

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7565337号
(P7565337)

(45)発行日 令和6年10月10日(2024.10.10)

(24)登録日 令和6年10月2日(2024.10.2)

(51)国際特許分類

F I

B 3 2 B 27/36 (2006.01)

B 3 2 B 27/36

A 6 1 C 7/08 (2006.01)

A 6 1 C 7/08

C 0 8 G 63/183(2006.01)

C 0 8 G 63/183

請求項の数 14 (全30頁)

(21)出願番号	特願2022-506615(P2022-506615)	(73)特許権者	594055158
(86)(22)出願日	令和2年7月31日(2020.7.31)		イーストマン ケミカル カンパニー
(65)公表番号	特表2022-543237(P2022-543237 A)		アメリカ合衆国 3 7 6 6 0 テネシー州
(43)公表日	令和4年10月11日(2022.10.11)		キングスポート ウィルコックス ドライ
(86)国際出願番号	PCT/US2020/044371	(74)代理人	ブ サウス 2 0 0
(87)国際公開番号	WO2021/025967		100118902
(87)国際公開日	令和3年2月11日(2021.2.11)	(74)代理人	弁理士 山本 修
審査請求日	令和5年7月27日(2023.7.27)	(74)代理人	100106208
(31)優先権主張番号	62/882,185	(74)代理人	弁理士 宮前 徹
(32)優先日	令和1年8月2日(2019.8.2)	(74)代理人	100196508
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	弁理士 松尾 淳一
		(74)代理人	100168066
			弁理士 鈴木 雄太
		(72)発明者	ビアー, ジェームズ・ウェスリー
			アメリカ合衆国テネシー州 3 7 6 6 3 ,
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多層シート

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも3つの層を含む多層シートであって、前記3つの層は、2つの外層および1つのコア層を含み、

(A) 前記外層は同一または異なり、

(a) i) 70～100モル%のテレフタル酸残基；および

i i) 0～30モル%の、20個以下の炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分；ならびに

(b) i) 10～40モル%の2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール残基；

i i) 0～90モル%の1, 4-シクロヘキサンジメタノール残基；および

i i i) 0～90モル%のエチレングリコール残基、を含むグリコール成分を含み、60/40(wt/wt)フェノール/テトラクロロエタン中、0.5g/100mlの濃度、25 で決定した、0.4～0.9 dL/gの固有粘度を有するポリエステルを含み；

(B) コア層は、前記外層中のポリエステルとは別のポリエステルを含み、シートの全体の厚さは100～3000ミクロンである、多層シート。

【請求項 2】

(A) 前記外層が、同一または異なり、

(a) i) 90～100モル%のテレフタル酸残基；

i i) 0 ~ 10 モル%の、20 個以下の炭素原子を有する芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分；ならびに

(b) i) 10 ~ 40 モル%の 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基；

i i) 60 ~ 90 モル%の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基、を含むグリコール成分

を含み、60 / 40 (w t / w t) フェノール / テトラクロロエタン中、0.5 g / 100 ml の濃度、25 で決定した、0.5 ~ 0.9 d L / g、または 0.6 および 0.8 d L / g の固有粘度を有するポリエステルを含み；

(B) コア層が、前記外層中のポリエステルとは別のポリエステルを含み、シートの全体の厚さが 100 ~ 3000 ミクロンである、請求項 1 に記載のシート。 10

【請求項 3】

(A) 前記外層が、同一または異なり、

(a) i) 90 ~ 100 モル%のテレフタル酸残基；

i i) 0 ~ 10 モル%の、20 個以下の炭素原子を有する芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分；ならびに

(b) i) 10 ~ 40 モル%の 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基；

i i) 60 ~ 90 モル%のエチレングリコール残基、を含むグリコール成分を含み、60 / 40 (w t / w t) フェノール / テトラクロロエタン中、0.5 g / 100 ml の濃度、25 で決定した、0.4 ~ 0.9 d L / g、または 0.5 および 0.7 d L / g の固有粘度を有するポリエステルを含み； 20

(B) コア層が、前記外層中のポリエステルとは別のポリエステルを含み、シートの全体の厚さが 100 ~ 3000 ミクロンである、請求項 1 に記載のシート。

【請求項 4】

コア層が、(i) t r a n s - 1, 4 - シクロヘキサンジカルボキシレート、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、およびポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールの残基を含むポリエステルエーテル、または(i i) テレフタル酸、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、およびエチレングリコールの残基を含むポリエステル、から選択されるポリエステルで構成される、請求項 1 に記載のシート。 30

【請求項 5】

コア層が、

(a) i) 90 ~ 100 モル%の t r a n s - 1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸残基；

i i) 0 ~ 10 モル%の、20 個以下の炭素原子を有する芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b) i) 95 ~ 80 モル%の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基、および

i i) 5 ~ 20 モル%のポリ(テトラメチレンエーテル)グリコール残基、を含むグリコール成分

を含み、60 / 40 (w t / w t) フェノール / テトラクロロエタン中、0.5 g / 100 ml の濃度、25 で決定した、0.9 ~ 1.4 d L / g、または 1.02 ~ 1.26 d L / g の固有粘度を有するポリエステルエーテルを含む、請求項 4 に記載のシート。 40

【請求項 6】

コア層が、

(a) i) 90 ~ 100 モル%の t r a n s - 1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸残基；

i i) 0 ~ 10 モル%の、20 個以下の炭素原子を有する芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b) i) 15 ~ 65 モル%の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基、および

i i) 85 ~ 35 モル%のエチレングリコール残基、を含むグリコール成分 50

を含み、60/40 (w t / w t) フェノール/テトラクロロエタン中、0.5 g / 100 ml の濃度、25 で決定した、0.4 ~ 0.8 d L / g の固有粘度を有する、コポリエステルを含む、請求項 4 に記載のシート。

【請求項 7】

1.00 μ M ~ 3.000 μ M の総厚さを有し、コア層は 1 μ M ~ 1.050 μ M の厚さを有する、請求項 4 に記載のシート。

【請求項 8】

外層が、25 μ M ~ 2.000 μ M の厚さをそれぞれ個別に有する、請求項 7 に記載のシート。

【請求項 9】

A S T M D 1 9 3 8 に従って測定した少なくとも 30 N の引き裂き力、および明細書に記述の通り測定した 55 % 以下の力保持パーセント損失を有する、請求項 4 に記載のシート。

【請求項 10】

A S T M D 1 9 3 8 に従って測定した 30 N ~ 100 N の範囲の引き裂き力、および明細書に記述の通り測定した 40 ~ 55 % の範囲の力保持パーセント損失を有する、請求項 9 に記載のシート。

【請求項 11】

A S T M D 6 3 8 に従って測定した 1500 M P a 超の曲げ弾性率を有する、請求項 10 に記載のシート。

【請求項 12】

A S T M D 6 3 8 に従って測定した 1500 超 ~ 2100 M P a の範囲の曲げ弾性率を有する、請求項 11 に記載のシート。

【請求項 13】

患者の歯の少なくとも一部を直接収容するように形作られた、歯を収容する空洞を有する、脱着可能な歯列矯正用歯位置決め器具であって、請求項 12 に記載の多層シートを含む、器具。

【請求項 14】

前記シートの外層が、

(a) i) 90 ~ 100 モル%のテレフタル酸残基；

i i) 0 ~ 10 モル%の、20 個以下の炭素原子を有する芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b) i) 10 ~ 40 モル%の 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基；

i i) 60 ~ 90 モル%の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基、を含むグリコール成分

を含み、60/40 (w t / w t) フェノール/テトラクロロエタン中、0.5 g / 100 ml の濃度、25 で決定した、0.5 ~ 0.9 d L / g の固有粘度を有するポリエステルを含み、

前記シートの少なくとも 1 つのコア層が、

(a) i) 90 ~ 100 モル%の t r a n s - 1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸残基；

i i) 0 ~ 10 モル%の、20 個以下の炭素原子を有する芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分；ならびに

(b) i) 95 ~ 80 モル%の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基、および

i i) 5 ~ 20 モル%のポリ(テトラメチレンエーテル)グリコール残基、を含むグリコール成分

を含み、60/40 (w t / w t) フェノール/テトラクロロエタン中、0.5 g / 100 ml の濃度、25 で測定した、1.02 ~ 1.26 d L / g の固有粘度を有する、ポリエステルエーテルを含み、

10

20

30

40

50

前記シートが、ASTM D 1938に従って測定した45N～100Nの範囲の引き裂き力、明細書に記述の通り測定した40～55%の範囲の力保持パーセント損失、およびASTM D 638に従って測定した1500超～2100MPaの範囲の曲げ弾性率を有する、請求項13に記載の器具。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[0001]本発明は、一般に熱可塑性ポリマーの分野に属する。特に、本発明は、三次元熱成形品、例えば、歯科用器具の製造に有用なポリマー性シートに関する。

【背景技術】

【0002】

[0002]従来、機能または外観を改善するための、歯の位置を変える金属歯列矯正器が使用されてきた。近年、金属歯列矯正器は、多くの場合にプラスチックライナーによって置き換えられてきた。ライナーは、患者の歯に装着し、歯を所望の位置へ徐々に移動させるように設計された熱成形器具である。ライナーは、歯に最初の力をかけるのに十分硬く、ある期間にわたって十分な力を維持することができ、耐久性がある（亀裂に耐える）必要がある。ライナーは、単層のプラスチックシートから作ることができるが、（2つ以上のプラスチックの異なる層からなる）多層シートは、特定の要求に特性をより自由に適合させることを可能にする。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

[0003]本発明は、添付の特許請求の範囲に記載の通りである。一般に、本発明は、歯科用器具市場で使用するための熱成形品を含む多くの用途において有用であり得る、改善された耐久性およびカスタマイズ可能な弾性率特性を示す多層フィルム/シート構造体に関する。弾性率は、エンドユーザのニーズに適合させるように、材料選択または層の厚さを変えることによって適応され得る。これらの構造体は、押出、積層、または当業者に公知の他の手段を通して、製造することができる。

【課題を解決するための手段】

【0004】

[0004]一態様では、良好な引き裂き力特性および力保持特性の組み合わせを有し、一方で（全体のシート構造体に対して）十分高い曲げ弾性率を維持する、多層フィルム/シート構造体が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0005】

[0005]本明細書で使用する場合、「フィルム」という用語は、フィルムおよびシートの両方を含み、当該技術分野でそれが一般に容認される意味を有するように意図される。「シート」という用語も、単一層および多層のシートの両方を含むと理解される。

【0006】

[0006]本明細書で使用する場合、単数形「1つの(a)」、「1つの(an)」、および「その(the)」は、文脈が明確に他を指示しない限り、それらの複数の指示対象を含む。「含む(containing)」または「含む(including)」という用語は、「含む(comprising)」という用語と同義であると意図され、少なくとも挙げられた化合物、元素、粒子、または方法のステップなどは組成物または物品に存在するが、他の化合物、材料、粒子、方法のステップなどが、挙げられたものと同じ機能を有しているとしても、特許請求の範囲において明確に排除されない限り、こうした他の化合物、材料、方法のステップなどの存在を排除しないことを意味する。

【0007】

[0007]第1の態様では、本発明は少なくとも3つの層を含む多層シートであって、前記3つの層は、2つの外層および1つのコア層を含み、

10

20

30

40

50

(A) 前記外層は、同一または異なり、

(a) i) 70 ~ 100 モル%のテレフタル酸残基；および

ii) 0 ~ 30 モル%の、20 個以下の炭素原子を有する芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分；ならびに

(b) i) 10 ~ 40 モル%の 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基；

ii) 0 ~ 90 モル%の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基；および

iii) 0 ~ 90 モル%のエチレングリコール残基、を含むグリコール成分を含み、60 / 40 (wt / wt) フェノール / テトラクロロエタン中、0.5 g / 100 ml の濃度、25 で決定した、約 0.4 ~ 約 0.9 dL / g の固有粘度を有する、ポリエステルを含み；

10

(B) コア層は、前記外層中のポリエステルとは別のポリエステルを含み、シート全体の厚さは 100 ~ 3000 ミクロンである、多層シートを提供する。

【0008】

[0008]別の実施形態では、

(A) 前記外層は、同一または異なり、

(a) i) 70 ~ 100 モル%のテレフタル酸残基；および

ii) 0 ~ 30 モル%の、20 個以下の炭素原子を有する芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分；ならびに

(b) i) 10 ~ 40 モル%のイソソルビド残基；

20

ii) 0 ~ 90 モル%の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基；および

iii) 0 ~ 90 モル%のエチレングリコール残基、を含むグリコール成分を含み、60 / 40 (wt / wt) フェノール / テトラクロロエタン中、0.5 g / 100 ml の濃度、25 で決定した、約 0.4 ~ 約 1.2 dL / g の固有粘度を有する、ポリエステルを含み；

(B) コア層は、前記外層中のポリエステルとは別のポリエステルを含み、シートの全体の厚さは 100 ~ 3000 ミクロンである。

【0009】

[0009]別の実施形態では、

(A) 前記外層は、同一または異なり、

30

(a) i) 90 ~ 100 モル%のテレフタル酸残基；

ii) 0 ~ 10 モル%の、20 個以下の炭素原子を有する芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分；ならびに

(b) i) 10 ~ 40 モル%の 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基；

ii) 60 ~ 90 モル%の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基を含むグリコール成分

を含み、60 / 40 (wt / wt) フェノール / テトラクロロエタン中、0.5 g / 100 ml の濃度、25 で決定した、約 0.5 ~ 約 0.9 dL / g の固有粘度を有する、ポリエステルを含む。

40

【0010】

別の実施形態では、前記外層の固有粘度は、約 0.6 ~ 0.8 dL / g である。

[0010]別の実施形態では、

(A) 前記外層は、同一または異なり、

(a) i) 90 ~ 100 モル%のテレフタル酸残基；

ii) 0 ~ 10 モル%の、20 個以下の炭素原子を有する芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分；ならびに

(b) i) 10 ~ 40 モル%の 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基；

ii) 60 ~ 90 モル%のエチレングリコール残基、を含むグリコール成分

50

を含み、60/40 (wt/wt) フェノール/テトラクロロエタン中、0.5 g/100 ml の濃度、25 で決定した、約0.4~約0.9 dL/g の固有粘度を有する、ポリエステルを含む。別の実施形態では、前記外層の固有粘度は、約0.5~0.7 dL/g である。

【0011】

[0011]一実施形態では、コア層は外層と異なるコポリエステルであり、trans-1,4-シクロヘキサンジカルボキシレート残基を含むジカルボン酸成分、ならびに1,4-シクロヘキサンジメタノールおよびポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールの残基を含むジオール成分を含む。

【0012】

[0012]別の実施形態では、コア層は、

(a) i) 90~100モル%のtrans-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸残基；

ii) 0~10モル%の、20個以下の炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分；ならびに

(b) i) 95~80モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノール残基、および

ii) 5~20モル%のポリ(テトラメチレンエーテル)グリコール残基、を含むグリコール成分

を含み、60/40 (wt/wt) フェノール/テトラクロロエタン中、0.5 g/100 ml の濃度、25 で決定した、約0.9~約1.4 dL/g の固有粘度を有する、コポリエステルを含む。別の実施形態では、固有粘度は、約1.02~約1.26の範囲である。

【0013】

[0013]別の実施形態では、コア層は、

(a) i) 90~100モル%のtrans-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸残基；

ii) 0~10モル%の、20個以下の炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分；ならびに

(b) i) 15~65モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノール残基、および、

ii) 85~35モル%のエチレングリコール残基、を含むグリコール成分

を含み、60/40 (wt/wt) フェノール/テトラクロロエタン中、0.5 g/100 ml の濃度、25 で決定した、約0.4~約0.8 dL/g の固有粘度を有する、コポリエステルを含む。この実施形態では、グリコール成分の総モルは合計して100モル%になり、さらに0~15モル%のエチレングリコールの残基からなってもよい。

【0014】

[0014]用途に応じた好適な外層の例としては、Eastman Chemical Company から入手可能な、Eastman Tritan (商標) MP100 コポリエステルを挙げることができる。用途に応じた好適なコア層材料の例としては、Eastman Chemical Company から入手可能な、Ecdel (商標) Elastomer 9966 および Eastar (商標) Copolyester 6763 を挙げることができる。

【0015】

[0015]本明細書で使用する「ポリエステル」という用語は、「コポリエステル」を含むことを意図しており、1種または複数の二官能性カルボン酸および/または多官能性カルボン酸と、1種または複数の二官能性ヒドロキシル化合物および/または多官能性ヒドロキシル化合物との反応によって調製される、合成ポリマーを意味すると理解される。典型的には、二官能性カルボン酸はジカルボン酸であり得、二官能性ヒドロキシル化合物は、二価アルコール、例えば、グリコールなどで有り得る。本明細書で使用する「グリコール」という用語は、限定されるものではないが、ジオール、グリコール、および/または多官能性ヒドロキシル化合物を含む。本明細書で使用する「残基」という用語は、対応する

10

20

30

40

50

モノマーからの重縮合反応および／またはエステル化反応を通して、ポリマーに組み込まれた任意の有機構造を意味する。本明細書で使用する「繰り返し単位」という用語は、カルボニルオキシ基を通して結合した、ジカルボン酸残基およびジオール残基を有する有機構造を意味する。したがって、例えば、ジカルボン酸残基は、ジカルボン酸モノマーもしくはその結合した酸ハロゲン化物、エステル、塩、無水物、またはそれらの混合物に由来し得る。したがって、本明細書で使用する場合、ジカルボン酸という用語は、ポリエステルを作製するためにジオールとの反応プロセスに有用な、ジカルボン酸およびジカルボン酸の任意の誘導体、例えば、その結合した酸ハロゲン化物、エステル、半エステル、塩、半塩、無水物、混成無水物、またはそれらの混合物を含むことを意図している。本明細書で使用する場合、「テレフタル酸」という用語は、ポリエステルを作製するためにジオールとの反応プロセスに有用な、テレフタル酸そのものおよびその残基、ならびにテレフタル酸の任意の誘導体、例えば、その結合した酸ハロゲン化物、エステル、半エステル、塩、半塩、無水物、混成無水物、またはそれらの混合物もしくはそれらの残基を含むことを意図している。

10

【 0 0 1 6 】

[0016]一実施形態では、テレフタル酸は、出発原料として使用され得る。別の実施形態では、テレフタル酸ジメチルは、出発原料としては使用され得る。別の実施形態では、テレフタル酸およびテレフタル酸ジメチルの混合物は、出発原料および／または中間材料として使用され得る。

【 0 0 1 7 】

20

[0017]本発明で使用するポリエステルは、典型的には、ジカルボン酸およびジオールから調製することができ、ジカルボン酸およびジオールは、実質的に等しい比率で反応し、それらの対応する残基としてポリエステルポリマーに組み込まれる。したがって、本発明のポリエステルは、実質的に等しいモル比率の酸残基（100モル%）ならびにジオール（および／または多官能性ヒドロキシル化合物）残基（100モル%）を含有することができ、そのため繰り返し単位の総モルは100モル%に等しい。したがって、本明細書で提供されるモル百分率は、酸残基の総モル、ジオール残基の総モル、または繰り返し単位の総モルに対するものであり得る。例えば、総酸残基に対して、30モル%のイソフタル酸を含有するポリエステルは、ポリエステルが、合計で100モル%の酸残基のうちで、30モル%のイソフタル酸残基を含有することを意味する。したがって、各100モルの酸残基の中で、30モルのイソフタル酸残基が存在する。別の例では、総ジオール残基に対して、30モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールを含有するポリエステルは、ポリエステルが、合計で100モル%のジオール残基のうちで、30モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基を含有することを意味する。したがって、各100モルのジオール残基の中で、30モルの2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基が存在する。

30

【 0 0 1 8 】

[0018]所望のポリエステルに対して、cis/trans 2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールのモル比は、それぞれの純粋な形態またはそれらの混合物から変動することができる。ある実施形態では、cisおよび／またはtrans 2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールに対するモル百分率は、50モル%超のcisおよび50モル%未満のtrans；または55モル%超のcisおよび45モル%未満のtrans；または30～70モル%のcisおよび70～30%のtrans；または40～60モル%のcisおよび60～40モル%のtrans；または50～70モル%のtransおよび50～30%のcisまたは50～70モル%のcisおよび50～30%のtrans；または60～70モル%のcisおよび30～40モル%のtrans；または70モル%超のcisおよび30モル%未満のtransであり、cis-およびtrans-の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールに対するモル百分率の総計は、100モル%に等しいものとする。cis/trans 1,4-シクロヘキサジメタノールのモル比は、50/50～0/100の範囲内、例えば、40

40

50

/ 60 ~ 20 / 80 で変動することができる。

【0019】

[0019]外層コポリエステルのある実施形態では、テレフタル酸もしくはそのエステル、例えば、テレフタル酸ジメチルなど、またはテレフタル酸とそのエステルの混合物は、本発明に有用なポリエステルを形成するために使用される、ジカルボン酸成分の大部分または全てを構成する。ある実施形態では、テレフタル酸残基は、本ポリエステルを形成するために使用されるジカルボン酸成分の一部または全てを、少なくとも70モル%、例えば、少なくとも80モル%、少なくとも90モル%、少なくとも95モル%、少なくとも99モル%、または100モル%の濃度で、構成することができる。ある実施形態では、より高い衝撃強さのポリエステルを製造するために、より多い量のテレフタル酸が使用され得る。一実施形態では、テレフタル酸ジメチルは、本発明に有用なポリエステルを製造するために使用されるジカルボン酸成分の、一部または全てである。本明細書で使用する場合、「テレフタル酸」および「テレフタル酸ジメチル」という用語は、互換的に使用される。

10

【0020】

[0020]テレフタル酸に加えて、外層に有用なコポリエステルのジカルボン酸成分は、30モル%以下、20モル%以下、10モル%以下、5モル%以下、または1モル%以下の1種または複数の変性芳香族ジカルボン酸を含むことができる。さらに別の実施形態は、0モル%の変性芳香族ジカルボン酸を含有する。したがって、存在する場合、1種または複数の変性芳香族ジカルボン酸の量は、例えば、0.01~30モル%、0.01~20モル%、0.01~10モル%、0.01~5モル%および0.01~1モル%といった、これらの前述の終点値のいずれかからの範囲であり得ることが想定される。一実施形態では、本発明で使用され得る変性芳香族ジカルボン酸は、限定されるものではないが、20個以下の炭素原子を有するものを含み、直鎖、パラ配向、または対称であり得る。本発明で使用され得る変性芳香族ジカルボン酸の例としては、限定されるものではないが、イソフタル酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、1,4-、1,5-、2,6-、2,7-ナフタレンジカルボン酸、およびtrans-4,4'-スチルベンジカルボン酸、ならびにそれらのエステルが挙げられる。一実施形態では、変性芳香族ジカルボン酸はイソフタル酸である。

20

【0021】

[0021]本発明に有用なポリエステルのカルボン酸成分は、10モル%以下、例えば、5モル%以下または1モル%以下の、20個以下の炭素原子を含有する1種または複数の脂肪族ジカルボン酸、例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸およびドデカン二酸ジカルボン酸などで、さらに変性され得る。ある実施形態は、0.01モル%以上、例えば、0.1モル%以上、1モル%以上、5モル%以上、または10モル%以上の1種または複数の変性脂肪族ジカルボン酸も含むことができる。さらに別の実施形態は、0モル%の変性脂肪族ジカルボン酸を含有する。したがって、存在する場合、1種または複数の変性脂肪族ジカルボン酸の量は、例えば、0.01~10モル%および0.1~10モル%といった、これらの前述の終点値のいずれかからの範囲であり得ることが想定される。ジカルボン酸成分の総モル%は、100モル%である。

30

40

【0022】

[0022]テレフタル酸のエステル、ならびに他の変性ジカルボン酸またはそれらの対応するエステルおよび/もしくは塩は、ジカルボン酸の代わりに使用され得る。ジカルボン酸エステルの好適な例としては、限定されるものではないが、ジメチル、ジエチル、ジプロピル、ジイソプロピル、ジブチル、およびジフェニルエステルが挙げられる。一実施形態では、エステルは、以下：メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、およびフェニルエステルの少なくとも1つから選択される。

【0023】

[0023]1,4-シクロヘキサンジメタノールは、cis、trans、またはその混合物

50

、例えば、60 : 40 ~ 40 : 60 の cis / trans 比であり得る。別の実施形態では、trans - 1, 4 - シクロヘキサンジメタノールは、60 ~ 80 モル%の量で存在することができる。

【0024】

[0024]外層コポリエステルのある実施形態では、上述のコポリエステルのグリコール成分は、35モル%以下の、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールまたは1, 4 - シクロヘキサンジメタノールではない、1種または複数の変性グリコールを含有することができる。

【0025】

[0025]ポリエステルに有用な変性グリコールは、2, 2, 4, 4, - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールおよび1, 4 - シクロヘキサンジメタノールとは別のジオールであり得、かつ2 ~ 16個の炭素原子を含有し得る。好適な変性グリコールの例としては、限定されるものではないが、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、p - キシレングリコール、イソソルビドまたはそれらの混合物が挙げられる。一実施形態では、変性グリコールはエチレングリコールである。別の実施形態では、変性グリコールは、1, 3 - プロパンジオールおよび/または1, 4 - ブタンジオールである。別の実施形態では、エチレングリコールは、変性ジオールとしては排除される。別の実施形態では、1, 3 - プロパンジオールおよび1, 4 - ブタンジオールは、変性ジオールとしては排除される。別の実施形態では、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオールは、変性ジオールとしては排除される。

【0026】

[0026]本発明のポリエステルは、ジオール残基または二酸残基の総モル百分率に対して、0 ~ 10モルパーセント、例えば、0.01 ~ 5モルパーセント、0.01 ~ 1モルパーセント、0.05 ~ 5モルパーセント、0.05 ~ 1モルパーセント、または0.1 ~ 0.7モルパーセントの、それぞれ、3つ以上のカルボキシル置換基、ヒドロキシル置換基、またはそれらの組み合わせを有する、本明細書で分岐剤とも呼ばれる分岐モノマーの1種または複数の残基をさらに含むことができる。ある実施形態では、分岐モノマーまたは分岐剤は、ポリエステルの重合の前および/または途中および/または後に添加され得る。したがって、本発明に有用なポリエステルは、直鎖または分岐であり得る。

【0027】

[0027]分岐モノマーの例としては、限定されるものではないが、多官能性酸または多官能性アルコール、例えば、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸二無水物、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、クエン酸、酒石酸、3 - ヒドロキシグルタル酸等が挙げられる。一実施形態では、分岐モノマー残基は、以下：無水トリメリット酸、ピロメリット酸二無水物、グリセロール、ソルビトール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、および/またはトリメシン酸の少なくとも1つから選択される1種または複数の残基を、0.1 ~ 0.7モルパーセント含むことができる。分岐モノマーは、ポリエステル反応混合物に添加してもよく、または、例えば、米国特許第5, 654, 347号および米国特許第5, 696, 176号に記載されている濃縮物の形態で、ポリエステルとブレンドしてもよく、分岐モノマーに関するそれらの開示は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0028】

[0028]加えて、本発明に有用なポリエステル組成物は、ポリエステル組成物の総重量の0.01 ~ 25重量%、または0.01 ~ 20重量%、または0.01 ~ 15重量%、または0.01 ~ 10重量%、または0.01 ~ 5重量%の一般的な添加剤、例えば、着色剤、染料、スリップ剤もしくは離型剤、および/または、限定されるものではないが熱安定剤もしくは加水分解安定剤を含む安定剤を、含有してもよい。

【0029】

[0029]ある実施形態では、外層がTMC D残基およびCHDM残基を含有するコポリエ

ステルを含む場合、ポリエステル用のグリコール成分は、限定されるものではないが、以下の範囲の組み合わせ：１０～４０モル％の２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオールおよび６０～９０モル％の１，４－シクロヘキサンジメタノール；１０～３５モル％の２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオールおよび６５～９０モル％の１，４－シクロヘキサンジメタノール；１０～３５モル％未満の２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオールおよび６５超～９０モル％以下の１，４－シクロヘキサンジメタノール；１０～３０モル％の２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオールおよび７０～９０モル％の１，４－シクロヘキサンジメタノール；１０～２５モル％の２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオールおよび７５超～９０モル％の１，４－シクロヘキサンジメタノール；１１～２５モル％の２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオールおよび７５～８９モル％の１，４－シクロヘキサンジメタノール；１２～２５モル％の２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオールおよび７５～８８モル％の１，４－シクロヘキサンジメタノール；ならびに１３～２５モル％の２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオールおよび７５～８７モル％の１，４－シクロヘキサンジメタノールの少なくとも１つを含むことができる。

10

【００３０】

【００３０】他の実施形態では、ポリエステル用のグリコール成分は、限定されるものではないが、以下の範囲の組み合わせ：１５～４０モル％の２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオールおよび６０～８５モル％の１，４－シクロヘキサンジメタノール；１５～３５モル％の２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオールおよび６５～８５モル％の１，４－シクロヘキサンジメタノール；１５～３０モル％の２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオールおよび７０～８５モル％の１，４－シクロヘキサンジメタノール；１５～２５モル％の２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオールおよび７５～８５モル％の１，４－シクロヘキサンジメタノール；１５～２０モル％の２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオールおよび７５～８０モル％の１，４－シクロヘキサンジメタノール；ならびに１７～２３モル％の２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオールおよび７７～８３モル％の１，４－シクロヘキサンジメタノールの少なくとも１つを含むことができる。

20

30

【００３１】

【００３１】他の実施形態では、外層がＴＭＣＤ残基およびＣＨＤＭ残基を含有するコポリエステルの場合、ポリエステル用のグリコール成分は、限定されるものではないが、以下の範囲の組み合わせ：２０～４０モル％の２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオールおよび６０～８０モル％の１，４－シクロヘキサンジメタノール；２０～３５モル％の２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオールおよび６５～８０モル％の１，４－シクロヘキサンジメタノール；２０～３０モル％の２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオールおよび７０～８０モル％の１，４－シクロヘキサンジメタノール；ならびに２０～２５モル％の２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオールおよび７５～８０モル％の１，４－シクロヘキサンジメタノールの少なくとも１つを含むことができる。

40

【００３２】

【００３２】他の実施形態では、外層がＴＭＣＤ残基およびＣＨＤＭ残基を含有するコポリエステルの場合、ポリエステル用のグリコール成分は、限定されるものではないが、以下の範囲の組み合わせ：２５～４０モル％の２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオールおよび６０～７５モル％の１，４－シクロヘキサンジメタノール；２５～３５モル％の２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオールおよび６５～７５モル％の１，４－シクロヘキサンジメタノール；ならびに２５～３０モル％の２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオールおよび７０～７５モル％の１，４－シクロヘキサンジメタノール；３０～４０モル％の２，２，４，４－テトラメ

50

チル - 1 , 3 - シクロブタンジオールおよび 60 ~ 70 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール ; 30 ~ 35 モル%の 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオールおよび 65 ~ 70 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、の少なくとも 1 つを含むことができる。

【0033】

[0033]ある実施形態では、外層が T M C D 残基および C H D M 残基を含有するコポリエステルを含む場合、コポリエステルは、15 モル%未満のエチレングリコール残基、例えば、0.01 ~ 15 モル%未満などのエチレングリコール残基を含有することができる。実施形態では、本発明に有用なポリエステルは、10 モル%未満、または 5 モル%未満、または 4 モル%未満、または 2 モル%未満、または 1 モル%未満のエチレングリコール残基、例えば、0.01 ~ 10 モル%未満、または 0.01 ~ 5 モル%未満、または 0.01 ~ 4 モル%未満、または 0.01 ~ 2 モル%未満、または 0.01 ~ 1 モル%未満などのエチレングリコール残基を含有する。一実施形態では、本発明に有用なコポリエステルは、エチレングリコール残基を含有しない。

10

【0034】

[0034]ある実施形態では、外層がイソソルビド残基および C H D M 残基を含有するコポリエステルを含む場合、ポリエステル用のグリコール成分は、限定されるものではないが、以下の範囲の組み合わせ：10 ~ 40 モル%のイソソルビド、20 ~ 80 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、および 10 ~ 40 モル%の E G ; 10 ~ 35 モル%のイソソルビド、25 ~ 80 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、および 10 ~ 40 モル%の E G ; 10 ~ 35 モル%未満のイソソルビド、25 超 ~ 80 モル%以下の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、および 10 ~ 40 モル%の E G ; 10 ~ 30 モル%のイソソルビド、30 ~ 80 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、および 10 ~ 40 モル%の E G ; 10 ~ 25 モル%のイソソルビド、35 ~ 80 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、および 10 ~ 40 モル%の E G ; 11 ~ 25 モル%のイソソルビド、35 ~ 79 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、および 10 ~ 40 モル%の E G ; 12 ~ 25 モル%のイソソルビド、35 ~ 78 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、および 10 ~ 40 モル%の E G ; ならびに 13 ~ 25 モル%のイソソルビド、35 ~ 77 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、および 10 ~ 40 モル%の E G の少なくとも 1 つを含むことができる。

20

30

【0035】

[0035]他の実施形態では、ポリエステル用のグリコール成分は、限定されるものではないが、以下の範囲の組み合わせ：15 ~ 40 モル%のイソソルビド、20 ~ 75 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、および 10 ~ 40 モル%の E G ; 15 ~ 35 モル%のイソソルビド、25 ~ 75 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、および 10 ~ 40 モル%の E G ; 15 ~ 30 モル%のイソソルビド、30 ~ 75 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、および 10 ~ 40 モル%の E G ; 15 ~ 25 モル%のイソソルビド、35 ~ 75 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、および 10 ~ 40 モル%の E G ; 15 ~ 20 モル%のイソソルビド、40 ~ 75 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、および 10 ~ 40 モル%の E G ; 17 ~ 23 モル%のイソソルビド、37 ~ 73 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、および 10 ~ 40 モル%の E G ; 15 ~ 30 モル%のイソソルビド、40 ~ 75 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、および 10 ~ 30 モル%の E G ; 20 ~ 30 モル%のイソソルビド、40 ~ 65 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、および 15 ~ 30 モル%の E G の少なくとも 1 つを含むことができる。

40

【0036】

[0036]他の実施形態では、ポリエステル用のグリコール成分は、限定されるものではないが、以下の範囲の組み合わせ：10 ~ 30 モル%のイソソルビド、40 ~ 65 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、および 30 ~ 45 モル%の E G ; 20 ~ 30 モル%のイソソルビド、40 ~ 60 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、および 2

50

0 ~ 30 モル%のEG；20 ~ 35 モル%のイソソルビド、40 ~ 55 モル%の1, 4 - シクロヘキサジメタノール、および20 ~ 30 モル%のEGの少なくとも1つを含むことができる。

【0037】

[0037]実施形態では、外層がTMCD残基およびEG残基を含有するコポリエステルを含む場合、ポリエステルは、(a)約90 ~ 100 モルパーセントのTPA残基および0 ~ 約10 モルパーセントのIPA残基を含む二酸残基；ならびに(b)少なくとも60 モルパーセントのEG残基および40 モルパーセント以下のTMCD残基を含むジオール残基、を含むコポリエステルを含むことができ、コポリエステルは、合計で100 モルパーセントの二酸残基および合計で100 モルパーセントのジオール残基を含むものとする。

10

【0038】

[0038]実施形態では、コポリエステルは、10 ~ 40 モルパーセントのTMCD残基および60 ~ 90 モルパーセントのEG残基を含む、ジオール残基を含む。実施形態では、コポリエステルは、20 ~ 37 モルパーセントのTMCD残基および63 ~ 80 モルパーセントのEG残基を含む、ジオール残基を含む。一実施形態では、コポリエステルは、22 ~ 35 モルパーセントのTMCD残基および65 ~ 78 モルパーセントのEG残基を含む、ジオール残基を含む。

【0039】

[0039]ある実施形態では、外層がTMCD残基およびEG残基を含有するコポリエステルを含む場合、コポリエステルは、a)(i)90 ~ 100 モル%のテレフタル酸残基；および(ii)約0 ~ 約10 モル%の、20個以下の炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分；ならびに(b)(i)約10 ~ 約27 モル%の2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール(TMCD)残基；および(ii)約90 ~ 約73 モル%のエチレングリコール残基、を含むグリコール成分、を含み；ジカルボン酸成分の総モル%は100 モル%であり、グリコール成分の総モル%は100 モル%であり；ポリエステルの固有粘度(IV)は、60 / 40 (wt / wt)フェノール/テトラクロロエタン中、0.25 g / 50 mlの濃度、25で決定して、0.50 ~ 0.8 dL / gであり；ポリエステルのL*明度は、ASTM D6290 - 98およびASTM E308 - 99に従って測定し、1mmのふるいを通過するまで粉砕したポリマー顆粒に実施する、L*a*b*表色系によって決定して、90以上である。実施形態では、ポリエステルのL*明度は、ASTM D6290 - 98およびASTM E308 - 99に従って測定し、1mmのふるいを通過するまで粉砕したポリマー顆粒に実施する、L*a*b*表色系によって決定して、90超である。

20

30

【0040】

[0040]ある実施形態では、コポリエステルのグリコール成分は、(i)約15 ~ 約25 モル%の2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール(TMCD)残基；および(ii)約85 ~ 約75 モル%のエチレングリコール残基；または(i)約20 ~ 約25 モル%の2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール(TMCD)残基；および(ii)約80 ~ 約75 モル%のエチレングリコール残基；または(i)約21 ~ 約24 モル%の2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール(TMCD)残基；および(ii)約86 ~ 約79 モル%のエチレングリコール残基、を含む。

40

【0041】

[0041]実施形態では、外層がTMCD残基およびEG残基を含有するコポリエステルを含む場合、コポリエステルは、以下の特性：TA2100 Thermal Analyst Instrumentによって20 / 分の走査速度で測定した、約90 ~ 約108 のTg、ASTM D790によって規定される、約2000 MPa(290, 000 psi)超の23 の曲げ弾性率、およびASTM D256に従い、0.254 mm(10 mil)のノッチで、23 で3.18 mm(1/8インチ)厚のバーを使用する、約25 J / m(0.47 ft - lb / in)超のノッチ付きアイゾッド衝撃強さ、から選

50

択される少なくとも1つを有する。一実施形態では、コポリエステルの L^* 明度は、ASTM D 6290 - 98およびASTM E 308 - 99に従って測定し、1 mmのふりいを通すまで粉碎したポリマー顆粒に実施する、 $L^* a^* b^*$ 表色系によって決定して、90以上、または90超である。

【0042】

[0042]一実施形態では、外層がTMC D残基およびEG残基を含有するコポリエステルを含む場合、コポリエステルは、(II)(i)ポリマー重量に対して10~50 ppmの範囲のチタン原子、(ii)任意選択で、ポリマー重量に対して10~100 ppmの範囲のマンガン原子、および(iii)ポリマー重量に対して10~200 ppmの範囲のリン原子、を含む触媒/安定剤成分をさらに含む。一実施形態では、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基は、50モル%超のcis - 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基および50モル%未満のtrans - 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基を含む、混合物である。

10

【0043】

[0043]ある実施形態では、外層がTMC D残基およびEG残基を含有するコポリエステルを含む場合、コポリエステル用のグリコール成分は、限定されるものではないが、以下の範囲の組み合わせ：約10~約30モル%の2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールおよび約90~約70モル%のエチレングリコール；約10~約27モル%の2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールおよび約90~約73モル%のエチレングリコール；約15~約26モル%の2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールおよび約85~約74モル%のエチレングリコール；約18~約26モル%の2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールおよび約82~約77モル%のエチレングリコール；約20~約25モル%の2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールおよび約80~約75モル%のエチレングリコール；約21~約24モル%の2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールおよび約79~約76モル%のエチレングリコール；または約22~約24モル%の2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールおよび約78~約76モル%のエチレングリコール、の少なくとも1つを含むことができる。

20

【0044】

[0044]ある実施形態では、外層がTMC D残基およびEG残基を含有するコポリエステルを含む場合、コポリエステルは、60/40 (wt/wt) フェノール/テトラクロロエタン中、0.25 g / 50 ml の濃度、25 で決定した、以下の固有粘度、0.50~0.8 dL / g ; 0.55~0.75 dL / g ; 0.57~0.73 dL / g ; 0.58~0.72 dL / g ; 0.59~0.71 dL / g ; 0.60~0.70 dL / g ; 0.61~0.69 dL / g ; 0.62~0.68 dL / g ; 0.63~0.67 dL / g ; 0.64~0.66 dL / g ; または約0.65 dL / g、の少なくとも1つを示し得る。

30

【0045】

[0045]ある実施形態では、外層がTMC D残基およびEG残基を含有するコポリエステルを含む場合、コポリエステルのTgは、以下の範囲：85~100 ; 86~99 ; 87~98 ; 88~97 ; 89~96 ; 90~95 ; 91~95 ; 92~94 の1つから選択され得る。

40

【0046】

[0046]他の実施形態では、外層がTMC D残基およびEG残基を含有するコポリエステルを含む場合、コポリエステルは、30~42モルパーセントのTMC D残基および58~70モルパーセントのEG残基を含むジオール残基を含む。一実施形態では、コポリエステルは、33~38モルパーセントのTMC D残基および62~67モルパーセントのEG残基を含むジオール残基を含む。

【0047】

50

【0047】ある実施形態では、外層がT M C D残基およびE G残基を含有するコポリエステルを含む場合、コポリエステルは、a) (i) 9 0 ~ 1 0 0 モル%のテレフタル酸残基；および(i i) 約 0 ~ 約 1 0 モル%の、2 0 個以下の炭素原子を有する芳香族および／または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分；ならびに(b) (i) 約 3 0 ~ 約 4 0 モル%の2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオール(T M C D) 残基；および(i i) 約 7 0 ~ 約 6 0 モル%のエチレングリコール残基、を含むグリコール成分を含み；ジカルボン酸成分の総モル%は1 0 0 モル%であり、グリコール成分の総モル%は1 0 0 モル%であり；ポリエステルの固有粘度(I V) は、6 0 / 4 0 (w t / w t) フェノール/テトラクロロエタン中、0 . 2 5 g / 5 0 m l の濃度、2 5 で決定して、0 . 5 0 ~ 0 . 7 0 d L / g であり；ポリエステルのL * 明度は、A S T M D 6 2 9 0 - 9 8 およびA S T M E 3 0 8 - 9 9 に従って測定し、1 mmのふるいを通過するまで粉砕したポリマー顆粒に実施する、L * a * b * 表色系によって決定して、9 0 以上である。実施形態では、ポリエステルのL * 明度は、A S T M D 6 2 9 0 - 9 8 およびA S T M E 3 0 8 - 9 9 に従って測定し、1 mmのふるいを通過するまで粉砕したポリマー顆粒に実施する、L * a * b * 表色系によって決定して、9 0 超ある。

10

【 0 0 4 8 】

【0048】ある実施形態では、外層がT M C D残基およびE G残基を含有するコポリエステルを含む場合、グリコール成分は、(i) 約 3 2 ~ 約 4 0 モル%の2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオール(T M C D) 残基、および(i i) 約 6 8 ~ 約 6 0 モル%のエチレングリコール残基；または(i) 約 3 4 ~ 約 4 0 モル%の2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオール(T M C D) 残基、および(i i) 約 6 6 ~ 約 6 0 モル%のエチレングリコール残基；または(i) 3 4 超 ~ 約 4 0 モル%の2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオール(T M C D) 残基、および(i i) 6 6 未満 ~ 約 6 0 モル%のエチレングリコール残基；または(i) 3 4 . 2 ~ 約 4 0 モル%の2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオール(T M C D) 残基、および(i i) 6 5 . 8 ~ 約 6 0 モル%のエチレングリコール残基；または(i) 約 3 5 ~ 約 3 9 モル%の2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオール(T M C D) 残基、および(i i) 約 6 5 ~ 約 6 1 モル%のエチレングリコール残基；または(i) 約 3 6 ~ 約 3 7 モル%の2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオール(T M C D) 残基；および(i i) 約 6 4 ~ 約 6 3 モル%のエチレングリコール残基、を含む。

20

30

【 0 0 4 9 】

【0049】ある実施形態では、外層がT M C D残基およびE G残基を含有するコポリエステルを含む場合、コポリエステルは、以下の特性：T A 2 1 0 0 T h e r m a l A n a l y s t I n s t r u m e n t によって2 0 / 分の走査速度で測定した、約 1 0 0 ~ 1 1 0 のT g、A S T M D 7 9 0 によって規定される、2 0 0 0 M P a (約 2 9 0 , 0 0 0 p s i) 以上、または2 2 0 0 M P a (3 1 9 , 0 0 0 p s i) 超の2 3 の曲げ弾性率、A S T M D 2 5 6 に従い0 . 2 5 4 m m (1 0 m i l) のノッチで、2 3 で3 . 2 m m (1 / 8 インチ) 厚のバーを使用する、約 3 0 J / m (0 . 5 6 f t - l b / i n) ~ 約 8 0 J / m (1 . 5 0 f t - l b / i n) のノッチ付きアイゾッド衝撃強さ、および2 9 3 (5 6 0 ° F) の温度で2 分間保持した後の、5 %未満の固有粘度低下、から選択される少なくとも1 つを有する。一実施形態では、ポリエステル組成物のL * 明度は、A S T M D 6 2 9 0 - 9 8 およびA S T M E 3 0 8 - 9 9 に従って測定し、1 mmのふるいを通過するまで粉砕したポリマー顆粒に実施する、L * a * b * 表色系によって決定して、9 0 以上、または9 0 超である。

40

【 0 0 5 0 】

【0050】一実施形態では、外層がT M C D残基およびE G残基を含有するコポリエステルを含む場合、コポリエステルは、(ジオールに対して) 少なくとも3 0 モルパーセントのT M C D残基を有するジオール成分、ならびに(i) ポリマー重量に対して1 0 ~ 6 0 p p mの範囲のチタン原子、(i i) ポリマー重量に対して1 0 ~ 1 0 0 p p mの範囲のマ

50

ンガン原子、および (i i i) ポリマー重量に対して、10～200ppmの範囲のリン原子を含む触媒/安定剤成分を含む。一実施形態では、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基は、50モル%超のcis-2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基、および50モル%未満のtrans-2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基の混合物である。

【0051】

【0051】ある実施形態では、コポリエステル用のグリコール成分は、限定されるものではないが、以下の範囲の組み合わせ：約30～約40モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールおよび約60～70モル%のエチレングリコール；約32～約40モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールおよび約60～68モル%のエチレングリコール；約32～約38モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールおよび約64～68モル%のエチレングリコール；約33～約40モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールおよび約60～67モル%のエチレングリコール；約34～約40モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールおよび約60～66モル%のエチレングリコール；34超～約40モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールおよび60～66モル%未満のエチレングリコール；34.2～40モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールおよび約60～65.8モル%のエチレングリコール；約35～約39モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールおよび約61～65モル%のエチレングリコール；約35～約38モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールおよび約62～65モル%のエチレングリコール；または約36～約37モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールおよび約63～64モル%のエチレングリコール、の少なくとも1つを含む。

【0052】

【0052】ある実施形態では、外層がTMC D残基およびEG残基を含有するコポリエステルを含む場合、ポリエステルは、60/40(wt/wt)フェノール/テトラクロロエタン中、0.25g/50mlの濃度、25 で決定した、以下の固有粘度、0.50～0.70dL/g；0.55～0.65dL/g；0.56～0.64dL/g；0.56～0.63dL/g；0.56～0.62dL/g；0.56～0.61dL/g；0.57～0.64dL/g；0.58～0.64dL/g；0.57～0.63dL/g；0.57～0.62dL/g；0.57～0.61dL/g；0.58～0.60dL/gまたは約0.59dL/gの少なくとも1つを示し得る。

【0053】

【0053】ある実施形態では、外層がTMC D残基およびEG残基を含有するコポリエステルを含む場合、こうしたコポリエステルは、10モル%未満、もしくは5モル%未満、もしくは4モル%未満、もしくは3モル%未満、もしくは2モル%未満、もしくは1モル%未満のCHDM残基を含有する、または含有しないことができる。

【0054】

【0054】実施形態では、外層で使用するための本明細書に記述されるポリエステルは、60/40(wt/wt)フェノール/テトラクロロエタン中、0.5g/100mlの濃度、25 で決定した以下の固有粘度：0.10～1.2dL/g；0.10～1.1dL/g；0.10～1dL/g；0.10～1dL/g未満；0.10～0.98dL/g；0.10～0.95dL/g；0.10～0.90dL/g；0.10～0.85dL/g；0.10～0.80dL/g；0.10～0.75dL/g；0.10～0.75dL/g未満；0.10～0.72dL/g；0.10～0.70dL/g；0.10～0.70dL/g未満；0.10～0.68dL/g；0.10～0.68dL/g未満；0.10～0.65dL/g；0.20～1.2dL/g；0.20～1.1dL/g；0.20～1dL/g；0.20～1dL/g未満；0.20～0.98dL/g；0.20～0.95dL/g；0.20～0.90dL/g；0.20～0.85dL/g

g ; 0 . 2 0 ~ 0 . 8 0 d L / g ; 0 . 2 0 ~ 0 . 7 5 d L / g ; 0 . 2 0 ~ 0 . 7 5 d L / g 未満 ; 0 . 2 0 ~ 0 . 7 2 d L / g ; 0 . 2 0 ~ 0 . 7 0 d L / g ; 0 . 2 0 ~ 0 . 7 0 d L / g 未満 ; 0 . 2 0 ~ 0 . 6 8 d L / g ; 0 . 2 0 ~ 0 . 6 8 d L / g 未満 ; 0 . 2 0 ~ 0 . 6 5 d L / g ; 0 . 3 5 ~ 1 . 2 d L / g ; 0 . 3 5 ~ 1 . 1 d L / g ; 0 . 3 5 ~ 1 d L / g ; 0 . 3 5 ~ 1 d L / g 未満 ; 0 . 3 5 ~ 0 . 9 8 d L / g ; 0 . 3 5 ~ 0 . 9 5 d L / g ; 0 . 3 5 ~ 0 . 9 0 d L / g ; 0 . 3 5 ~ 0 . 8 5 d L / g ; 0 . 3 5 ~ 0 . 8 0 d L / g ; 0 . 3 5 ~ 0 . 7 5 d L / g ; 0 . 3 5 ~ 0 . 7 5 d L / g 未満 ; 0 . 3 5 ~ 0 . 7 2 d L / g ; 0 . 3 5 ~ 0 . 7 0 d L / g ; 0 . 3 5 ~ 0 . 7 0 d L / g 未満 ; 0 . 3 5 ~ 0 . 6 8 d L / g ; 0 . 3 5 ~ 0 . 6 8 d L / g 未満 ; 0 . 3 5 ~ 0 . 6 5 d L / g ; 0 . 4 0 ~ 1 . 2 d L / g ; 0 . 4 0 ~ 1 . 1 d L / g ; 0 . 4 0 ~ 1 d L / g ; 0 . 4 0 ~ 1 d L / g 未満 ; 0 . 4 0 ~ 0 . 9 8 d L / g ; 0 . 4 0 ~ 0 . 9 5 d L / g ; 0 . 4 0 ~ 0 . 9 0 d L / g ; 0 . 4 0 ~ 0 . 8 5 d L / g ; 0 . 4 0 ~ 0 . 8 0 d L / g ; 0 . 4 0 ~ 0 . 7 5 d L / g ; 0 . 4 0 ~ 0 . 7 5 d L / g 未満 ; 0 . 4 0 ~ 0 . 7 2 d L / g ; 0 . 4 0 ~ 0 . 7 0 d L / g ; 0 . 4 0 ~ 0 . 7 0 d L / g 未満 ; 0 . 4 0 ~ 0 . 6 8 d L / g ; 0 . 4 0 ~ 0 . 6 8 d L / g 未満 ; 0 . 4 0 ~ 0 . 6 5 d L / g ; 0 . 4 2 超 ~ 1 . 2 d L / g ; 0 . 4 2 超 ~ 1 . 1 d L / g ; 0 . 4 2 超 ~ 1 d L / g ; 0 . 4 2 超 ~ 1 d L / g 未満 ; 0 . 4 2 超 ~ 0 . 9 8 d L / g ; 0 . 4 2 超 ~ 0 . 9 5 d L / g ; 0 . 4 2 超 ~ 0 . 9 0 d L / g ; 0 . 4 2 超 ~ 0 . 8 5 d L / g ; 0 . 4 2 超 ~ 0 . 8 0 d L / g ; 0 . 4 2 超 ~ 0 . 7 5 d L / g ; 0 . 4 2 超 ~ 0 . 7 5 d L / g 未満 ; 0 . 4 2 超 ~ 0 . 7 2 d L / g ; 0 . 4 2 超 ~ 0 . 7 0 d L / g 未満 ; 0 . 4 2 超 ~ 0 . 6 8 d L / g ; 0 . 4 2 超 ~ 0 . 6 8 d L / g 未満 ; および 0 . 4 2 超 ~ 0 . 6 5 d L / g の少なくとも 1 つを示し得る。

【 0 0 5 5 】

[0055]ある実施形態に対して、外層で使用するための本明細書に記述されるポリエステルは、60 / 40 (w t / w t) フェノール / テトラクロロエタン中、0.5 g / 100 m l の濃度、25 で決定した、以下の固有粘度：0.45 ~ 1.2 d L / g ; 0.45 ~ 1.1 d L / g ; 0.45 ~ 1 d L / g ; 0.45 ~ 0.98 d L / g ; 0.45 ~ 0.95 d L / g ; 0.45 ~ 0.90 d L / g ; 0.45 ~ 0.85 d L / g ; 0.45 ~ 0.80 d L / g ; 0.45 ~ 0.75 d L / g ; 0.45 ~ 0.75 d L / g 未満 ; 0.45 ~ 0.72 d L / g ; 0.45 ~ 0.70 d L / g ; 0.45 ~ 0.70 d L / g 未満 ; 0.45 ~ 0.68 d L / g ; 0.45 ~ 0.68 d L / g 未満 ; 0.45 ~ 0.65 d L / g ; 0.50 ~ 1.2 d L / g ; 0.50 ~ 1.1 d L / g ; 0.50 ~ 1 d L / g ; 0.50 ~ 1 d L / g 未満 ; 0.50 ~ 0.98 d L / g ; 0.50 ~ 0.95 d L / g ; 0.50 ~ 0.90 d L / g ; 0.50 ~ 0.85 d L / g ; 0.50 ~ 0.80 d L / g ; 0.50 ~ 0.75 d L / g ; 0.50 ~ 0.75 d L / g 未満 ; 0.50 ~ 0.72 d L / g ; 0.50 ~ 0.70 d L / g ; 0.50 ~ 0.70 d L / g 未満 ; 0.50 ~ 0.68 d L / g ; 0.50 ~ 0.68 d L / g 未満 ; 0.50 ~ 0.65 d L / g ; 0.55 ~ 1.2 d L / g ; 0.55 ~ 1.1 d L / g ; 0.55 ~ 1 d L / g ; 0.55 ~ 1 d L / g 未満 ; 0.55 ~ 0.98 d L / g ; 0.55 ~ 0.95 d L / g ; 0.55 ~ 0.90 d L / g ; 0.55 ~ 0.85 d L / g ; 0.55 ~ 0.80 d L / g ; 0.55 ~ 0.75 d L / g ; 0.55 ~ 0.75 d L / g 未満 ; 0.55 ~ 0.72 d L / g ; 0.55 ~ 0.70 d L / g ; 0.55 ~ 0.70 d L / g 未満 ; 0.55 ~ 0.68 d L / g ; 0.55 ~ 0.68 d L / g 未満 ; 0.55 ~ 0.65 d L / g ; 0.58 ~ 1.2 d L / g ; 0.58 ~ 1.1 d L / g ; 0.58 ~ 1 d L / g ; 0.58 ~ 1 d L / g 未満 ; 0.58 ~ 0.98 d L / g ; 0.58 ~ 0.95 d L / g ; 0.58 ~ 0.90 d L / g ; 0.58 ~ 0.85 d L / g ; 0.58 ~ 0.80 d L / g ; 0.58 ~ 0.75 d L / g ; 0.58 ~ 0.75 d L / g 未満 ; 0.58 ~ 0.72 d L / g ; 0.58 ~ 0.70 d L / g ; 0.58 ~ 0.70 d L / g 未満 ; 0.58 ~ 0.68 d L / g ; 0.58 ~ 0.68 d L / g 未満 ; 0.58 ~ 0.65 d L / g ; 0.60 ~ 1.2 d L / g ; 0.60 ~ 1.1 d L / g ; 0.60 ~ 1 d L / g ; 0

10

20

30

40

50

. 6 0 ~ 1 d L / g 未満 ; 0 . 6 0 ~ 0 . 9 8 d L / g ; 0 . 6 0 ~ 0 . 9 5 d L / g ;
 0 . 6 0 ~ 0 . 9 0 d L / g ; 0 . 6 0 ~ 0 . 8 5 d L / g ; 0 . 6 0 ~ 0 . 8 0 d L /
 g ; 0 . 6 0 ~ 0 . 7 5 d L / g ; 0 . 6 0 ~ 0 . 7 5 d L / g 未満 ; 0 . 6 0 ~ 0 . 7
 2 d L / g ; 0 . 6 0 ~ 0 . 7 0 d L / g ; 0 . 6 0 ~ 0 . 7 0 d L / g 未満 ; 0 . 6 0
 ~ 0 . 6 8 d L / g ; 0 . 6 0 ~ 0 . 6 8 d L / g 未満 ; 0 . 6 0 ~ 0 . 6 5 d L / g ;
 0 . 6 5 ~ 1 . 2 d L / g ; 0 . 6 5 ~ 1 . 1 d L / g ; 0 . 6 5 ~ 1 d L / g ; 0 . 6
 5 ~ 1 d L / g 未満 ; 0 . 6 5 ~ 0 . 9 8 d L / g ; 0 . 6 5 ~ 0 . 9 5 d L / g ; 0 .
 6 5 ~ 0 . 9 0 d L / g ; 0 . 6 5 ~ 0 . 8 5 d L / g ; 0 . 6 5 ~ 0 . 8 0 d L / g ;
 0 . 6 5 ~ 0 . 7 5 d L / g ; 0 . 6 5 ~ 0 . 7 5 d L / g 未満 ; 0 . 6 5 ~ 0 . 7 2 d
 L / g ; 0 . 6 5 ~ 0 . 7 0 d L / g ; 0 . 6 5 ~ 0 . 7 0 d L / g 未満 ; 0 . 6 8 ~ 1
 . 2 d L / g ; 0 . 6 8 ~ 1 . 1 d L / g ; 0 . 6 8 ~ 1 d L / g ; 0 . 6 8 ~ 1 d L /
 g 未満 ; 0 . 6 8 ~ 0 . 9 8 d L / g ; 0 . 6 8 ~ 0 . 9 5 d L / g ; 0 . 6 8 ~ 0 . 9
 0 d L / g ; 0 . 6 8 ~ 0 . 8 5 d L / g ; 0 . 6 8 ~ 0 . 8 0 d L / g ; 0 . 6 8 ~ 0
 . 7 5 d L / g ; 0 . 6 8 ~ 0 . 7 5 d L / g 未満 ; 0 . 6 8 ~ 0 . 7 2 d L / g ; 0 .
 7 6 d u g 超 ~ 1 . 2 d L / g ; 0 . 7 6 d L / g 超 ~ 1 . 1 d L / g ; 0 . 7 6 d L /
 g 超 ~ 1 d L / g ; 0 . 7 6 d L / g 超 ~ 1 d L / g 未満 ; 0 . 7 6 d L / g 超 ~ 0 . 9
 8 d l / g ; 0 . 7 6 d L / g 超 ~ 0 . 9 5 d L / g ; 0 . 7 6 d L / g 超 ~ 0 . 9 0 d
 L / g ; 0 . 8 0 d L / g 超 ~ 1 . 2 d L / g ; 0 . 8 0 d L / g 超 ~ 1 . 1 d L / g ;
 0 . 8 0 d L / g 超 ~ 1 d L / g ; 0 . 8 0 d L / g 超 ~ 1 d L / g 未満 ; 0 . 8 0 d L
 / g 超 ~ 1 . 2 d L / g ; 0 . 8 0 d L / g 超 ~ 0 . 9 8 d l / g ; 0 . 8 0 d L / g 超
 ~ 0 . 9 5 d L / g ; 0 . 8 0 d L / g 超 ~ 0 . 9 0 d L / g の少なくとも 1 つを示し得
 る。

10

20

【 0 0 5 6 】

[0056]実施形態では、内層またはコア層は、ポリエステルエーテルまたはコポリエステルエーテル (COPE)、例えば、Eastman Chemical Company から市販されている、例えば (PCCCE) を含むことができる。内層またはコア層に関して、本明細書で使用する「ポリエステル」という用語は、コポリエステルエーテルを含むことを意図している。コポリエステルエーテルは、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸またはそのエステル形成誘導体、例えば、ジメチル - 1, 4 - シクロヘキサンジカルボキシレートを含むかつ / または本質的にそれからなるジカルボン酸成分から誘導され得る。この酸およびエステルは両方とも、時に本明細書で DMCD と呼ばれる。ジオール成分は、本質的に 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール (CHDM) およびポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMG) からなる。コポリエステルエーテルは、分岐剤、例えば、酸またはグリコール成分に対して約 0.1 ~ 約 1.5 モル% の、少なくとも 3 つのカルボキシル基またはヒドロキシル基を有する多官能性分岐剤をさらに含むことができる。

30

【 0 0 5 7 】

[0057]実施形態では、コポリエステルエーテルの二塩基酸成分は、少なくとも 70 % または少なくとも 80 % または少なくとも 85 % の trans 異性体含有量を有する、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸またはジメチル - 1, 4 - シクロヘキサンジカルボキシレートの残基を含む。一実施形態では、コポリエステルエーテルの二塩基酸成分は、本質的に DMCD からなることができ、少なくとも 70 %、または少なくとも 80 % または少なくとも 85 % の trans 異性体含有量を有することができる。

40

【 0 0 5 8 】

[0058]実施形態では、コア層または内層に有用なポリエステルエーテルは、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸またはそのエステルの残基を、合計で 100 重量% の酸残基および合計で 100 重量% のジオール残基に対して、70 ~ 100 重量% または 80 ~ 100 重量% または 90 ~ 100 重量% または 95 ~ 100 重量% または 98 ~ 100 重量% の量で含むことができる。ポリエステルエーテルは、1, 4 - シクロヘキサンジメタノールおよびポリテトラメチレンエーテルグリコールの残基を含むことができる。

【 0 0 5 9 】

50

【0059】ある実施形態では、ポリエステルエーテルは、1～50モル%、または5～50モル%、または10～50モル%、または15～50モル%、または20～50モル%または25～50モル%、または30～50モル%、または35～50モル%、または40～50モル%、または45～50モル%、または1～45モル%、または5～45モル%、または10～45モル%、または15～45モル%、または20～45モル%または25～45モル%、または30～45モル%、または35～45モル%、または40～45モル%、または1～40モル%、または5～40モル%、または10～40モル%、または15～40モル%、または20～40モル%または25～40モル%、または30～40モル%、または35～40モル%、または1～35モル%、または5～35モル%、または10～35モル%、または15～35モル%、または20～35モル%または25～35モル%、または30～35モル%、または1～30モル%、または5～30モル%、または10～30モル%、または15～30モル%、または20～30モル%または25～30モル%、または1～25モル%、または5～25モル%、または10～25モル%、または15～25モル%、または20～25モル%、または1～20モル%、または5～20モル%、または10～20モル%、または15～20モル%、または1～15モル%、または5～15モル%、または10～15モル%、または1～10モル%、または5～10モル%、または1～5モル%のポリテトラメチレンエーテルグリコール残基の残基を含むことができる。

10

【0060】

【0060】ある実施形態では、ポリエステルエーテルは、1モル%～20モル%、または1モル%～15モル%、または1モル%～12モル%、または1モル%～10モル%、または3モル%～12モル%、または5モル%～10重量%、または7～10モル%のポリテトラメチレンエーテルグリコール残基の残基を含むことができる。

20

【0061】

【0061】一実施形態では、ポリエステルエーテルのポリエステル部分は、本発明に有用なポリエステル用として記述される少なくとも1つのグリコールの残基を含む。ある実施形態では、ポリエステルエーテルのポリエステル部分は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、イソソルビド、プロパン-1,3-ジオール,ブタン-1,4-ジオール,2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール(ネオペンチルグリコール),2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール,ペンタン-1,5-ジオール,ヘキサン-1,6-ジオール,1,4-シクロヘキサジメタノール,3-メチル-ペンタンジオール-(2,4),2-メチルペンタンジオール-(1,4),2,2,4-トリ-メチルペンタン-ジオール-(1,3),2-エチルヘキサジジオール-(1,3),2,2-ジエチルプロパン-ジオール-(1,3),ヘキサジジオール-(1,3),1,4-ジ-(ヒドロキシエトキシ)-ベンゼン,2,2-ビス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパン,2,4-ジヒドロキシ-1,1,3,3-テトラメチル-シクロブタン,2,2-ビス-(3-ヒドロキシエトキシフェニル)-プロパン,2,2-ビス-(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)-プロパン、およびこれらの混合物から選択される少なくとも1種のグリコールの残基を含む。実施形態では、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMG)残基に加えて、ポリエステルエーテルのグリコール成分の残りは、本質的に1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)残基である。実施形態では、ポリエステルエーテルのグリコール成分は、10モル%未満、または5モル%未満、または2モル%未満、または1モル%未満の、CHDMおよびPTMGの残基とは別のグリコール残基を含む。

30

40

【0062】

【0062】実施形態では、ポリエステルエーテルは、50重量%～95重量%、または55重量%～95重量%、または60重量%～95重量%、または70重量%～95重量%、または75重量%～95重量%、または80重量%～95重量%の1,4-シクロヘキサジメタノール残基の残基を含むことができる。実施形態では、ポリエステルエーテルは、エチレングリコールの残基を含有しない。

50

【0063】

[0063]実施形態では、内層は、60/40 (wt/wt) フェノール/テトラクロロエタン中、0.5 g/100 ml の濃度、25 で決定した、0.70~1.5 dL/g、または0.8~1.4 dL/g、または0.9~1.3 dL/g、1.0~1.2 dL/g、または1.1~1.2 dL/g、または1.14~1.18 dL/g の範囲の固有粘度 (IV) を有するポリエステルエーテルを含む。実施形態では、ポリエステルエーテルは、0 未満、または -10 未満、または -20 未満、または -30 未満、または -60 ~ 0、または -50 ~ -10、-60 ~ -20、または -50 ~ -30 の範囲の、DSC によって測定したガラス転移温度 (Tg) を有する。実施形態では、ポリエステルエーテルは、少なくとも200%、もしくは少なくとも300%、もしくは少なくとも350%、もしくは200%~600%、もしくは300%~500% の範囲の、ASTM D638 に従って測定した破断時伸び；および/または50~250 MPa、もしくは100~200 MPa の範囲の、ASTM D790 に従って測定した曲げ弾性率；および/または、少なくとも200 N、もしくは少なくとも250 N、もしくは少なくとも300 N、もしくは200 N~500 N、もしくは250 N~450 N、もしくは300 N~400 N の範囲の、ASTM D1004 に従って測定した引き裂き強さを有する。

10

【0064】

[0064]一実施形態では、コア層または内層に含有されるコポリエステルエーテルは、60/40 (wt/wt) フェノール/テトラクロロエタン中、0.5 g/100 ml の濃度、25 で決定した、約0.70~約1.5 dL/g の固有粘度を有することができ、
A. 1, 4 - シクロヘキサジカルボン酸を含むかつ/または本質的にそれからなるジカルボン酸成分、ならびに

20

B. (1) 1, 4 - シクロヘキサジメタノール、および

(2) ポリエステルエーテルのグリコール成分のモルに対して、約1~約50 モルパーセント、または1~20 モルパーセント、または1~15 モルパーセント、または2~10 モルパーセントの、約500~約2000 の重量平均分子量を有するポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMG) から本質的になる、グリコール成分を含むことができる。

【0065】

30

[0065]一実施形態では、コポリエステルエーテルは、(3) 酸成分またはグリコール成分の総モル%に対して、約0.1~約1.5 モル%、または0.1~1.0 モル%の、少なくとも3つのCOOH官能基またはOH官能基および3~60個の炭素原子を有する分岐剤を、さらに含むことができる。

【0066】

[0066]実施形態では、内(またはコア)層は、CHDM残基およびEGグリコール残基を有し、60/40 (wt/wt) フェノール/テトラクロロエタン中、0.5 g/100 ml の濃度、25 で決定した、0.5~1.0 dL/g、または0.6~0.9 dL/g、または0.65~0.85 dL/g、0.7~0.8 dL/g の固有粘度 (IV) を有する、コポリエステルを含む。実施形態では、コポリエステルは、60 超、または70 超、または75 超、または60 ~ 100、または70 ~ 90、または75 ~ 85 の範囲のDSCによって測定したガラス転移温度 (Tg) を有する。実施形態では、コポリエステルは、少なくとも80%、もしくは少なくとも100%、もしくは少なくとも120%、もしくは80%~180%、もしくは100%~160% の範囲の、ASTM D638 に従って測定した破断時伸び；および/または、1600~2600 MPa、もしくは1800~2400 MPa、もしくは2000~2200 MPa の範囲の、ASTM D790 に従って測定した曲げ弾性率；および/または、少なくとも25 N、もしくは少なくとも30 N、もしくは少なくとも35 N、もしくは25 N~100 N、もしくは30 N~80 N、もしくは35 N~60 N の範囲の、ASTM D1938 に従って測定した引き裂き力、を有する。

40

50

【 0 0 6 7 】

【0067】上記のように、シート全体の厚さは、約 $100\ \mu\text{M}$ ~ 約 $3000\ \mu\text{M}$ 、または約 $300\ \mu\text{M}$ ~ 約 $3000\ \mu\text{M}$ の範囲であることができる。他の実施形態では、シートの厚さは、約 $380\ \mu\text{M}$ ~ 約 $1600\ \mu\text{M}$ の範囲である。ある実施形態では、コア層の厚さは、約 $1\ \mu\text{M}$ ~ 約 $1000\ \mu\text{M}$ の範囲である。ある実施形態では、コア層の厚さは、約 $1\ \mu\text{M}$ ~ 約 $725\ \mu\text{M}$ 、または $1\ \mu\text{M}$ ~ $600\ \mu\text{M}$ の範囲である。ある実施形態では、外層の厚さは、それぞれ個別に、約 $1\ \mu\text{M}$ ~ 約 $2000\ \mu\text{M}$ の範囲である。さらなる実施形態では、外層の厚さは、約 $25\ \mu\text{M}$ ~ 約 $2000\ \mu\text{M}$ の範囲である。

【 0 0 6 8 】

【0068】本発明の多層シートは、共押し出し、押し出し積層、熱積層、接着剤積層等によって製造され得る。共押し出しでは、ポリマーの多数の層は、共押し出しブロックまたはダイへ供給される各層のポリマー組成物を、異なる押し出し機で溶解することによって生成される。多層シートまたは多層フィルムは、ブロックまたはダイで形成される。押し出し積層は、少なくとも2枚のシートまたはフィルム（単層または共押し出し物（co-ex））が、それらの間にポリマー溶解物を押し出すことによって一緒に結合され、多層構造体を作り出すプロセスである。接着剤積層は、少なくとも2枚のシートまたはフィルム（単層または共押し出し物）を取り込み、液体接着剤を使用してそれらを一緒に結合し、多層のシートまたはフィルムを作り出す。熱積層は、様々な組成物または構造体の切断されたシートまたはフィルムが、加熱されたプレスでレイアップされるバッチプロセスである。これらの方法を使用して、多数の組み合わせおよび多数の層が作られ得る。

【 0 0 6 9 】

【0069】本明細書に記述の通り選択されたコア層および外層を有する多層シートが、処理中または使用中に互いから分離または離層する傾向がある場合、こうした層の間に少なくとも1つの中間「結合層」が利用され得る。一実施形態では、多層フィルムは、1つのコア層Aおよび2つの外層Bを含む少なくとも5つのフィルム層を有し、1つの層Bがコア層Aの各側にあり、層Aと各層Bの間に結合層があり、すなわち「B - 結合 - A - 結合 - B」である。ある実施形態では、こうした結合層は、ポリエチレンコポリマー、ポリプロピレンコポリマー、無水物変性ポリオレフィン、酸ノアクリレート変性エチレン酢酸ビニルコポリマー、酸変性エチレンアクリレート、無水物変性エチレンアクリレート、変性エチレンアクリレート、変性エチレン酢酸ビニル、無水物変性エチレン酢酸ビニルコポリマー、無水物変性高密度ポリエチレン、無水物変性直鎖低密度ポリエチレン、無水物変性低密度ポリエチレン、無水物変性ポリプロピレン、エチレンエチルアクリレート無水マレイン酸コポリマーおよびエチレンブチルアクリレート無水マレイン酸ターポリマー、エチレンオレフィンコポリマー、アルケン不飽和カルボン酸またはカルボン酸誘導体コポリマー、エチレンメタクリル酸コポリマー、エチレン酢酸ビニルコポリマー、エチレンメタクリル酸コポリマー、不飽和ジカルボン酸無水物グラフト化コポリマー、無水マレイン酸グラフト化エチレン - 酢酸ビニルコポリマー、無水マレイン酸グラフト化ポリエチレン、スチレンブタジエンコポリマー、高いオレフィンコモノマー含有量を有するC3以上のオレフィンコポリマー、プロピレン - 1 - ブテンコポリマー、ならびにこれらの混合物から選択される、1種または複数のコポリマーを含む。

【 0 0 7 0 】

【0070】実施形態では、多層シートは、少なくとも $30\ \text{N}$ 、もしくは少なくとも $40\ \text{N}$ 、もしくは少なくとも $45\ \text{N}$ 、もしくは少なくとも $50\ \text{N}$ 、もしくは少なくとも $60\ \text{N}$ 、もしくは少なくとも $65\ \text{N}$ 、もしくは $30\ \text{N}$ ~ $100\ \text{N}$ 、もしくは $40\ \text{N}$ ~ $100\ \text{N}$ 、もしくは $45\ \text{N}$ ~ $100\ \text{N}$ 、もしくは $50\ \text{N}$ ~ $90\ \text{N}$ 、もしくは $60\ \text{N}$ ~ $80\ \text{N}$ の範囲の、ASTM D1938に従って測定した引き裂き力；および/または、55%以下、もしくは50%以下、もしくは35~55%、もしくは40~55%、もしくは45~55%、もしくは35~50%、もしくは40~50%の範囲の、本明細書の実施例で記述のように測定した力保持パーセント損失；および/または $1500\ \text{MPa}$ 超、もしくは少なくとも $1550\ \text{MPa}$ 、もしくは少なくとも $1600\ \text{MPa}$ 、もしくは 1500 超 ~ 2400

M P a、もしくは1500超~2200 M P a、もしくは1500超~2100 M P a、もしくは1550~2200 M P a、もしくは1550~2100 M P a、もしくは1500超~2000のM P a、もしくは1550~2000 M P a、もしくは1600~2000 M P a、もしくは1600~1800 M P aの、A S T M D 790に従って測定した曲げ弾性率を有する。実施形態では、多層シートは、上述の引き裂き力特性および力保持特性の両方を有する。実施形態では、多層シートは、上述の引き裂き力特性、力保持特性および曲げ弾性率特性のそれぞれを有する。実施形態では、多層シートは、100~1050ミクロン、または500~1050ミクロン、または500~1000ミクロン、または600~900ミクロン、または600~800ミクロン、または635ミクロン(25mil)~889ミクロン(35mil)、または635ミクロン(25mil)~762ミクロン(30mil)の範囲の総厚さを有する。実施形態では、内(またはB層)の厚さは、多層のシートの総厚さの10~50%、または15~45%、または20~40%、または20~35%、または25~35%である。

【0071】

[0071]本発明のシートが十分に高い弾性率および優れた引き裂き抵抗を有する限り、本発明のシートは、カスタマイズ可能な弾性率および優れた引き裂き抵抗を有するその構造に起因して、脱着可能な歯列矯正用歯位置決め器具(orthodontic tooth positioning appliance)の調製に有用である。例えば、米国特許第9,655,691号、米国特許第9,655,693号、および米国特許第10,052,176号を参照されたく、これらは参照により本明細書に組み込まれる。

【0072】

[0072]したがって、さらなる実施形態では、本発明は、患者の歯の少なくとも一部を直接収容するように形作られた歯を収容する空洞を有する、脱着可能な歯列矯正用歯位置決め器具であって、少なくとも3つの層を含むシートから形成された多層ポリマー構造体を含み、前記3つの層は2つの外層および1つのコア層を含み、

(A)前記外層は同一または異なり、

(a)i)70~100モル%のテレフタル酸残基;および

ii)0~30モル%の、20個以下の炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分;ならびに

(b)i)10~40モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基;

ii)0~90モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール残基;および

iii)0~90モル%のエチレングリコール残基、を含むグリコール成分を含み、60/40(wt/wt)フェノール/テトラクロロエタン中、0.5g/100mlの濃度、25で決定した、約0.4~約0.9dL/gの固有粘度を有するポリエステルを含み;

(B)コア層は、前記外層中のポリエステルとは別のポリエステルを含み、シートの全体の厚さは、100~3000ミクロン、または300~3000ミクロンである、器具を提供する。

【0073】

[0073]さらなる実施形態では、前記外層は、

(a)i)90~100モル%のテレフタル酸残基;

ii)0~10モル%の、20個以下の炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分;ならびに

(b)i)10~40モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基;

ii)60~90モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール残基、を含むグリコール成分

を含み、60/40(wt/wt)フェノール/テトラクロロエタン中、0.5g/100mlの濃度、25で決定した、約0.5~約0.9dL/gの固有粘度を有する、ポ

10

20

30

40

50

リエステルを含む。

【0074】

[0074]さらなる実施形態では、前記外層は、

(a) (i) 90 ~ 100 モル%のテレフタル酸残基；

ii) 0 ~ 10 モル%の、20 個以下の炭素原子を有する芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分；ならびに

(b) i) 10 ~ 40 モル%の2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基；

ii) 60 ~ 90 モル%のエチレングリコール残基、を含むグリコール成分を含み、60 / 40 (wt / wt) フェノール / テトラクロロエタン中、0.5 g / 100 ml の濃度、25 で決定した、約0.4 ~ 約0.9 dL / g の固有粘度を有する、ポリエステルを含む。さらなる実施形態では、外層の固有粘度は、約0.5 ~ 0.7 dL / g である。

10

【0075】

[0075]さらなる実施形態では、本発明は、患者の歯の少なくとも一部を直接収容するように形作られた、歯を収容する空洞を有する、脱着可能な歯列矯正用歯位置決め器具であって、2つの外層および少なくとも1つのコア層を含むシートから形成された、多層ポリマー構造体を含み、前記コア層は、

(a) i) 90 ~ 100 モル%のtrans - 1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸残基；

20

ii) 0 ~ 10 モル%の、20 個以下の炭素原子を有する芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分；ならびに

(b) i) 15 ~ 65 モル%の1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、および

ii) 5 ~ 20 モル%のポリ(テトラメチレンエーテル)グリコール残基、を含むグリコール成分

を含み、60 / 40 (wt / wt) フェノール / テトラクロロエタン中、0.5 g / 100 ml の濃度、25 で決定した、約0.8 ~ 約1.4 dL / g の固有粘度を有する、ポリエステルを含む、器具を提供する。

【0076】

[0076]さらなる実施形態では、前記コア層は、

30

(a) i) 90 ~ 100 モル%のtrans - 1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸残基；

ii) 0 ~ 10 モル%の、20 個以下の炭素原子を有する芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分；ならびに

(b) i) 15 ~ 65 モル%の1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基、および

ii) 85 ~ 35 モル%のエチレングリコール残基、を含むグリコール成分を含み、60 / 40 (wt / wt) フェノール / テトラクロロエタン中、0.5 g / 100 ml の濃度、25 で決定した、約0.4 ~ 約0.8 dL / g の固有粘度を有する、ポリエステルを含む。この実施形態では、グリコール成分のモルは合計して100 モル%になり、0 ~ 15 モル%のジエチレングリコールの残基からさらに得る。

40

【0077】

[0077]実施形態では、歯科用器具は、本明細書に記述されるいずれかの多層シートから作られ得る。

[0078]本発明は、本発明のある実施形態の以下の実施例によってさらに説明され得るが、これらの実施例は、特に断りのない限り単に例証の目的であり、本発明の範囲を限定する意図ではないことが理解されるであろう。

【実施例】

【0078】

[0079]フィルム / シートを、以下の樹脂：

樹脂 1 = Ecde1 (商標) Elastomer 9966

50

樹脂 2 = Eastman Tritan (商標) Copolyester MP100

樹脂 3 = Eastar (商標) Copolyester 6763

から、単層フィルムを押し出すまたは多層フィルムを共押し出しして、試験することによって調製した。

【0079】

実施例 1 ~ 3

[0080] (A - B - A 構造を有する) 3 層フィルムを、フィルムの「A」層に対して一軸押し出し機、「B」層に対して一軸押し出し機を使用して、共押し出した。フィルムの「A」層は、樹脂 2 から作った。フィルムの「B」層は、樹脂 1 から作った。使用した押し出し条件を、以下の表 1 に示す。

【0080】

【表 1】

表1: 共押し出し条件

押し出し機ゾーン	押し出し機A (外層)	押し出し機B (コア層)
1	260°C	225°C
2	270°C	235°C
3	275°C	235°C
アダプター	278°C	-
ダイ	282°C	-
トップロール	50°C	-
ミドルロール	50°C	-
ボトムロール	30°C	-

【0081】

[0081] 樹脂 1 の厚さは、表 2 に示すように各実施例に対して増加させた。

【0082】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2: フィルム層の厚さ

実施例	B層 - 樹脂1のおおよその厚さ (ミクロン)	フィルムの総厚さ (ミクロン)
1	61	660
2	193	728
3	237	725

10

20

【0083】

比較例 1 および 2

[0082]単層フィルムを、一軸押し出し機で押し出した。比較例 1 は、樹脂 2 を使用して製造し、比較例 2 は樹脂 3 を使用して製造した。使用した押し出し条件を、以下の表 3 に見出すことができる。

【0084】

【表 3】

表3: 押し出し条件

30

ゾーン1	250°-270°C
ゾーン2	250°-265°C
ゾーン3	250°-260°C
ゾーン4	250°-260°C
ゾーン5	250°-260°C
ダイ	260°-270°C
トップロール	50°-71°C
ミドルロール	45°-66°C
ボトムロール	30°-43°C

40

【0085】

[0083]比較例 1 の単層フィルムは、686 ミクロンの厚さを有し、比較例 2 の単層フィルムは、762 ミクロンの厚さを有した。

実施例 4

50

【0084】3層フィルムを実施例1～3と同様に調製し、コア（層B）は樹脂3から作り、スキン層（層A）は樹脂2から作った。使用した押し出し条件を、以下の表4に示す。

【0086】

【表4】

表4: 共押し出し条件

	押し出し機A (外層)	押し出し機B (コア層)
ゾーン1	270°C	255°C
ゾーン2	265°C	255°C
ゾーン3	260°C	260°C
ゾーン4	260°C	260°C
ゾーン5	260°C	260°C
ダイ	265°C	-
トップロール	70°C	-
ミドルロール	65°C	-
ボトムロール	40°C	-

【0087】

【0085】構造体の総厚さは、約762ミクロンであった。それぞれ、コア層は約710ミクロンであり、外層は約25ミクロンであった。

比較例3および4

【0086】比較例3は、市販されている単層のTPU歯科用ライナー材料であった。この材料は、およそ762ミクロンの厚さであり、ディスクの形態で入手可能であった。比較例4は、市販されている単層のポリプロピレン材料であった。材料の厚さは、約1016ミクロンであった。

【0088】

試験方法

【0087】以下のヘイズ、ならびに曲げおよび引き裂き特性について、ASTM規格試験方法に従ってフィルムを試験した。

【0089】

曲げ弾性率 - ASTM D790を使用して決定した。

引き裂き強さ - ASTM D1938を使用して決定した。

ヘイズ測定は、ASTM D1003に従って行った。

【0090】

【0088】フィルムの力保持特性は、動的機械分析（DMA）を使用して高温高湿で決定した。力保持のために、試料を37および90%RHで60分間保持し、その後0.5%の歪みで24時間変位させた。温度および湿度は、試験の期間全体を通して37および90%RHで一定に保持した。試料寸法は、幅3.175mm、長さおよそ10mmであった。ニュートンでの試験初期の力の量を、24時間後に残存する力の量と比較した。パーセント損失を出す計算を、初期力および24時間後の残存力に基づいて、各フィルムについて決定した。

【 0 0 9 1 】

[0089]各フィルムの、総厚さおよび個別の層の厚さについてのフィルム厚さの測定は、光学顕微鏡を使用して、測定する各フィルムの断面を見て決定した。

試験結果

[0090]様々なフィルムに対する試験結果を、以下の表 5 に列挙する。

【 0 0 9 2 】

【表 5 】

表5: フィルムの特性の比較

特性	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4
力保持、 損失%	45	77	55	49	48	73	73	66
曲げ弾性率、 MPa	2077	2443	1769	1679	1644	2189	2437	1334
平均引き裂き力、 N	22	45	14	69	74	44	24	59
ヘイズ%	0.9	0.7	-	-	2.3	2.1	68.8	28.1
おおよその厚さ、 ミクロン	686	762	660	728	725	762	762	1016

【 0 0 9 3 】

[0091]表 5 を考察すると、実施例 1 ～ 3 のフィルムが比較例 1 および 2 と比較して、改善された特性を示していることは明らかである。実施例 1 ～ 3 の引き裂き特性は、樹脂 1 の厚さが増加するにつれて改善された引き裂き抵抗を示している。これは、必要に応じて、コア層の厚さを調節して、構造体の耐久性を増加させるように製品を「調整」できることを示している。

【 0 0 9 4 】

[0092]表 5 は、層厚さを調節することによって、曲げ弾性率が調整され得ることも示している。データは、層 B (樹脂 1) の厚さが増加するにつれて、弾性率が減少することを示している。柔軟性を維持しながらより強靱な物品が必要な用途に対して、弾性率を選択的に調節することができる。さらに、より高い弾性率のフィルムが所望される場合、実施例 4 に示すように、コア層により高い弾性率の材料を利用して、全体の構造体を調整することができる。

【 0 0 9 5 】

[0093]樹脂 3 のコアを追加することによって (実施例 4)、樹脂 2 の単層と比較して増加した弾性率を有するが、単層と比較して平均引き裂き強さも 2 倍になるフィルムが生じる。外層として樹脂 2 を使用することによって、力保持では比較例 2 に対して適度の改善も生じ、これは、樹脂 2 の外層の層厚さを増加させ、樹脂 3 のコア層の厚さを減少させることによって、さらに改善され得る (と考えられる)。

【 0 0 9 6 】

[0094]フィルムの応力緩和特性を、上述の動的機械分析 (DMA) を使用して分析し、この場合、試料を (高温高湿で) 24 時間保持し、この期間中、力を測定した。材料がある期間にわたって一定の力特性を維持する能力は、ある用途、例えば、歯科用アライナー

用途にとって重要であり得る。アライナーは、より長期間にわたってより多くの力を保持できると、一貫して歯により効果的に力をかける能力を維持するはずある。表 5 は、実施例 1 ~ 3 (特に実施例 2 および 3) のフィルムが、(樹脂 2 の単層を除く) 試験した他の材料より良好に、力を保持することができることを示している。実施例 1 ~ 3 のフィルムの力保持は、層 B (樹脂 1) の厚さを増加させるとともに向上した。

【0097】

[0095]本発明を、そのある特定の実施形態を特に参照して詳細に記述してきたが、本発明の趣旨および範囲内で変更および修正が実施できることは、理解されるであろう。

本発明は以下の実施態様を含む。

[1] 少なくとも 3 つの層を含む多層シートであって、前記 3 つの層は、2 つの外層および 1 つのコア層を含み、

10

(A) 前記外層は同一または異なり、

(a) i) 70 ~ 100 モル%のテレフタル酸残基；および

ii) 0 ~ 30 モル%の、20 個以下の炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分；ならびに

(b) i) 10 ~ 40 モル%の 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基；

ii) 0 ~ 90 モル%の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基；および

iii) 0 ~ 90 モル%のエチレングリコール残基、を含むグリコール成分

を含み、60 / 40 (wt / wt) フェノール / テトラクロロエタン中、0.5 g / 100 ml の濃度、25 で決定した、約 0.4 ~ 約 0.9 dL / g の固有粘度を有するポリエステルを含み；

20

(B) コア層は、前記外層中のポリエステルとは別のポリエステルを含み、シートの全体の厚さは 100 ~ 3000 ミクロンである、多層シート。

[2] (A) 前記外層が、同一または異なり、

(a) i) 90 ~ 100 モル%のテレフタル酸残基；

ii) 0 ~ 10 モル%の、20 個以下の炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分；ならびに

(b) i) 10 ~ 40 モル%の 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基；

30

ii) 60 ~ 90 モル%の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基、を含むグリコール成分

を含み、60 / 40 (wt / wt) フェノール / テトラクロロエタン中、0.5 g / 100 ml の濃度、25 で決定した、約 0.5 ~ 約 0.9 dL / g、または 0.6 および 0.8 dL / g の固有粘度を有するポリエステルを含み；

(B) コア層が、前記外層中のポリエステルとは別のポリエステルを含み、シートの全体の厚さが 100 ~ 3000 ミクロンである、[1] に記載のシート。

[3] (A) 前記外層が、同一または異なり、

(a) i) 90 ~ 100 モル%のテレフタル酸残基；

ii) 0 ~ 10 モル%の、20 個以下の炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分；ならびに

(b) i) 10 ~ 40 モル%の 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基；

40

ii) 60 ~ 90 モル%のエチレングリコール残基、を含むグリコール成分

を含み、60 / 40 (wt / wt) フェノール / テトラクロロエタン中、0.5 g / 100 ml の濃度、25 で決定した、約 0.4 ~ 約 0.9 dL / g、または 0.5 および 0.7 dL / g の固有粘度を有するポリエステルを含み；

(B) コア層が、前記外層中のポリエステルとは別のポリエステルを含み、シートの全体の厚さが 100 ~ 3000 ミクロンである、[1] に記載のシート。

[4] コア層が、(i) trans - 1, 4 - シクロヘキサジカルボキシレート、1, 4

50

- シクロヘキサンジメタノール、およびポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールの残基を含むポリエステルエーテル、または(i i)テレフタル酸、1,4-シクロヘキサンジメタノール、およびエチレングリコールの残基を含むポリエステル、から選択されるポリエステルで構成される、[1]から[3]のいずれかに記載のシート。

[5]コア層が、

(a) i) 90~100モル%のtrans-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸残基；

ii) 0~10モル%の、20個以下の炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b) i) 95~80モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノール残基、および

ii) 5~20モル%のポリ(テトラメチレンエーテル)グリコール残基、を含むグリコール成分

を含み、60/40(wt/wt)フェノール/テトラクロロエタン中、0.5g/100mlの濃度、25で決定した、約0.9~約1.4dL/g、または1.02~約1.26dL/gの固有粘度を有するポリエステルエーテルを含む、[4]に記載のシート。

[6]コア層が、

(a) i) 90~100モル%のtrans-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸残基；

ii) 0~10モル%の、20個以下の炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b) i) 15~65モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノール残基、および

ii) 85~35モル%のエチレングリコール残基、を含むグリコール成分

を含み、60/40(wt/wt)フェノール/テトラクロロエタン中、0.5g/100mlの濃度、25で決定した、約0.4~約0.8dL/gの固有粘度を有する、コポリエステルを含む、[4]に記載のシート。

[7]約100μM~約3000μM、または約300μM~約3000μM、または約380μM~約1600μMの総厚さを有し、コア層は約1μM~約1050μMの厚さを有する、[1]から[6]のいずれかに記載のシート。

[8]外層が、約1μM~約2000μM、または約25μM~約2000μMの厚さをそれぞれ個別に有する、[1]から[7]のいずれかに記載のシート。

[9]ASTM D1938に従って測定した少なくとも30Nの引き裂き力、および明細書に記述の通り測定した55%以下の力保持パーセント損失を有する、[1]から[8]のいずれかに記載のシート。

[10]ASTM D1938に従って測定した30N~100Nの範囲の引き裂き力、および明細書に記述の通り測定した40~55%の範囲の力保持パーセント損失を有する、[1]から[9]のいずれかに記載のシート。

[11]ASTM D638に従って測定した1500MPa超の曲げ弾性率を有する、[1]から[10]のいずれかに記載のシート。

[12]ASTM D638に従って測定した1500超~2100MPaの範囲の曲げ弾性率を有する、[1]から[11]のいずれかに記載のシート。

[13]患者の歯の少なくとも一部を直接収容するように形作られた、歯を収容する空洞を有する、脱着可能な歯列矯正用歯位置決め器具であって、[1]から[12]のいずれかに記載の多層シートを含む、器具。

[14]前記シートの外層が、

(a) i) 90~100モル%のテレフタル酸残基；

ii) 0~10モル%の、20個以下の炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b) i) 10~40モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基；

ii) 60~90モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノール残基、を含むグリコール成分

を含み、60/40(wt/wt)フェノール/テトラクロロエタン中、0.5g/100

10

20

30

40

50

0 m l の濃度、2 5 で決定した、約 0 . 5 ~ 約 0 . 9 d L / g の固有粘度を有するポリ
エステルを含み、

前記シートの少なくとも1つのコア層が、

(a) i) 9 0 ~ 1 0 0 モル % の t r a n s - 1 , 4 - シクロヘキサンジカルボン酸残基 ;

i i) 0 ~ 1 0 モル % の、2 0 個以下の炭素原子を有する芳香族および / または脂
肪族ジカルボン酸残基、を含むジカルボン酸成分 ; ならびに

(b) i) 9 5 ~ 8 0 モル % の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール残基、および

i i) 5 ~ 2 0 モル % のポリ (テトラメチレンエーテル) グリコール残基、を含む
グリコール成分

を含み、6 0 / 4 0 (w t / w t) フェノール / テトラクロロエタン中、0 . 5 g / 1 0
0 m l の濃度、2 5 で測定した、1 . 0 2 ~ 1 . 2 6 d L / g の固有粘度を有する、ポ
リエステルエーテルを含み、

10

前記シートが、A S T M D 1 9 3 8 に従って測定した 4 5 N ~ 1 0 0 N の範囲の引き裂
き力、明細書に記述の通り測定した 4 0 ~ 5 5 % の範囲の力保持パーセント損失、および
A S T M D 6 3 8 に従って測定した 1 5 0 0 超 ~ 2 1 0 0 M P a の範囲の曲げ弾性率を
有する、[1 3] に記載の器具。

20

30

40

50

フロントページの続き

 キングスポート，チェルシー・コート 1 6 0 8
(72)発明者 ペトリー，グレン
 アメリカ合衆国ウィスコンシン州 5 3 5 7 5，オレゴン，ノース・ウッズ・エッジ・ドライブ 6
 4 8
(72)発明者 ワーグナー，ケビン・ダグラス
 アメリカ合衆国テネシー州 3 7 6 6 4，キングスポート，エレン・ストリート 5 0 0 9
 審査官 鏡 宣宏
(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 8 / 2 2 2 8 6 4 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 2 - 0 4 1 5 4 6 (J P , A)
 特開 2 0 1 8 - 0 7 5 8 4 1 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 1 4 2 6 1 5 (U S , A 1)
(58)調査した分野 (Int.Cl.，D B 名)
 B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
 C 0 8 G 6 3 / 0 0 - 6 4 / 4 2
 A 6 1 C 7 / 0 8