(實例A)之晶片L*亮度比經Sb催化之聚合物(比較實例A)之晶片L*亮度僅暗幾個單位。若降低添加至Sb情況之紅色劑的量以使得得到類似於Ti情況之中性或零晶片a*，則此L*差可稍微增大；然而，若降低添加至Ti情況之藍色劑的量以使得得到較類似於Sb情況之晶片b*，則L*差可稍微降低。

比較B：

所用之起始寡聚混合物係自主要對苯二甲酸及乙二醇製備。寡聚物亦含有約1.5莫耳%之約35%順式/65%反式1,4-環己烷二甲醇及約1.2-1.3重量%之二甘醇。藉由質子NMR/

滴定羧基端基，酸基之轉化率約為95%。寡聚混合物之 M_n 為約766公克/莫耳且 M_w 為約1478公克/莫耳。

為了縮聚，將經研磨之寡聚物(103 g)稱重於半公升、單頸圓底燒瓶中。所用催化劑為四丁醇鈦且其以正丁醇中之溶液的形式經添加至燒瓶中。未將色劑添加至燒瓶中。使316 L不鏽鋼槳式攪拌器及玻璃聚合物頭連接燒瓶。在使該聚合物頭連接側臂及淨化軟管之後，完成兩次氮淨化。在經程式化以實施以下陣列(表3)之CAMILE™自動化系統控制下操作聚合反應器。

表3

階段	時間 分鐘	溫度 °C	真空 托	攪拌速度 rpm
1	0.1	270	730	0
2	10	270	730	150*
3	2	270	140	300*
4	1	270	140	300
5	10	270	25*	300
6	10	270	25	300
7	1	270	140*	300
8	2	270	140	300
9	1	270	25*	300
10	10	270	25	300
11	2	270	0.2*	30*
12	1	270	0.2	30
13	500#	270	0.2	30

* = 勻變；# = 扭矩終止

升高 Belmont 金屬之熔融浴以環繞燒瓶，且實施 CAMILE™ 陣列。在此陣列中，"勻變"係定義為在規定階

段時間期間真空、溫度或攪拌速度之線性變化。在階段4與階段5之間攪拌系統自動校正。未將磷化合物添加至此運作中。根據攪拌器扭矩來終止加工機階段(13)。目標Ih.V.為0.80 dL/g。對於各加工機溫度及各聚合裝備識別攪拌器扭矩目標。當熔體之分子量及相應Ih.V.增大時，其熔融黏度亦增大，其與攪拌器作一旋轉所需之扭矩相關。當攪拌器上之扭矩目標達成三次時終止各運作。

在陣列或實驗室製備結束之後，將聚合物冷卻約15分鐘，自玻璃燒瓶分離，冷卻約10分鐘，且接著立即置於液氮中。將聚合物低溫研磨至穿過3 mm篩。使殘餘AA或游離AA試樣保持冷凍直至按照ASTM # F2013-00藉由頂空GC對其加以量測。

分析經研磨聚合物之乙醛產生率(經由在295°C下在亦稱為擠壓式塑性計(AAGen 295/5)之Tinius Olsen熔融指數儀中加工5分鐘)、游離AA(AAFN)、金屬(經由X射線螢光)及固有黏度。資料可見於表4。

未將磷化合物後期添加至比較實例B中。在比較實例B中藉由XRF量測磷含量為1.9 ppm。藉由所用XRF方法磷定量之限制約為2 ppm。在2 ppm以下時，所列出之磷量可為雜訊。當未添加磷化合物時，所報導之低含量磷(約2 ppm或2 ppm以下)可為雜訊。當未添加磷化合物時，且報導5 ppm之含量，則可如在XRF測試之晶片成形期間之事實後存在一些痕量磷污染。預期痕量污染並不如有意添加之已知磷化合物有效。

對於未添加磷之化合物，P:Ti莫耳比(MR)可具誤導性，尤其對於如5 ppm之低鈦含量而言。舉例而言，儘管比較實例B似乎具有約0.3之P:Ti MR，但可實際上在試樣中不存在磷，因為所報導之磷含量接近偵測限制。

實例A說明固體聚酯顆粒中之較低殘餘AA，及一旦熔融後之較低AA產生率，如由鈦催化劑製得且後期添加催化劑去活化劑之聚酯相對於後期未添加催化劑去活化劑之情況下由鈦催化劑製得之聚酯(比較實例B)例示。若將用於實例A中之相同加工機真空用於比較實例B，則比較實例B之殘餘AA可能較高。

表 4

	催化劑	溫度(°C)	加工機時間 (min)	XRF (ppm)	Sb (ppm)	XRF (ppm)	Ti (ppm)	XRF (ppm)	PlhV (dL/g)	ItV (dL/g)	AAFN [ppm]	AA 295/5 [ppm]	Gen
比較A	Sb	285	58	248	0	18	0.831	0.881	20.95	22.19			
實例A	Ti	270	66	.	10	12	0.773	0.816	4.22	10.74			
比較B	Ti	270	58		10	1.9	0.749		9.98	28.06			

	催化劑	溫度 (°C)	加工 時間 (min)	機 紅色劑 (ppm)	藍色劑 (ppm)	XRF (ppm)	Sb (ppm)	XRF (ppm)	Ti (ppm)	XRF (ppm)	P	粉末L*	粉末a*	粉末b*	晶片L*	晶片a*	晶片b*
比較A	Sb	285	58	6.69	13.38	248	0	18	75.91	0.12	-2.62	77.27	1.19	2.54			
實例A	Ti	270	66	9.06	18.13	.	10	12	74.76	-0.58	-4.8	73.8	0.06	1.84			
比較B	Ti	270	58				10	1.9									

P:Ti莫耳比

1.85
0.29

XRF P

(ppm)

12
1.9

XRF Ti

(ppm)

10
10

實例A

比較B

實例 B、C 及 D

為進一步比較當加工機階段滯留時間類似時之兩個催化劑系統，將鈦含量保持在 5 ppm，同時將反應溫度增至 289°C。使用表 5 中之陣列。

表 5

階段	時間 分鐘	溫度 °C	真空 托	攪拌速度 Rpm
1	0.1	289	730	0
2	10	289	730	150*
3	2	289	140*	300*
4	1	289	140	300
5	10	289	51*	300
6	5	289	51	300
7	1	289	4.5*	300
8	20	289	4.5	300
9	2	289	0.8*	30*
10	48	289	0.8	30
11	3	289	650*	30
12	2	289	650	30
13	1	289	0.5*	45*
14	5	289	0.5	45

* = 勻變

將紅色劑及藍色劑添加至 PET 寡聚物中，隨後以足以靶向類似 b* 色之含量開始反應。在此等條件下，具有 0.8 lh.V. 目標的扭矩終止之經 Ti 催化之運作的加工機時間約為 48 分鐘，及因此在階段 10 中之時間量。可以體積計經由注射器可再現地添加至聚合物中之寡聚磷酸三酯的最小量為 0.02 mL，其對應於在聚合物中約 20 ppm P 之目標。對於

相同Ti含量而言較低量之P，亦即較低P:Ti莫耳比可對特定點有效。舉例而言，在實例B及C中，使用XRF值之P:Ti莫耳比約為4。在1之P:Ti下預期可比結果；然而，難以在實驗室規模尤其如在此等實例中當Ti含量降低至5 ppm時添加確實達成1之P:Ti莫耳比所需的極少量寡聚磷酸三酯。

在下表中，Sb運作係早期在比較實例A中所示之相同者。由於在嘗試靶向類似b*、測試可變性中或在一個其中添加高量磷之運作中所遭遇之困難，因此報導各鈦運作之結果。表6闡述對a*、b*及L*色分析之結果。

表 6

	催化劑	溫度 (°C)	加工機時間 (min)	XRF Sb (ppm)	XRF Ti (ppm)	XRF P (ppm)	P:Ti 莫耳比	IhV (dLg)	ItV (dLg)	AAFN (ppm)	AA Gen 295/5 (ppm)
實例B	Ti	289	48	.	5	13	4.02	0.846	0.898	9.33	10.41
實例C	Ti	289	48	.	5	13	4.02	0.847	0.899	9.71	11.18
實例D	Ti	289	48	1	5	25	7.73	0.818	0.866	7.21	12.18
比較A	Sb	285	58	248	0	18		0.831	0.881	20.95	22.19

	催化劑	紅色劑 ppm	藍色劑 ppm	3圓盤L*	3圓盤a*	3圓盤b*	RHI (參考9921W)	粉末L*	粉末a*	粉末b*	% 結晶性
實例B	Ti	7.69	15.39	73.80	-0.24	4.19	0.997	73.3	-0.87	-2.41	34.1
實例C	Ti	7.69	15.39	74.64	-1.18	2.36	0.993	73.69	-1.37	-3	34.7
實例D	Ti	7.69	15.39	75.01	-2.14	1.02	0.996	74.29	-1.91	-2.96	34.1
比較A	Sb	6.69	13.38	77.27	1.19	2.54	0.967	75.91	0.12	-2.62	38.5

按照表 6，低含量 Ti、提高之縮聚溫度及後期添加催化劑去活化劑可製得相對於 Sb 對照物具有較低殘餘 AA 及一旦熔融後之低 AA 產生率的固體 PET 顆粒。實例 D 表明去活化劑愈多並非總是愈好，因為儘管殘餘 AA 可較低，但 It.V. 較低且在 295°C 下加工 5 分鐘之 AA 產生率並未更好。

實例 E、F 及比較試樣 C、D

評估此等實例以測定使用鈦及銻催化之完全調配聚酯聚合物組合物獲得類似 b* 色水準所需之著色劑之量。亦評估著色劑量對 L* 色、達至類似 It.V. 水準之反應時間、固體聚酯顆粒中之殘餘 AA 以及一旦熔融後之 AA 產生率的影響。

在實例 E 及 F 中，添加藍色及紅色有機色劑以靶向約 2 CIELAB 單位之圓盤 b* 色目標。添加少量 (0.0005 g) 來自 Ferro 之黑色氧化鐵以增大 Ti 催化聚合物之再熱速率以匹配 Sb 催化聚合物之再熱速率。

在實例 E 及 F 中，將磷催化劑去活化劑添加至在相對較低溫度 (270°C) 下以低含量之鈦 (5 ppm) 催化之聚酯聚合物中。當以相當於約 0.80 IhV 之扭矩終止聚合物運作時，反應時間約為 155 分鐘。P/Ti 莫耳比為至少一。在 155 分鐘之聚合時間之後，中斷真空，添加磷化合物，且繼續真空以增強混合。

在此等實例中，磷化合物為磷酸或寡聚磷酸三酯。為避免 It.V. 之潛在損失，使用濃縮形式之磷化合物。藉由使用濃縮形式之磷化合物，降低了所存在之可水解或糖解聚合物的溶劑之量。以水中之 85 重量 % 溶液形式添加磷酸。可

以體積計經由注射器可再現地添加至聚合物中之磷酸的最小量為0.02 mL，其對應於在聚合物中約80 ppm P之目標。直接添加作為9重量%磷之寡聚磷酸三酯。以體積計經由注射器可再現地添加至聚合物中之寡聚磷酸三酯的最小量為0.02 mL，其對應於在聚合物中約20 ppm P之目標。

表7中之陣列闡述使用約5 ppm Ti且使用寡聚物混合物起始物質及如實例1中所述之量來製造鈦催化聚合物之加工條件，但寡聚混合物含有約1.5 DEG，且在批料中具有一些變化之轉化度介於約90%至95%之範圍內。在階段12添加磷化合物。按照以下陣列來進行兩個聚合物運作，一者添加磷酸，且一者添加寡聚磷酸三酯。

表7

階段	時間 分鐘	溫度 °C	真空 托	攪拌速度 rpm
1	0.1	270	730	0
2	10	270	730	150*
3	2	270	140*	300*
4	1	270	140	300
5	10	270	51*	300
6	5	270	51	300
7	1	270	4.5*	300
8	20	270	4.5	300
9	2	270	0.8*	30*
10	155	270	0.8	30
11	3	270	650*	30
12	2	270	650	30
13	1	270	0.5*	45*
14	5	270	0.5	45

* = 勻變

藉由銻化合物催化之聚合的典型條件為在約285°C下及在聚合物中約250 ppm Sb。當以相當於約0.80 lhV之扭矩終止聚合物運作時，反應時間約為58分鐘。將表1中之陣列用於藉由約250 ppm Sb催化之運作。在比較實例C及D中，添加藍色及紅色有機色劑以靶向約2 CIELAB單位之圓盤b*色目標。在階段12中添加磷化合物。按照以下陣列來進行兩個聚合物運作，一者添加磷酸，且一者添加寡聚磷酸三酯。

表8闡述比較以寡聚磷酸三酯穩定化之鈦催化與銻催化聚合物的分析結果。對於相同Ti含量而言較低量之P，亦即較低P:Ti莫耳比可對特定點有效。舉例而言，在實例E中，使用XRF值之P:Ti莫耳比約為4.5。在1之P:Ti下預期可比結果；然而，難以在實驗室規模尤其如在此等實例中當Ti含量降低至5 ppm時添加確實達成1之P:Ti莫耳比所需的極少量寡聚磷酸三酯。添加藍色及紅色有機色劑以靶向約2 CIELAB單位之圓盤b*色目標。在測試誤差內Ti催化聚合物之再熱速率匹配Sb催化聚合物之再熱速率；因此未添加黑色氧化鐵。

表 8

	催化劑	溫度 (°C)	加工機時間 (min)	XRF Sb (ppm)	XRF Ti (ppm)	XRF P (ppm)	P:Ti 莫耳比	IhV (dLg)	AAFN ppm	AA Gen 295/5 (ppm)
實例E	Ti	270	155	.	5	15	4.6	0.808	2.9	5.3
比較C	Sb	285	58	248	0	18		0.831	20.95	22.19

催化劑	紅色劑 ppm	藍色劑 ppm	P ppm	ItV dL/g	3圓盤L* a*	3圓盤 b*	3圓盤 RHI (參考 9921W)	粉末L*	粉末a*	粉末b*	% 結晶性
Ti	8.69	17.39	15	0.855	0.03	0.92	0.97	73.69	-0.69	-4	39.3
Sb	6.69	13.38	18	0.881	1.19	2.54	0.967	75.91	0.12	-2.62	38.5

對於實例E一旦熔融即產生之AA之量(在270°C下5 ppm Ti, 具有後期添加之來自寡聚磷酸三酯之15 ppm P)極低(約5 ppm)且當然比比較實例C所產生之AA量(約22 ppm)低得多。儘管縮聚溫度在兩種情況下均為270°C, 但實例E產生之AA量低於實例A。實例E具有實例A中所存在之Ti的約一半。因為在實例E中鈦含量較低且磷含量略高, 所以P:Ti莫耳比在實例E中要高於在實例A中。

儘管實例E較之比較實例C略暗(晶片L*, 亦稱為3圓盤L*), 但實例E亦比2之晶片b*目標更藍, 而比較實例C較接近於目標; 因此, 將需要較少藍色劑以匹配比較實例C, 因此實例E將較亮。另一方面, 比較實例C比實例E更紅; 因此, 將需要較少紅色劑以獲得如實例E之中性晶片a*, 因此, 比較實例C將較亮。

表9闡述比較以磷酸穩定化之鈦催化與銻催化聚合物的分析結果。對於相同Ti含量而言較低量之P, 亦即較低P:Ti莫耳比可對特定點有效。舉例而言, 在實例F中, 使用XRF值之P:Ti莫耳比約為25。在1之P:Ti下預期可比結果; 然而, 難在實驗室規模, 尤其當磷酸就磷而言比寡聚磷酸三酯更濃時, 且如在此等實例中當Ti含量降低至5 ppm時添加確實達成1之P:Ti莫耳比所需的極少量磷酸。

表 9

	催化劑	溫度 (°C)	加工機時間 (min)	XRF Sb (ppm)	XRF Ti (ppm)	XRF P (ppm)	P:Ti 莫耳比	IhV (dLg)	AAFN ppm	AA Gen 295/5 (ppm)
實例F	Ti	270	155	2	5	81	25.04	0.767	7.86	9.22
比較D	Sb	285	58	248	.	87		0.802	14.51	11.54

實例F 比較D	催化劑	紅色劑 (ppm)	藍色劑 (ppm)	P ppm	IhV dL/g	3 圓盤 L*	3 圓盤 a*	3 圓盤 b*	RHI (參考 9921W)	粉末 L* 粉 色	粉末 a* 粉 色	粉末 b* 粉 色	% 結 性 晶
	Ti	7.6	15.2	81	0.809	75.47	-0.99	1.80	0.99	74.86	-1.35	-2.84	38.1
	Sb	6.29	12.58	87	0.848	73.81	0.59	2.97	0.987	74.3	-0.41	-2.9	34.7

實例F較之比較實例D更亮(較高晶片或3圓盤L*)且更藍(較低晶片或3圓盤b*)。實例F產生之AA量高於實例E產生之AA量。此可歸因於實例F中之磷源及/或高得多之P:Ti莫耳比。

比較實例D產生之AA量低於比較實例A及C產生之AA量。此可歸因於比較實例D中之不同磷源及較高水準之磷含量。

實例G、H、I、J及比較實例E、F、G

可在製造固體聚酯顆粒之後，例如在擠壓期間添加催化劑去活化劑。在玻璃燒瓶中熔融摻合先前製造之聚合物與催化劑去活化劑達成聚合物中去活化劑之相當均勻之分布，有點像在混配擠壓期間或在一般擠壓期間所發生之情形。此等實例使用表10中所概述之熔融摻合程序，且利用100 g以約2.6莫耳%間苯二甲酸及約4.2莫耳%二甘醇改質之PET。以約10 ppm Ti及0 ppm P(未添加)在生產規模線上製造此PET。將小球低溫研磨穿過2 mm篩以便於在玻璃燒瓶中以槳式攪拌器混合。在120°C下在真空烘箱中在全真空(25-30吋Hg)下將所得經研磨之物質或粉末乾燥隔夜(約16小時)。在乾燥器中將燒瓶冷卻至約室溫(約1.5小時)之後，將催化劑去活化劑稱重於燒瓶中。

連接具有攪拌器之聚合物頭且以氮將燒瓶淨化兩次。如表10中所闡述，使CAMILE™自動化系統為以下陣列程式化。

表 10

階段	時間 Min	溫度°C	真空 托	攪拌 RPM	功率 kg-cm	估計結束時間
1	.1	270	730	0	0	10:23:59
2	5	270	730	0	0	10:28:59
3	5	270	730	0	0	10:33:59
4	5	270	730	15*	0	10:38:59
5	4	270	730	35*	0	10:42:59
6	2	270	730	75*	0	10:44:59
7	5	270	730	75	0	10:49:59

* = 勻變

始終採用適度之氮淨化。在階段2及3期間，以手緩慢轉動攪拌器。在陣列結束之後，自玻璃燒瓶分離聚合物，冷卻，切斬，且低溫研磨至穿過3 mm篩。分析經研磨聚合物之乙醛產生率、固有黏度、L*、a*及b*色。

對於相同Ti含量而言較低量之P，亦即較低P:Ti莫耳比可對特定點有效。舉例而言，在實例G、H、I及J中，使用XRF值之P:Ti莫耳比約為8至9。在1之P:Ti下預期可比結果；然而，難以在實驗室規模尤其假設將濃縮磷源用於此實例中時添加確實達成1之P:Ti莫耳比所需的極少量磷化合物。

表 11

實例	添加劑	XRF Ti (ppm)	XRF P (ppm)	P:Ti 耳比	IhV (dL/g)	AA GEN 295/5 (ppm)	AA GEN 中 之降低%	粉末L*	粉末a*	粉末b*
比較E	無	10	0	0	0.797	36.285	-1.7	76.49	-3.18	7.82
比較F	無	13	5	0.59	0.752	33.94	4.9	75.01	-3.07	7.71
比較G	無	10	2	0.31	0.842	36.82	-3.2	75.95	-3.19	8.26
G	H ₃ PO ₄	11	63	8.85	0.765	17.175	51.9	75.12	-3.07	6.89
H	PPA	12	68	8.76	0.737	17.86	49.9	76.64	-3.19	6.36
I	H ₃ PO ₃	11	64	8.99	0.731	17.315	51.5	75.33	-3.16	5.98
J	H ₃ PO ₃	10	52	8.04	0.827	17.15	51.9	75.65	-3.25	6.27

在聚合物中具有約10 ppm Ti及約50 ppm至70 ppm之經由催化劑去活化劑添加之P(8至9之P:Ti莫耳比)的情況下，表11結果表明相對於未添加催化劑去活化劑之情況，在Tinius Olsen擠壓式塑性計中在295°C下歷時5分鐘所產生之AA量降低約50%。一旦添加催化劑去活化劑後，亦存在聚酯顏色之改良，尤其就較少黃色或較低b*而言。在表11中使用多種催化劑去活化劑，包括磷酸(H₃PO₄)、多磷酸(PPA)及亞磷酸(H₃PO₃)。

將催化劑去活化劑熔融摻合於先前經分離之聚合物中為降低AA產生之有效方法。部分或所有催化劑去活化劑可在自僅熔融相製造方法獲得固體聚酯顆粒之後添加。部分或所有催化劑去活化劑視情況可在自習知製造方法(包括固態化)獲得固體聚酯顆粒之後添加。在固體聚酯顆粒之製造方法之後添加催化劑去活化劑的選擇包括混配擠壓以製造可在後續擠壓或熔融加工之前與大部分顆粒摻合的濃縮顆粒，及/或添加催化劑去活化劑至為製造產品之部分的擠壓機或熔融加工設備中，該產品包括纖維、片材、膜、膜、盤子、管或瓶預成型坯，其使用射出成形製程中之擠壓機來製造。可以純的或在液體載劑中之形式將催化劑去活化劑添加至擠壓機中。

實例K及比較實例H

此等實例使用與實例G、H、I、J及比較實例E、F、G中所述相同之起始聚合物及程序。所用熔融摻合陣列為表10中所示之陣列。在陣列或實驗室製備結束之後，將聚合物

冷卻約15分鐘，自玻璃燒瓶分離，冷卻約10分鐘，且接著立即置於液氮中。將聚合物低溫研磨至穿過3 mm篩。使殘餘AA或游離AA試樣保持冷凍直至按照ASTM # F2013-00藉由頂空GC對其加以量測。

對於相同Ti含量而言較低量之P，亦即較低P:Ti莫耳比可對特定點有效。舉例而言，在實例K中，使用XRF值之P:Ti莫耳比約為10。在1之P:Ti下預期可比結果；然而，難以在實驗室規模尤其假設將濃縮磷源用於此實例中時添加確實達成1之P:Ti莫耳比所需的極少量亞磷酸。

表 12

實例	添加劑	XRF Ti (ppm)	XRF P (ppm)	P:Ti 莫耳比	IhV (dl/g)	AA FN (ppm)	AAGEN 295/5 (ppm)	AVG L*	AVG a*	AVG b*
K	H ₃ PO ₃	10	65	10.05	0.7	3.89	18.04	75.8	-2.31	5.76
比較H	無	10	1		0.744	17.21	35.32	76.86	-1.99	7.21
CB-12		.	.		.	1.79	24.32	.	.	.
CB-12		22.62	.	.	.

按照表 12，將催化劑去活化劑熔融摻合於未添加任何磷化合物製得的先前經分離之 Ti 催化 PET 中產生固體聚酯顆粒中之殘餘或游離 AA 的重大降低，以及 AA 產生率之降低，如參看實例 G、H、I 及 J 之情況。

五、中文發明摘要：

本發明揭示聚酯組合物，尤其聚對苯二甲酸乙二酯均聚物及共聚物，其含有鈦催化劑及在製造加工後期添加之催化劑去活化劑，該等聚酯組合物具有降低之乙醛產生率。該等聚酯組合物之游離乙醛量較低，使得其適合於製造成諸如瓶裝水之相對無味飲料的飲料容器。另外，在無需進一步進行固態聚合的情況下，且不存在導致聚酯聚合物之色彩降低之乙醛淨化劑的情況下，在縮短之加工時間內使該等聚酯聚合至高固有黏度。

六、英文發明摘要：

Polyester compositions, especially polyethylene terephthalate homopolymer and copolymers, are disclosed containing titanium catalysts and catalyst deactivator added late in the manufacturing processing having reduced acetaldehyde generation rates. The polyester compositions are low in free acetaldehyde, making them suitable for fabrication into beverage containers for relatively tasteless beverages such as bottle water. Furthermore, the polyesters are polymerized to a high inherent viscosity in reduced processing time, without the necessity of further polymerization in the solid state, and in the absence of acetaldehyde scavengers leading to polyester polymers having reduced color.

十、申請專利範圍：

1. 一種製造固體聚酯聚合物顆粒之方法，其包含：
 - a) 在包含鈦物質之縮聚催化劑組合物存在下使熔融聚酯聚合物組合物縮聚；
 - b) 添加催化劑去活化劑化合物至該熔融聚酯聚合物組合物中；
 - c) 在達至約 0.69 dL/g 或 0.69 dL/g 以上之 It.V. 之後，將該熔融聚酯聚合物組合物固化為不含有添加之乙醛淨化劑的固體聚酯聚合物顆粒；且
 - d) 在固態中，將該等固體顆粒中之殘餘乙醛之量降低至約 10 ppm 或 10 ppm 以下之含量，而不使該等固態顆粒之該 It.V. 增加達約 0.03 dL/g 以上；
其中在步驟 b) 中在以下一或多個時點將該催化劑去活化劑化合物添加至該熔融聚酯聚合物組合物中：
 - (i) 在用於使該熔融聚酯聚合物縮聚之最終反應器中或在該最終反應器之間及在用於將該熔融聚酯聚合物組合物切割為該等固體顆粒之切割機之前；或
 - (ii) 在該熔融聚酯聚合物組合物之該 It.V. 已達到至少 0.5 dL/g 之後；或
 - (iii) 施加於該熔融聚酯聚合物熔體之真空(若存在)至少部分釋放；或
 - (iv) 在至少 75% 之縮聚時間之後；或
 - (v) 固化時得到 It.V. +/- 0.10 dL/g 之內時；或
 - (vi) 在使熔體固化之前 30 分鐘內。

2. 如請求項1之方法，其中該熔融聚酯聚合物組合物包含：

(a) 二羧酸組份，其包含至少約60莫耳%之對苯二甲酸或對苯二甲酸之二酯衍生物之殘基，及

(b) 二醇組份，其包含至少約60莫耳%之乙二醇殘基，

其以該熔融聚酯聚合物組合物中100莫耳%之二羧酸組份殘基及100莫耳%之二醇組份殘基計。

3. 如請求項1之方法，其中該熔融聚酯聚合物組合物包含：

(a) 羧酸組份，其包含至少80莫耳%之對苯二甲酸或對苯二甲酸之二酯衍生物之殘基，及

(b) 羥基組份，其包含至少80莫耳%之乙二醇之該等殘基，

其以該熔融聚酯聚合物組合物中100莫耳%之羧酸組份殘基及100莫耳%之羥基組份殘基計。

4. 如請求項2之方法，其中該熔融聚酯聚合物組合物包含：

(a) 二羧酸組份，其包含至少92莫耳%之對苯二甲酸或對苯二甲酸之二酯衍生物之殘基，及

(b) 二醇組份，其包含至少92莫耳%之乙二醇之該等殘基，

其以該熔融聚酯聚合物組合物中100莫耳%之羧酸組份殘基及100莫耳%之羥基組份殘基計。

5. 如請求項1之方法，其中以該熔融聚酯聚合物組合物之

重量計，在該熔融聚酯聚合物組合物中鈦之量係以約3 ppm至約35 ppm之量存在。

6. 如請求項1之方法，其中以該熔融聚酯聚合物組合物之該重量計，在該等聚酯聚合物顆粒中鈦之量係以4 ppm至20 ppm之量存在。
7. 如請求項1之方法，其中以該熔融聚酯聚合物組合物之該重量計，在該等聚酯聚合物顆粒中鈦之量係以5 ppm至15 ppm之量存在。
8. 如請求項1之方法，其中該鈦催化劑包含醇鈦。
9. 如請求項1之方法，其中使該縮聚繼續至至少約0.72 dL/g之It.V。
10. 如請求項1之方法，其中使該縮聚繼續至至少0.76 dL/g之It.V。
11. 如請求項1之方法，其中使該縮聚繼續至至少0.80 dL/g之It.V。
12. 如請求項1之方法，其中該催化劑去活化劑包含磷化合物。
13. 如請求項1之方法，其中該催化劑去活化劑包含磷酸；亞磷酸；焦磷酸；多磷酸；羧基磷酸、磷酸衍生物或其鹽及酯及衍生物之每一者。
14. 如請求項1之方法，其中該催化劑去活化劑包含磷酸；焦磷酸；多磷酸；或磷酸與乙二醇、二甘醇、三乙二醇或2-乙基-1-己醇之單酯或雙酯；焦磷酸與乙二醇、二甘醇、三乙二醇或2-乙基己醇之酸性磷酸酯；多磷酸與乙

二醇、二甘醇、三乙二醇或2-乙基己醇之酸性磷酸酯；
或每一者之混合物。

15. 如請求項1之方法，其中該催化劑去活化劑包含磷酸。
16. 如請求項1之方法，其中該催化劑去活化劑包含以至少約0.15:1之P:Ti莫耳比存在的磷化合物。
17. 如請求項1之方法，其中該催化劑去活化劑包含以至少0.7:1之P:Ti莫耳比存在的磷化合物。
18. 如請求項1之方法，其中該催化劑去活化劑包含以至少1:1之P:Ti莫耳比存在的磷化合物。
19. 如請求項1之方法，其中該磷化合物係在最終反應器之末端附近或末端處或在該最終反應器之後及在用於將該熔融聚酯聚合物切割為顆粒之切割機前的位置處添加。
20. 如請求項1之方法，其中在該聚酯熔體獲得至少約0.74 dL/g之It.V.之後將該磷化合物添加至該熔融聚酯聚合物中。
21. 如請求項1之方法，其中在使最終反應器中之壓力達到約600 mm Hg或600 mm Hg以上之水準之後且在該聚酯熔體固化之前，將該磷化合物添加至該熔融聚酯聚合物中。
22. 如請求項1之方法，其中在至少約95%之該縮聚時間之後將該磷化合物添加至該熔融聚酯聚合物中。
23. 如請求項1之方法，其中當該聚酯熔體之該It.V.係在一旦固化後該聚合物It.V.之約0.05 dL/g內時將該磷化合物添加至該熔融聚酯聚合物中。

24. 如請求項1之方法，其中在該聚酯熔體固化之約10分鐘或小於10分鐘內將該磷化合物添加至該熔融聚酯聚合物中。
25. 如請求項1之方法，其中經由管入口將該磷化合物添加至使該熔融聚酯聚合物縮聚的最終反應器中，該磷化合物含於離開該最終反應器之該熔融聚酯聚合物之一部分中且再循環回至該最終反應器中。
26. 如請求項1之方法，其中該AA淨化劑為一或多種聚醯胺均聚物或共聚物。
27. 如請求項1之方法，其中藉由將該等顆粒引入一容器中以在該容器內形成顆粒床，並使該床與以每小時每磅顆粒不超過0.15 SCFM之氣體流動速率引入之氣流接觸，且自該容器取回具有降低之殘餘乙醛量的成品顆粒，從而降低該等固體聚酯聚合物顆粒之該殘餘乙醛。
28. 如請求項27之方法，其中在至少約140°C上至約170°C之溫度範圍內將該等固體聚酯聚合物顆粒引入該容器中。
29. 如請求項27之方法，其中在小於約70°C之溫度下將該氣體引入該容器中。
30. 如請求項27之方法，其中該氣體為空氣。
31. 如請求項27之方法，其中該氣體為氮。
32. 如請求項27之方法，其中在固態中將該等固體聚酯聚合物顆粒中之殘餘乙醛含量降低至約5 ppm或5 ppm以下。
33. 如請求項27之方法，其中在固態中將該等固體聚酯聚合物顆粒中之殘餘乙醛含量降低至2 ppm或2 ppm以下。

34. 如請求項1之方法，其中該等固體顆粒具有約12 ppm或12 ppm以下之乙醛產生率。
35. 如請求項1之方法，其中該等固體顆粒具有10 ppm或10 ppm以下之乙醛產生率。
36. 如請求項1之方法，其中該等固體顆粒具有6 ppm或6 ppm以下之乙醛產生率。
37. 如請求項1之方法，其中將有機著色劑添加至該熔融聚酯聚合物中以製造具有至少約65之L*色及在約-5與約+5之間之b*色的結晶固體聚酯聚合物顆粒。
38. 如請求項1之方法，其中將有機著色劑添加至該熔融聚酯聚合物中以製造該等成形為具有至少70之L*色及不大於3之b*色的預成型坯之固體聚酯聚合物顆粒。
39. 如請求項1之方法，其中將有機著色劑添加至該熔融聚酯聚合物中以製造該等成形為具有至少70之L*色及0.8至2.5之b*色的預成型坯之固體聚酯聚合物顆粒。
40. 一種製造物品之方法，其包含：
 - a. 將以下各物引入熔融加工區中：
 - (1) 在僅熔融相製程中製得之固體聚酯聚合物顆粒，其具有：
 - i. 在熔融相聚合中獲得之至少約0.72 dL/g之It.V.、
 - ii. 包含鈦物質之縮聚催化劑組合物的殘餘物，
 - iii. 包含磷化合物之催化劑去活化劑，其呈0:1至約2.5:1之P:Ti莫耳比，

- iv. 不含乙醛淨化劑，
- v. 約 10 ppm 或 10 ppm 以下之殘餘乙醛含量，及
- vi. 小於約 20 ppm 之乙醛產生率；

(2) 額外催化劑去活化劑，其包含使得該物品之該 P:Ti 莫耳比小於 2.5:1 之量的磷化合物；及

- b. 熔融該等聚酯聚合物顆粒且形成熔融聚酯聚合物組合物；且
- c. 自該熔融聚合物組合物形成包含片材、股線、纖維或成形部件之物品。

41. 如請求項 40 之方法，其中該等固體聚酯聚合物顆粒包含：

- (a) 羧酸組份，其包含至少約 80 莫耳%之對苯二甲酸或對苯二甲酸之二酯衍生物之殘基，及
- (b) 羥基組份，其包含至少約 80 莫耳%之乙二醇之該等殘基，

其以該等固體聚酯聚合物顆粒中 100 莫耳%之羧酸組份殘基及 100 莫耳%之羥基組份殘基計。

42. 如請求項 40 之方法，其中該等固體聚酯聚合物顆粒包含：

- (a) 二羧酸組份，其包含至少 92 莫耳%之對苯二甲酸或對苯二甲酸之二酯衍生物之殘基，及
- (b) 二醇組份，其包含至少 92 莫耳%之乙二醇之該等殘基，

其以該等固體聚酯聚合物顆粒中 100 莫耳%之羧酸組份

殘基及100莫耳%之羥基組份殘基計。

43. 如請求項40之方法，其中以該熔融聚酯聚合物之重量計，在該等固體聚酯聚合物顆粒中鈦之量係以約3 ppm至約35 ppm之量存在。
44. 如請求項40之方法，其中以該等固體聚酯聚合物顆粒之該重量計，在該等固體聚酯聚合物顆粒中鈦之量係以4 ppm至20 ppm之量存在。
45. 如請求項40之方法，其中以該熔融聚酯聚合物之該重量計，在該等固體聚酯聚合物顆粒中鈦之量係以5 ppm至15 ppm之量存在。
46. 如請求項40之方法，其中該等固體聚酯聚合物顆粒具有至少約0.70 dL/g之It.V。
47. 如請求項40之方法，其中該等固體聚酯聚合物顆粒具有至少0.72 dL/g之It.V。
48. 如請求項40之方法，其中該等固體聚酯聚合物顆粒具有至少0.76 dL/g之It.V。
49. 如請求項40之方法，其中該等固體聚酯聚合物顆粒具有至少0.80 dL/g之It.V。
50. 如請求項40之方法，其中該等聚酯聚合物顆粒具有至少約0.15:1之磷原子與鈦原子之莫耳比。
51. 如請求項40之方法，其中該催化劑去活化劑包含以至少0.7:1之P:Ti莫耳比存在的磷化合物。
52. 如請求項40之方法，其中該催化劑去活化劑包含以至少1:1之P:Ti莫耳比存在的磷化合物。

53. 如請求項40之方法，其中該等聚酯聚合物顆粒具有1:1至2.5:1之磷原子與鈦原子之莫耳比。
54. 如請求項40之方法，其中該AA淨化劑為一或多種聚醯胺均聚物或共聚物。
55. 如請求項40之方法，其中該等固體顆粒具有8 ppm或8 ppm以下之乙醛產生率。
56. 如請求項40之方法，其中該物品為瓶預成型坯。
57. 如請求項56之方法，其中該瓶預成型坯具有約6 ppm或6 ppm以下之殘餘乙醛含量。
58. 如請求項56之方法，其中該瓶預成型坯具有3 ppm或3 ppm以下之殘餘乙醛含量。
59. 如請求項56之方法，其中該瓶預成型坯另外包含再熱添加劑。
60. 如請求項59之方法，其中該瓶預成型坯另外包含至少約5°C之再熱改良溫度(RIT)，同時保持約70或70以上之預成型坯L*值及約負0.8至約正2.5之b*值。
61. 如請求項40之方法，其中步驟a)另外包含以該熔融聚酯組合物之總重量計以至多約50重量%之量將聚碳酸酯或聚醯胺中之一或多者或其混合物引入該熔融加工區中。
62. 如請求項40之方法，其中步驟a)另外包含以該熔融聚酯組合物之該總重量計以至多約50重量%之量將PCR引入該熔融加工區中。

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)