



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0038727
(43) 공개일자 2022년03월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/08 (2006.01) B32B 27/36 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 27/08 (2021.01)
B32B 27/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7005859
(22) 출원일자(국제) 2020년07월31일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년02월22일
(86) 국제출원번호 PCT/US2020/044371
(87) 국제공개번호 WO 2021/025967
국제공개일자 2021년02월11일
(30) 우선권주장
62/882,185 2019년08월02일 미국(US)

(71) 출원인
이스트만 케미칼 컴파니
미합중국 테네시 37660 킹스포트 사우스 윌콕스
드라이브 200
(72) 발명자
피어 제임스 웨슬리
미국 테네시주 37663 킹스포트 첼시 코트 1608
페트리 글렌
미국 위스콘신주 53575 오레가온 노스 우즈 엡지
드라이브 648
와그너 케빈 더글러스
미국 테네시주 37664 킹스포트 엘렌 스트리트
5009
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 다층 시트

(57) 요약

치과용 기구(dental appliance) 시장에서 사용되는 성형된 물품을 포함하는 많은 응용 분야에서 유용할 수 있는 개선된 내구성 및 맞춤 가능한 모듈러스 특성을 나타내는 코폴리에스테르 다층 필름/시트 구조물이 제공된다.

(52) CPC특허분류

B32B 2250/03 (2013.01)
B32B 2250/244 (2013.01)
B32B 2250/40 (2013.01)
B32B 2307/41 (2013.01)
B32B 2307/546 (2013.01)
B32B 2307/554 (2013.01)
B32B 2307/5825 (2013.01)
B32B 2307/732 (2013.01)
B32B 2309/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

2개의 외부 층(outer layer) 및 하나의 코어 층(core layer)을 포함하는, 적어도 3개의 층을 포함하는 다층 시트로서,

(A) 상기 외부 층들은 동일하거나 상이하고 폴리에스테르를 포함하며, 이때

상기 폴리에스테르는,

(a) i) 70 내지 100 몰%의 테레프탈산 잔기; 및

ii) 0 내지 30 몰%의 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 및/또는 지방족 디카복실산 잔기

를 포함하는 디카복실산 성분; 및

(b) i) 10 내지 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 잔기;

ii) 0 내지 90 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 잔기; 및

iii) 0 내지 90 몰%의 에틸렌 글리콜 잔기

를 포함하는 글리콜 성분

을 포함하고, 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 약 0.4 내지 약 0.9 dL/g의 고유 점도를 가지며;

(B) 상기 코어 층은 상기 외부 층의 폴리에스테르와 다른 폴리에스테르를 포함하며,

상기 시트의 전체 두께는 100 내지 3000 마이크로인,

다층 시트.

청구항 2

제1항에 있어서,

(A) 상기 외부 층들은 동일하거나 상이하고 폴리에스테르를 포함하며, 이때

상기 폴리에스테르는,

(a) i) 90 내지 100 몰%의 테레프탈산 잔기; 및

ii) 0 내지 10 몰%의 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 및/또는 지방족 디카복실산 잔기

를 포함하는 디카복실산 성분; 및

(b) i) 10 내지 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 잔기; 및

ii) 60 내지 90 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 잔기

를 포함하는 글리콜 성분

을 포함하고,

상기 외부 층은 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 약 0.5 내지 약 0.9 dL/g, 또는 0.6 및 0.8 dL/g의 고유 점도를 가지며;

(B) 상기 코어 층은 상기 외부 층의 폴리에스테르와 다른 폴리에스테르를 포함하며,

상기 시트의 전체 두께는 100 내지 3000 마이크로인,

다층 시트.

청구항 3

제1항에 있어서,

(A) 상기 외부 층들은 동일하거나 상이하고 폴리에스테르를 포함하며, 이때

상기 폴리에스테르는,

(a) i) 90 내지 100 몰%의 테레프탈산 잔기; 및

ii) 0 내지 10 몰%의 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 및/또는 지방족 디카복실산 잔기를 포함하는 디카복실산 성분; 및

(b) i) 10 내지 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 잔기; 및

ii) 60 내지 90 몰%의 에틸렌 글리콜 잔기

를 포함하는 글리콜 성분

을 포함하고,

상기 외부 층은 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 약 0.4 내지 약 0.9 dL/g, 또는 0.5 및 0.7 dL/g의 고유 점도를 가지며;

(B) 상기 코어 층은 상기 외부 층의 폴리에스테르와 다른 폴리에스테르를 포함하며,

상기 시트의 전체 두께는 100 내지 3000 미크론인,

다층 시트.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코어 층은,

(i) 트랜스-1,4-사이클로헥산 디카복실레이트, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜의 잔기를 포함하는 폴리에스테르에테르, 및

(ii) 테레프탈산, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 에틸렌 글리콜의 잔기를 포함하는 폴리에스테르로부터 선택되는 폴리에스테르로 구성된,

다층 시트.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 코어 층은 폴리에스테르에테르를 포함하고, 이때

상기 폴리에스테르에테르는,

(a) i) 90 내지 100 몰%의 트랜스-1,4-사이클로헥산 디카복실산 잔기; 및

ii) 0 내지 10 몰%의 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 및/또는 지방족 디카복실산 잔기를 포함하는 디카복실산 성분; 및

(b) i) 95 내지 80 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 잔기, 및

ii) 5 내지 20 몰%의 폴리(테트라메틸렌 에테르)글리콜 잔기

를 포함하는 글리콜 성분

을 포함하며;

상기 코어 층은 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 약

0.9 내지 약 1.4 dL/g, 또는 1.02 내지 약 1.26 dL/g의 고유 점도를 갖는,
다층 시트.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 코어 층은 코폴리에스테르를 포함하고, 이때

상기 코폴리에스테르는,

(a) i) 90 내지 100 몰%의 트랜스-1,4-사이클로헥산 디카복실산 잔기; 및

ii) 0 내지 10 몰%의 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 및/또는 지방족 디카복실산 잔기
를 포함하는 디카복실산 성분; 및

(b) i) 15 내지 65 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 잔기, 및

ii) 85 내지 35 몰%의 에틸렌 글리콜 잔기

를 포함하는 글리콜 성분

을 포함하며;

상기 코어 층은 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 약 0.4 내지 약 0.8 dL/g의 고유 점도를 갖는,

다층 시트.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

약 100 μM 내지 약 3000 μM , 또는 약 300 μM 내지 약 3000 μM , 또는 약 380 μM 내지 약 1600 μM 의 총 두께를 갖고, 여기서 상기 코어 층은 약 1 μM 내지 약 1050 μM 의 두께를 갖는,

다층 시트.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 외부 층은 각각 개별적으로 약 1 μM 내지 약 2000 μM , 또는 약 25 μM 내지 약 2000 μM 의 두께를 갖는,

다층 시트.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

ASTM D 1938에 따라 측정된 적어도 30 N의 인열력(tear force), 및 명세서에 기술된 바와 같이 측정된 55% 이하의 힘 유지력(force retention) 손실 백분율을 갖는 다층 시트.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

ASTM D 1938에 따라 측정된 30 N 내지 100 N 범위의 인열력, 및 명세서에 기술된 바와 같이 측정된 40 내지 55% 범위의 힘 유지력 손실 백분율을 갖는 다층 시트.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

ASTM D 638에 따라 측정된 1500 MPa 초과인 굴곡 모듈러스를 갖는 다층 시트.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

ASTM D 638에 따라 측정된 1500 초과 내지 2100 MPa 범위의 굴곡 모듈러스를 갖는 다층 시트.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 다층 시트를 포함하는, 환자의 치아의 적어도 일부를 직접 수용하도록 형상화된 치아 수용 공동을 갖는 가철식 치열교정용 치아 위치설정 기구(removable orthodontic tooth positioning appliance).

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 시트의 외부 층은 폴리에스테르를 포함하고, 이때

상기 폴리에스테르는,

(a) i) 90 내지 100 몰%의 테레프탈산 잔기; 및

ii) 0 내지 10 몰%의 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 및/또는 지방족 디카복실산 잔기

를 포함하는 디카복실산 성분; 및

(b) i) 10 내지 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 잔기; 및

ii) 60 내지 90 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 잔기

를 포함하는 글리콜 성분

을 포함하고, 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 약 0.5 내지 약 0.9 dL/g의 고유 점도를 가지며;

상기 시트의 적어도 하나의 코어 층은 폴리에스테르에테르를 포함하고, 이때

상기 폴리에스테르에테르는,

(a) i) 90 내지 100 몰%의 트랜스-1,4-사이클로헥산 디카복실산 잔기; 및

ii) 0 내지 10 몰%의 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 및/또는 지방족 디카복실산 잔기

를 포함하는 디카복실산 성분; 및

(b) i) 95 내지 80 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 잔기, 및

ii) 5 내지 20 몰%의 폴리(테트라메틸렌 에테르)글리콜 잔기

를 포함하는 글리콜 성분

을 포함하고, 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 1.02 내지 1.26 dL/g의 고유 점도를 가지며;

상기 시트는 ASTM D 1938에 따라 측정된 45 N 내지 100 N 범위의 인열력, 명세서에 기술된 바와 같이 측정된 40 내지 55% 범위의 힘 유지력 손실 백분율, 및 ASTM D 638에 따라 측정된 1500 내지 2100 MPa 범위의 굴곡 모듈러스를 갖는,

기구.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 일반적으로 열가소성 중합체 분야에 속한다. 특히, 본 발명은 치과용 기구와 같은 3차원 열성형 물품의 제조시에 유용한 중합체 시트에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

[0002] 전통적으로, 금속 치열 교정기(braces)는 치아의 기능이나 외관을 개선하기 위해 치아를 재배치하는 데 사용되어 왔다. 최근에는, 금속 치열 교정기가 많은 경우에 플라스틱 얼라이너(aligner)로 대체되어 왔다. 얼라이너는 환자의 치아를 원하는 위치로 점진적으로 이동시키도록 설계된 환자의 치아에 꼭 맞는 열성형 기구이다. 얼라이너는 치아에 대해 초기 힘(initial force)을 발휘할 수 있을 정도로 충분히 단단해야 하고, 일정한 기간 동안 충분한 힘을 유지할 수 있어야 하며, 내구성(크래킹 방지)이 있어야 한다. 얼라이너는 단층 플라스틱 시트로 만들 수 있지만, 특정 요구에 맞게 속성을 보다 자유롭게 조정할 수 있도록 (2개 이상의 개별 플라스틱 층으로 이루어진) 다층 시트로 만들 수 있다.

발명의 내용

[0003] 본 발명은 첨부된 특허청구범위에 명시되어 있는 바와 같다. 일반적으로, 본 발명은 치과용 기구 시장에서 사용되는 열성형된 물품을 포함하는 많은 응용 분야에서 유용할 수 있는 개선된 내구성 및 맞춤 가능한 모듈러스 특성을 나타내는 다층 필름/시트 구조물에 관한 것이다. 모듈러스는 층들의 물질 선택 또는 두께를 변경함으로써 최종 사용자의 요구에 맞도록 조정될 수 있다. 이러한 구조물은 압출, 적층, 또는 당업자에게 알려져 있는 기타 다른 수단을 통해 제조될 수 있다.

[0004] 하나의 양태에서, 양호한 인열력(tear force) 및 힘 유지 특성(force retention property)의 조합을 갖는 동시에 (전체 시트 구조물에 대해) 충분히 높은 굴곡 모듈러스를 유지하는 다층 필름/시트 구조물이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0005] 본원에서 사용되는 용어 "필름"은 필름 및 시트를 모두 포함하며, 당업계에서 일반적으로 허용되는 의미를 갖도록 의도된다. 용어 "시트"도 또한 단층 및 다층 시트를 모두 포함하는 것으로 이해된다.

[0006] 본원에서 사용되는 바와 같이, 단수 형태 "a", "an", 및 "the"는 문맥상 명백하게 달리 지시하지 않는 한 복수의 대상물을 포함한다. 용어 "함유하는(containing)" 또는 "포함하는(including)"은 용어 "포함하는(comprising)"과 동의어로 간주되며, 이는 비록 다른 화합물, 물질, 입자, 방법 단계 등이 명명된 것과 동일한 기능을 갖고 있는 경우에조차도, 특허청구범위에서 명시적으로 배제되지 않는 한은, 적어도 명명된 화합물, 요소, 입자, 또는 방법 단계 등이 조성물 또는 물품 중에 존재하지만 다른 이러한 화합물, 물질, 방법 단계 등의 존재를 배제하지 않는다는 것을 의미한다.

[0007] 제1 양태에서, 본 발명은 적어도 3개의 층을 포함하는 다층 시트를 제공하고, 상기 3개의 층은 2개의 외부 층(outer layer) 및 하나의 코어 층(core layer)을 포함하며, 여기서

[0008] (A) 상기 외부 층들은 동일하거나 상이하며, 폴리에스테르를 포함하고, 이때

[0009] 상기 폴리에스테르는,

[0010] (a) i) 70 내지 100 몰%의 테레프탈산 잔기; 및

[0011] ii) 0 내지 30 몰%의 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 및/또는 지방족 디카복실산 잔기

[0012] 를 포함하는 디카복실산 성분; 및

[0013] (b) i) 10 내지 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 잔기;

[0014] ii) 0 내지 90 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 잔기; 및

[0015] iii) 0 내지 90 몰%의 에틸렌 글리콜 잔기

[0016] 를 포함하는 글리콜 성분

[0017] 을 포함하고, 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 약 0.4 내지 약 0.9 dL/g의 고유 점도를 가지며;

[0018] (B) 코어 층은 상기 외부 층의 폴리에스테르와 다른 폴리에스테르를 포함하며, 시트의 전체 두께는 100 내지 3000 마이크론이다.

[0019] 다른 실시형태에서,

- [0020] (A) 상기 외부 층들은 동일하거나 상이하며, 폴리에스테르를 포함하고, 이때
- [0021] 상기 폴리에스테르는,
- [0022] (a) i) 70 내지 100 몰%의 테레프탈산 잔기; 및
- [0023] ii) 0 내지 30 몰%의 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 및/또는 지방족 디카복실산 잔기
- [0024] 를 포함하는 디카복실산 성분; 및
- [0025] (b) i) 10 내지 40 몰%의 이소소르바이드 잔기;
- [0026] ii) 0 내지 90 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 잔기; 및
- [0027] iii) 0 내지 90 몰%의 에틸렌 글리콜 잔기
- [0028] 를 포함하는 글리콜 성분
- [0029] 을 포함하고, 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 약 0.4 내지 약 1.2 dL/g의 고유 점도를 가지며;
- [0030] (B) 코어 층은 상기 외부 층의 폴리에스테르와 다른 폴리에스테르를 포함하며, 시트의 전체 두께는 100 내지 3000 마이크로미터이다.
- [0031] 또 다른 실시형태에서,
- [0032] (A) 상기 외부 층들은 동일하거나 상이하고, 폴리에스테르를 포함하며, 이때
- [0033] 상기 폴리에스테르는,
- [0034] (a) i) 90 내지 100 몰%의 테레프탈산 잔기; 및
- [0035] ii) 0 내지 10 몰%의 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 및/또는 지방족 디카복실산 잔기
- [0036] 를 포함하는 디카복실산 성분; 및
- [0037] (b) i) 10 내지 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 잔기; 및
- [0038] ii) 60 내지 90 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 잔기
- [0039] 를 포함하는 글리콜 성분
- [0040] 을 포함하며;
- [0041] 상기 외부 층은 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 약 0.5 내지 약 0.9 dL/g의 고유 점도를 갖는다.
- [0042] 또 다른 실시형태에서, 상기 외부 층의 고유 점도는 약 0.6 내지 0.8 dL/g이다.
- [0043] 또 다른 실시형태에서,
- [0044] (A) 상기 외부 층들은 동일하거나 상이하고, 폴리에스테르를 포함하며, 이때
- [0045] 상기 폴리에스테르는,
- [0046] (a) i) 90 내지 100 몰%의 테레프탈산 잔기; 및
- [0047] ii) 0 내지 10 몰%의 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 및/또는 지방족 디카복실산 잔기
- [0048] 를 포함하는 디카복실산 성분; 및
- [0049] (b) i) 10 내지 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 잔기; 및
- [0050] ii) 60 내지 90 몰%의 에틸렌 글리콜 잔기
- [0051] 를 포함하는 글리콜 성분
- [0052] 을 포함하며;
- [0053] 상기 외부 층은 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 약

0.4 내지 약 0.9 dL/g의 고유 점도를 갖는다. 또 다른 실시형태에서, 상기 외부 층의 고유 점도는 약 0.5 내지 0.7 dL/g이다.

- [0054] 하나의 실시형태에서, 상기 코어 층은 외부 층과 상이한 코폴리에스테르이며, 트랜스-1,4-사이클로헥산 디카복실레이트의 잔기를 포함하는 디카복실산 성분 및 1,4-사이클로헥산디메탄올 및 폴리(테트라메틸렌 에테르)글리콜의 잔기를 포함하는 디올 성분을 포함한다.
- [0055] 또 다른 실시형태에서, 상기 코어 층은 코폴리에스테르를 포함하고, 이때
- [0056] 상기 코폴리에스테르는,
- [0057] (a) i) 90 내지 100 몰%의 트랜스-1,4-사이클로헥산 디카복실산 잔기; 및
- [0058] ii) 0 내지 10 몰%의 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 및/또는 지방족 디카복실산 잔기
- [0059] 를 포함하는 디카복실산 성분; 및
- [0060] (b) i) 95 내지 80 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 잔기, 및
- [0061] ii) 5 내지 20 몰%의 폴리(테트라메틸렌 에테르)글리콜 잔기
- [0062] 를 포함하는 글리콜 성분
- [0063] 을 포함하며;
- [0064] 상기 코어 층은 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 약 0.9 내지 약 1.4 dL/g의 고유 점도를 갖는다. 또 다른 실시형태에서, 상기 고유 점도는 약 1.02 내지 약 1.26의 범위이다.
- [0065] 또 다른 실시형태에서, 상기 코어 층은 코폴리에스테르를 포함하고, 이때
- [0066] 상기 코폴리에스테르는,
- [0067] (a) i) 90 내지 100 몰%의 트랜스-1,4-사이클로헥산 디카복실산 잔기; 및
- [0068] ii) 0 내지 10 몰%의 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 및/또는 지방족 디카복실산 잔기
- [0069] 를 포함하는 디카복실산 성분; 및
- [0070] (b) i) 15 내지 65 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 잔기, 및
- [0071] ii) 85 내지 35 몰%의 에틸렌 글리콜 잔기
- [0072] 를 포함하는 글리콜 성분
- [0073] 을 포함하며;
- [0074] 상기 코어 층은 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 약 0.4 내지 약 0.8 dL/g의 고유 점도를 갖는다. 이러한 실시형태에서, 글리콜 성분의 총 몰수는 100 몰% 이하로 첨가하며, 0 내지 15 몰%의 디에틸렌 글리콜의 잔기를 추가로 포함할 수 있다.
- [0075] 용도에 따른 적합한 외부 층의 예로는 Eastman Chemical Company로부터 입수 가능한 Eastman Tritan™ MP100 코폴리에스테르를 포함할 수 있다. 용도에 따른 적합한 코어 층 물질의 예로는 모두 Eastman Chemical Company로부터 입수 가능한 Ecdel™ Elastomer 9966, 및 Eastar™ Copolyester 6763을 포함할 수 있다.
- [0076] 본원에서 사용되는 용어 "폴리에스테르"는 "코폴리에스테르"를 포함하는 것으로 간주되며, 하나 이상의 이작용성 카복실산 및/또는 다작용성 카복실산과 하나 이상의 이작용성 하이드록실 화합물 및/또는 다작용성 하이드록실 화합물과의 반응에 의해 제조되는 합성 중합체를 의미하는 것으로 이해된다. 전형적으로, 이작용성 카복실산은 디카복실산일 수 있으며, 이작용성 하이드록실 화합물은, 예를 들어, 글리콜과 같은 2가 알코올일 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "글리콜"은 디올, 글리콜, 및/또는 다작용성 하이드록실 화합물을 포함하지만, 이에 국한되지는 않는다. 본원에서 사용되는 용어 "잔기"는 상응하는 단량체로부터 중축합 및/또는 에스테르화 반응을 통해 중합체 내에 혼입되는 임의의 유기 구조를 의미한다. 본원에서 사용되는 용어 "반복 단위"는 카보닐옥시기를 통해 결합된 디카복실산 잔기 및 디올 잔기를 갖는 유기 구조를 의미한다. 따라서, 예를 들어, 디카복실산

잔기는 디카복실산 단량체 또는 이의 연관된 산 할라이드, 에스테르, 염, 무수물, 또는 이들의 혼합물로부터 유도될 수 있다. 따라서, 본원에서 사용되는 용어 디카복실산은 폴리에스테르를 만들기 위해 디올과의 반응 공정에서 유용한 디카복실산 및 디카복실산의 임의의 유도체, 예를 들어 이의 연관된 산 할라이드, 에스테르, 반(half)-에스테르, 염, 반-염, 무수물, 혼합 무수물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것으로 간주된다. 본원에서 사용되는 용어 "테레프탈산"은 폴리에스테르를 만들기 위해 디올과의 반응 공정에서 유용한 테레프탈산 자체 및 이의 잔기뿐만 아니라 테레프탈산의 임의의 유도체, 예를 들어 이의 연관된 산 할라이드, 에스테르, 반(half)-에스테르, 염, 반-염, 무수물, 혼합 무수물, 또는 이들의 혼합물 또는 이들의 잔기를 포함하는 것으로 간주된다.

[0077] 하나의 실시형태에서, 테레프탈산이 출발 물질로서 사용될 수 있다. 다른 실시형태에서, 디메틸 테레프탈레이트가 출발 물질로서 사용될 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 테레프탈산 및 디메틸 테레프탈레이트의 혼합물이 출발 물질로서 및/또는 중간 물질로서 사용될 수 있다.

[0078] 본 발명에서 사용되는 폴리에스테르는 전형적으로는 실질적으로 동일한 비율로 반응하고 상응하는 잔기로서 폴리에스테르 중합체 내에 혼입되는 디카복실산 및 디올로부터 제조될 수 있다. 따라서, 본 발명의 폴리에스테르는 반복 단위의 총 몰수가 100 몰%가 되도록 실질적으로 등몰 비율의 산 잔기(100 몰%) 및 디올(및/또는 다작용성 하이드록실 화합물) 잔기(100 몰%)를 함유할 수 있다. 따라서, 본원에서 제공되는 몰 백분율은 산 잔기의 총 몰수, 디올 잔기의 총 몰수, 또는 반복 단위의 총 몰수를 기준으로 할 수 있다. 예를 들어, 총 산 잔기를 기준으로 30 몰%의 이소프탈산을 함유하는 폴리에스테르는 폴리에스테르가 총 100 몰%의 산 잔기 중 30 몰%의 이소프탈산 잔기를 함유한다는 것을 의미한다. 따라서, 100몰의 산 잔기마다 30몰의 이소프탈산 잔기가 존재한다. 다른 예에서, 총 디올 잔기를 기준으로 30 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올을 함유하는 폴리에스테르는 폴리에스테르가 총 100 몰%의 디올 잔기 중 30 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 잔기를 함유한다는 것을 의미한다. 따라서, 100몰의 디올 잔기 중에 30몰의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 잔기가 존재한다.

[0079] 목적하는 폴리에스테르의 경우, 시스/트랜스 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올의 몰비는 각각의 순수한 형태 또는 이들의 혼합물과 다를 수 있다.

[0080] 특정 실시형태에서, 시스 및/또는 트랜스 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올에 대한 몰 백분율은 50 몰% 초과 시스 및 50 몰% 미만 트랜스; 또는 55 몰% 초과 시스 및 45 몰% 미만 트랜스; 또는 30 내지 70 몰% 시스 및 70 내지 30 몰% 트랜스; 또는 40 내지 60 몰% 시스 및 60 내지 40 몰% 트랜스; 또는 50 내지 70 몰% 트랜스 및 50 내지 30 몰% 시스 또는 50 내지 70 몰% 시스 및 50 내지 30 몰% 트랜스; 또는 60 내지 70 몰% 시스 및 30 내지 40 몰% 트랜스; 또는 70 몰% 초과 시스 및 30 몰% 미만 트랜스이며; 여기서 시스- 및 트랜스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올에 대한 몰 백분율의 총합은 100 몰%이다. 시스/트랜스 1,4-사이클로헥산디메탄올의 몰비는 50/50 내지 0/100, 예를 들어 40/60 내지 20/80의 범위 내에서 변할 수 있다.

[0081] 외부 층 코폴리에스테르의 특정 실시형태에서, 테레프탈산 또는, 예를 들어, 디메틸 테레프탈레이트와 같은 그의 에스테르, 또는 테레프탈산 및 그의 에스테르의 혼합물은 본 발명에서 유용한 폴리에스테르를 형성하는 데 사용되는 디카복실산 성분의 대부분 또는 전부를 구성한다. 특정 실시형태에서, 테레프탈산 잔기는 본 발명의 폴리에스테르를 형성하는 데 사용되는 디카복실산 성분의 일부 또는 전부를 적어도 70 몰%, 예를 들어 적어도 80 몰%, 적어도 90 몰%, 적어도 95 몰%, 적어도 99 몰%, 또는 100 몰%의 농도로 구성할 수 있다. 특정 실시형태에서, 더 높은 충격 강도를 갖는 폴리에스테르를 생성하기 위해서는 더 많은 양의 테레프탈산이 사용될 수 있다. 하나의 실시형태에서, 디메틸 테레프탈레이트는 본 발명에서 유용한 폴리에스테르를 제조하는 데 사용되는 디카복실산 성분의 일부, 또는 전부이다. 본원에서 사용되는 용어 "테레프탈산" 및 "디메틸 테레프탈레이트"는 상호교환적으로 사용된다.

[0082] 테레프탈산 이외에도, 외부 층에서 유용한 코폴리에스테르의 디카복실산 성분은 30 몰% 이하, 20 몰% 이하, 10 몰% 이하, 5 몰% 이하, 또는 1 몰% 이하의 하나 이상의 개질 방향족 디카복실산을 포함할 수 있다. 또 다른 실시형태는 0 몰%의 개질 방향족 디카복실산을 함유한다. 따라서, 존재하는 경우, 하나 이상의 개질 방향족 디카복실산의 양은, 예를 들어, 0.01 내지 30 몰%, 0.01 내지 20 몰%, 0.01 내지 10 몰%, 0.01 내지 5 몰% 및 0.01 내지 1 몰%를 포함하는 이러한 전술한 중점 값들 중 임의의 범위일 수 있는 것으로 고려된다. 하나의 실시형태에서, 본 발명에서 사용될 수 있는 개질 방향족 디카복실산은 20개 이하의 탄소 원자를 갖고 선형, 파라-배향, 또는 대칭일 수 있는 것들을 포함하지만, 이에 국한되지는 않는다. 본 발명에서 사용될 수 있는 개질 방향족 디카복실산의 예로는 이소프탈산, 4,4'-비페닐디카복실산, 1,4-, 1,5-, 2,6-, 2,7-나프탈렌디카복실산, 및 트랜스

-4,4'-스틸벤디카복실산, 및 이들의 에스테르를 포함하지만, 이에 국한되지는 않는다. 하나의 실시형태에서, 개질 방향족 디카복실산은 이소프탈산이다.

[0083] 본 발명에서 유용한 폴리에스테르의 카복실산 성분은, 예를 들어, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산 및 도데칸디오산 디카복실산과 같은 10 몰% 이하, 예를 들어 5 몰% 이하 또는 1 몰% 이하의 20개 이하의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 지방족 디카복실산으로 추가로 개질될 수 있다. 특정 실시형태는 또한 0.01 몰% 이상, 예를 들어 0.1 몰% 이상, 1 몰% 이상, 5 몰% 이상, 또는 10 몰% 이상의 하나 이상의 개질 지방족 디카복실산을 포함할 수도 있다. 또 다른 실시형태는 0 몰%의 개질 지방족 디카복실산을 함유한다. 따라서, 존재하는 경우, 하나 이상의 개질 지방족 디카복실산의 양은, 예를 들어, 0.01 내지 10 몰% 및 0.1 내지 10 몰%를 포함하는 이러한 전술한 중점 값들 중 임의의 범위일 수 있는 것으로 고려된다. 디카복실산 성분의 총 몰%는 100 몰%이다.

[0084] 테레프탈산의 에스테르 및 다른 개질 디카복실산 또는 이들의 상응하는 에스테르 및/또는 염이 디카복실산 대신에 사용될 수 있다. 디카복실산 에스테르의 적합한 예로는 디메틸, 디에틸, 디프로필, 디이소프로필, 디부틸, 및 디펜틸 에스테르를 포함하지만, 이에 국한되지는 않는다. 하나의 실시형태에서, 에스테르는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 및 페닐 에스테르 중 적어도 하나로부터 선택된다.

[0085] 1,4-사이클로헥산디메탄올은 시스, 트랜스, 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 예를 들어 시스/트랜스 비는 60:40 내지 40:60일 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 트랜스-1,4-사이클로헥산디메탄올은 60 내지 80 몰%의 양으로 존재할 수 있다.

[0086] 외부 층 코폴리에스테르의 특정 실시형태에서, 전술된 코폴리에스테르의 글리콜 성분은 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 또는 1,4-사이클로헥산디메탄올이 아닌 하나 이상의 개질 글리콜을 35 몰% 이하로 함유할 수 있다.

[0087] 폴리에스테르에 유용한 개질 글리콜은 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 1,4-사이클로헥산디메탄올 이외의 다른 디올일 수 있으며, 2 내지 16개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 적합한 개질 글리콜의 예로는 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, p-크실렌 글리콜, 이소소르바이드 또는 이들의 혼합물을 포함하지만, 이에 국한되지는 않는다. 하나의 실시형태에서, 개질 글리콜은 에틸렌 글리콜이다. 다른 실시형태에서, 개질 글리콜은 1,3-프로판디올 및/또는 1,4-부탄디올이다. 또 다른 실시형태에서, 에틸렌 글리콜은 개질 디올로서 배제된다. 또 다른 실시형태에서, 1,3-프로판디올 및 1,4-부탄디올은 개질 디올로서 배제된다. 또 다른 실시형태에서, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올은 개질 디올로서 배제된다.

[0088] 본 발명의 폴리에스테르는, 총 몰 백분율을 기준으로, 3개 이상의 카복실 치환기, 하이드록실 치환기, 또는 이들의 조합을 갖는, 본원에서는 또한 분지화제로도 지칭되는 분지화 단량체의 하나 이상의 잔기를 각각 갖는 0 내지 10 몰 퍼센트, 예를 들어, 0.01 내지 5 몰 퍼센트, 0.01 내지 1 몰 퍼센트, 0.05 내지 5 몰 퍼센트, 0.05 내지 1 몰 퍼센트, 또는 0.1 내지 0.7 몰 퍼센트의 디올 또는 디산(diacid) 잔기를 추가로 포함할 수 있다. 특정 실시형태에서, 분지화 단량체 또는 분지화제는 폴리에스테르의 중합 전 및/또는 중합 동안 및/또는 중합 후에 첨가될 수 있다. 따라서, 본 발명에서 유용한 폴리에스테르(들)는 선형 또는 분지형일 수 있다.

[0089] 분지화 단량체의 예로는 다작용성 산 또는 다작용성 알코올, 예를 들어 트리멜리트산, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 이무수물, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 시트르산, 타르타르산, 3-하이드록시글루타르산 등을 포함하지만, 이에 국한되지 않는다. 하나의 실시형태에서, 분지화 단량체 잔기는 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 이무수물, 글리세롤, 소르비톨, 1,2,6-헥산트리올, 펜타에리트리톨, 트리메틸올에탄, 및/또는 트리메식산 중 적어도 하나로부터 선택되는 0.1 내지 0.7 몰 퍼센트의 하나 이상의 잔기를 포함할 수 있다. 분지화 단량체는 폴리에스테르 반응 혼합물에 첨가되거나 또는, 예를 들어 미국 특허 제5,654,347호 및 제5,696,176호에 기술되어 있는 바와 같은 농축물의 형태로 폴리에스테르와 블렌딩될 수 있으며, 분지화 단량체에 관한 이들 특허의 개시내용은 본원에서 참고로 포함된다.

[0090] 또한, 본 발명에서 유용한 폴리에스테르 조성물은 또한 폴리에스테르 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 25 중량% 또는 0.01 내지 20 중량% 또는 0.01 내지 15 중량% 또는 0.01 내지 10 중량% 또는 0.01 내지 5 중량%의 통상적인 첨가제, 예를 들어 착색제, 염료, 슬립제 또는 이형제, 및/또는 안정화제, 예를 들어 이에 국한되는 것은 아니지만 열 안정화제 또는 가수분해 안정화제를 함유할 수도 있다.

[0091] 외부 층이 TMCD 및 CHDM 잔기를 함유하는 코폴리에스테르를 포함하는 특정 실시형태에서, 폴리에스테르에 대한

글리콜 성분은 하기 범위의 조합 중 적어도 하나를 포함할 수 있지만 이에 국한되지 않는다: 10 내지 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 60 내지 90 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올; 10 내지 35 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 65 내지 90 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올; 10 내지 35 몰% 미만의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 65 초과 내지 90 몰% 이하의 1,4-사이클로헥산디메탄올; 10 내지 30 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 70 내지 90 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올; 10 내지 25 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 75 초과 내지 90 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올; 11 내지 25 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 75 내지 89 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올; 12 내지 25 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 75 내지 88 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올; 및 13 내지 25 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 75 내지 87 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올.

[0092] 다른 실시형태에서, 폴리에스테르에 대한 글리콜 성분은 하기 범위의 조합 중 적어도 하나를 포함할 수 있지만 이에 국한되지 않는다: 15 내지 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 60 내지 85 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올; 15 내지 35 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 65 내지 85 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올; 15 내지 30 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 70 내지 85 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올; 15 내지 25 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 75 내지 85 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올; 15 내지 20 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 75 내지 80 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올; 및 17 내지 23 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 77 내지 83 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올.

[0093] 외부 층이 TMCD 및 CHDM 잔기를 함유하는 코폴리에스테르를 포함하는 다른 실시형태에서, 폴리에스테르에 대한 글리콜 성분은 하기 범위의 조합 중 적어도 하나를 포함할 수 있지만 이에 국한되지 않는다: 20 내지 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 60 내지 80 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올; 20 내지 35 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 65 내지 80 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올; 20 내지 30 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 70 내지 80 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올; 및 20 내지 25 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 75 내지 80 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올.

[0094] 외부 층이 TMCD 및 CHDM 잔기를 함유하는 코폴리에스테르를 포함하는 다른 실시형태에서, 폴리에스테르에 대한 글리콜 성분은 하기 범위의 조합 중 적어도 하나를 포함할 수 있지만 이에 국한되지 않는다: 25 내지 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 60 내지 75 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올; 25 내지 35 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 65 내지 75 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올; 25 내지 30 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 70 내지 75 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올; 30 내지 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 60 내지 70 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올; 및 30 내지 35 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 65 내지 70 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올.

[0095] 외부 층이 TMCD 및 CHDM 잔기를 함유하는 코폴리에스테르를 포함하는 특정 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르는 15 몰% 미만의 에틸렌 글리콜 잔기, 예를 들어, 0.01 내지 15 몰% 미만의 에틸렌 글리콜 잔기를 함유할 수 있다. 실시형태들에서, 본 발명에 유용한 폴리에스테르는 10 몰% 미만, 또는 5 몰% 미만, 또는 4 몰% 미만, 또는 2 몰% 미만, 또는 1 몰% 미만의 에틸렌 글리콜 잔기, 예를 들어, 0.01 내지 10 몰% 미만, 또는 0.01 내지 5 몰% 미만, 또는 0.01 내지 4 몰% 미만, 또는 0.01 내지 2 몰% 미만, 또는 0.01 내지 1 몰% 미만의 에틸렌 글리콜 잔기를 함유한다. 하나의 실시형태에서, 본 발명에서 유용한 코폴리에스테르는 에틸렌 글리콜 잔기를 함유하지 않는다.

[0096] 외부 층이 이소소르바이드 및 CHDM 잔기를 함유하는 코폴리에스테르를 포함하는 특정 실시형태에서, 폴리에스테르에 대한 글리콜 성분은 하기 범위의 조합 중 적어도 하나를 포함할 수 있지만 이에 국한되지 않는다: 10 내지 40 몰%의 이소소르바이드, 20 내지 80 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 10 내지 40 몰%의 EG; 10 내지 35 몰%의 이소소르바이드, 25 내지 80 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 10 내지 40 몰%의 EG; 10 내지 35 몰% 미만의 이소소르바이드, 25 초과 내지 80 몰% 이하의 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 10 내지 40 몰%의 EG; 10 내지 30 몰%의 이소소르바이드, 30 내지 80 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 10 내지 40 몰%의 EG; 10 내지 25 몰%의 이소소르바이드, 35 내지 80 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 10 내지 40 몰%의 EG; 11 내지 25 몰%의 이소소르바이드, 35 내지 79 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 10 내지 40 몰%의 EG; 12 내지 25 몰%의 이소소르바이드, 35 내지 78 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 10 내지 40 몰%의 EG; 및 13 내지 25 몰%의 이소소르바이드, 35 내지 77 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 10 내지 40 몰%의 EG.

- [0097] 다른 실시형태에서, 폴리에스테르에 대한 글리콜 성분은 하기 범위의 조합 중 적어도 하나를 포함할 수 있지만 이에 국한되지 않는다: 15 내지 40 몰%의 이소소르바이드, 20 내지 75 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 10 내지 40 몰%의 EG; 15 내지 35 몰%의 이소소르바이드, 25 내지 75 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 10 내지 40 몰%의 EG; 15 내지 30 몰%의 이소소르바이드, 30 내지 75 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 10 내지 40 몰%의 EG; 15 내지 25 몰%의 이소소르바이드, 35 내지 75 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 10 내지 40 몰%의 EG; 15 내지 20 몰%의 이소소르바이드, 40 내지 75 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 10 내지 40 몰%의 EG; 17 내지 23 몰%의 이소소르바이드, 37 내지 73 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 10 내지 40 몰%의 EG; 15 내지 30 몰%의 이소소르바이드, 40 내지 75 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 10 내지 30 몰%의 EG; 20 내지 30 몰%의 이소소르바이드, 40 내지 65 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 15 내지 30 몰%의 EG.
- [0098] 다른 실시형태에서, 폴리에스테르에 대한 글리콜 성분은 하기 범위의 조합 중 적어도 하나를 포함할 수 있지만 이에 국한되지 않는다: 10 내지 30 몰%의 이소소르바이드, 40 내지 65 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 30 내지 45 몰%의 EG; 20 내지 30 몰%의 이소소르바이드, 40 내지 60 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 20 내지 30 몰%의 EG; 20 내지 35 몰%의 이소소르바이드, 40 내지 55 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 20 내지 30 몰%의 EG.
- [0099] 외부 층이 TMCD 및 EG 잔기를 함유하는 코폴리에스테르를 포함하는 실시형태에서, 폴리에스테르는: (a) 약 90 내지 100 몰 퍼센트의 TPA 잔기 및 0 내지 약 10 몰 퍼센트의 IPA 잔기를 포함하는 디산 잔기; 및 (b) 적어도 60 몰 퍼센트의 EG 잔기 및 40 몰 퍼센트 이하의 TMCD 잔기를 포함하는 디올 잔기를 포함하는 코폴리에스테르를 포함할 수 있으며, 여기서 코폴리에스테르는 총 100 몰 퍼센트의 디산 잔기 및 총 100 몰 퍼센트의 디올 잔기를 포함한다.
- [0100] 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르는 10 내지 40 몰 퍼센트의 TMCD 잔기 및 60 내지 90 몰 퍼센트의 EG 잔기를 포함하는 디올 잔기를 포함한다. 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르는 20 내지 37 몰 퍼센트의 TMCD 잔기 및 63 내지 80 몰 퍼센트의 EG 잔기를 포함하는 디올 잔기를 포함한다. 하나의 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르는 22 내지 35 몰 퍼센트의 TMCD 잔기 및 65 내지 78 몰 퍼센트의 EG 잔기를 포함하는 디올 잔기를 포함한다.
- [0101] 외부 층이 TMCD 및 EG 잔기를 함유하는 코폴리에스테르를 포함하는 특정 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르는: a)(i) 90 내지 100 몰%의 테레프탈산 잔기; 및 (ii) 약 0 내지 약 10 몰%의 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 및/또는 지방족 디카복실산 잔기를 포함하는 디카복실산 성분; 및 (b)(i) 약 10 내지 약 27 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올(TMCD) 잔기; 및 (ii) 약 90 내지 약 73 몰%의 에틸렌 글리콜 잔기를 포함하는 글리콜 성분을 포함하며; 여기서 디카복실산 성분의 총 몰%는 100 몰%이며, 글리콜 성분의 총 몰%는 100 몰%이고; 폴리에스테르의 고유 점도(IV: inherent viscosity)는 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.25 g/50 ml의 농도에서 측정하였을 때 0.50 내지 0.8 dL/g이고; 폴리에스테르에 대한 L* 색상 값(color value)은 1 mm 체를 통과하도록 분쇄된 중합체 과립에 대해 수행된 ASTM D 6290-98 및 ASTM E308-99에 따라 측정된 L*a*b* 컬러 시스템(color system)을 사용하여 측정하였을 때 90 이상이다. 실시형태에서, 폴리에스테르에 대한 L* 색상 값은 1 mm 체를 통과하도록 분쇄된 중합체 과립에 대해 수행된 ASTM D 6290-98 및 ASTM E308-99에 따라 측정된 L*a*b* 컬러 시스템을 사용하여 측정하였을 때 90 초과이다.
- [0102] 특정 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르의 글리콜 성분은: (i) 약 15 내지 약 25 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올(TMCD) 잔기; 및 (ii) 약 85 내지 약 75 몰%의 에틸렌 글리콜 잔기; 또는 (i) 약 20 내지 약 25 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올(TMCD) 잔기; 및 (ii) 약 80 내지 약 75 몰%의 에틸렌 글리콜 잔기; 또는 (i) 약 21 내지 약 24 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올(TMCD) 잔기; 및 (ii) 약 86 내지 약 79 몰%의 에틸렌 글리콜 잔기를 포함한다.
- [0103] 외부 층이 TMCD 및 EG 잔기를 함유하는 코폴리에스테르를 포함하는 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르는 하기로부터 선택되는 특성들 중 적어도 하나를 갖는다: TA 2100 열 분석 기기(TA 2100 Thermal Analyst Instrument)를 사용하여 20℃/min의 스캔 속도에서 측정하였을 때 약 90 내지 약 108℃의 T_g, ASTM D790에 의해 정의하였을 때 약 2000 MPa(290,000 psi) 초과의 23℃에서의 굴곡 모듈러스, 및 23℃에서 1/8 인치 두께의 바아를 사용하여 10 mil 노치에 대해 ASTM D256에 따라 측정하였을 때 약 25 J/m(0.47 ft-lb/in) 초과의 노치드 아이조드 충격 강도(notched Izod impact strength). 하나의 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르에 대한 L* 색상 값은 1 mm 체를 통과하도록 분쇄된 중합체 과립에 대해 수행된 ASTM D 6290-98 및 ASTM E308-99에 따라 측정된 L*a*b* 컬러 시스템을 사용하여 측정하였을 때 90 이상, 또는 90 초과이다.

- [0104] 외부 층이 TMCD 및 EG 잔기를 함유하는 코폴리에스테르를 포함하는 하나의 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르는: (II)(i) 중합체 중량을 기준으로 10 내지 50 ppm 범위의 티타늄 원자, (ii) 선택적으로, 중합체 중량을 기준으로 10 내지 100 ppm 범위의 망간 원자, 및 (iii) 중합체 중량을 기준으로 10 내지 200 ppm 범위의 인 원자를 포함하는 촉매/안정화제 성분을 추가로 포함한다. 하나의 실시형태에서, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 잔기는 50 몰% 초과와 시스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 잔기 및 50 몰% 미만의 트랜스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 잔기를 포함하는 혼합물이다.
- [0105] 외부 층이 TMCD 및 EG 잔기를 함유하는 코폴리에스테르를 포함하는 특정 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르에 대한 글리콜 성분은 하기 범위의 조합 중 적어도 하나를 포함할 수 있지만 이에 국한되지 않는다: 약 10 내지 약 30 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 약 90 내지 약 70 몰%의 에틸렌 글리콜; 약 10 내지 약 27 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 약 90 내지 약 73 몰%의 에틸렌 글리콜; 약 15 내지 약 26 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 약 85 내지 약 74 몰%의 에틸렌 글리콜; 약 18 내지 약 26 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 약 82 내지 약 77 몰%의 에틸렌 글리콜; 약 20 내지 약 25 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 약 80 내지 약 75 몰%의 에틸렌 글리콜; 약 21 내지 약 24 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 약 79 내지 약 76 몰%의 에틸렌 글리콜; 또는 약 22 내지 약 24 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 약 78 내지 약 76 몰%의 에틸렌 글리콜.
- [0106] 외부 층이 TMCD 및 EG 잔기를 함유하는 코폴리에스테르를 포함하는 특정 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르는 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25°C에서 0.25 g/50 ml의 농도에서 측정하였을 때 하기 고유 점도 중 적어도 하나를 나타낼 수 있다: 0.50 내지 0.8 dL/g; 0.55 내지 0.75 dL/g; 0.57 내지 0.73 dL/g; 0.58 내지 0.72 dL/g; 0.59 내지 0.71 dL/g; 0.60 내지 0.70 dL/g; 0.61 내지 0.69 dL/g; 0.62 내지 0.68 dL/g; 0.63 내지 0.67 dL/g; 0.64 내지 0.66 dL/g; 또는 약 0.65 dL/g.
- [0107] 외부 층이 TMCD 및 EG 잔기를 함유하는 코폴리에스테르를 포함하는 특정 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르의 Tg는 하기 범위 중 하나로부터 선택될 수 있다: 85 내지 100°C; 86 내지 99°C; 87 내지 98°C; 88 내지 97°C; 89 내지 96°C; 90 내지 95°C; 91 내지 95°C; 92 내지 94°C.
- [0108] 외부 층이 TMCD 및 EG 잔기를 함유하는 코폴리에스테르를 포함하는 다른 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르는 30 내지 42 몰 퍼센트의 TMCD 잔기 및 58 내지 70 몰 퍼센트의 EG 잔기를 포함하는 디올 잔기를 포함한다. 하나의 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르는 33 내지 38 몰 퍼센트의 TMCD 잔기 및 62 내지 67 몰 퍼센트의 EG 잔기를 포함하는 디올 잔기를 포함한다.
- [0109] 외부 층이 TMCD 및 EG 잔기를 함유하는 코폴리에스테르를 포함하는 특정 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르는: a)(i) 90 내지 100 몰%의 테레프탈산 잔기; 및 (ii) 약 0 내지 약 10 몰%의 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 및/또는 지방족 디카복실산 잔기를 포함하는 디카복실산 성분; 및 (b)(i) 약 30 내지 약 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올(TMCD) 잔기; 및 (ii) 약 70 내지 약 60 몰%의 에틸렌 글리콜 잔기를 포함하는 글리콜 성분을 포함하며; 여기서 디카복실산 성분의 총 몰%는 100 몰%이며, 글리콜 성분의 총 몰%는 100 몰%이고; 폴리에스테르의 고유 점도(IV)는 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25°C에서 0.25 g/50 ml의 농도에서 측정하였을 때 0.50 내지 0.70 dL/g이고; 폴리에스테르에 대한 L* 색상 값은 1 mm 체를 통과하도록 분쇄된 중합체 과립에 대해 수행된 ASTM D 6290-98 및 ASTM E308-99에 따라 측정된 L*a*b* 컬러 시스템을 사용하여 측정하였을 때 90 이상이다. 실시형태에서, 폴리에스테르에 대한 L* 색상 값은 1 mm 체를 통과하도록 분쇄된 중합체 과립에 대해 수행된 ASTM D 6290-98 및 ASTM E308-99에 따라 측정된 L*a*b* 컬러 시스템을 사용하여 측정하였을 때 90 초과이다.
- [0110] 외부 층이 TMCD 및 EG 잔기를 함유하는 코폴리에스테르를 포함하는 특정 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르에 대한 글리콜 성분은: (i) 약 32 내지 약 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올(TMCD) 잔기, 및 (ii) 약 68 내지 약 60 몰%의 에틸렌 글리콜 잔기; 또는 (i) 약 34 내지 약 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올(TMCD) 잔기, 및 (ii) 약 66 내지 약 60 몰%의 에틸렌 글리콜 잔기; 또는 (i) 34 몰% 초과 내지 약 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올(TMCD) 잔기, 및 (ii) 66 몰% 미만 내지 약 60 몰%의 에틸렌 글리콜 잔기; 또는 (i) 34.2 내지 약 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올(TMCD) 잔기, 및 (ii) 65.8 내지 약 60 몰%의 에틸렌 글리콜 잔기; 또는 (i) 약 35 내지 약 39 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올(TMCD) 잔기, 및 (ii) 약 65 내지 약 61 몰%의 에틸렌 글리콜 잔기; 또는 (i) 약 36 내지 약 37 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올(TMCD) 잔기; 및 (ii) 약 64 내지 약 63 몰%의 에틸렌 글리콜 잔기를 포함한다.

- [0111] 외부 층이 TMCD 및 EG 잔기를 함유하는 코폴리에스테르를 포함하는 특정 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르는 하기로부터 선택되는 특성들 중 적어도 하나를 갖는다: TA 2100 열 분석 기기를 사용하여 20℃/min의 스캔 속도에서 측정하였을 때 약 100 내지 약 110℃의 T_g , ASTM D790에 의해 정의하였을 때 2000 MPa(약 290,000 psi) 이상, 또는 2200 MPa(319,000 psi) 초과 23℃에서의 굴곡 모듈러스, 23℃에서 1/8 인치 두께의 바아를 사용하여 10 mil 노치에 대해 ASTM D256에 따라 측정하였을 때 약 30 J/m(0.56 ft-lb/in) 내지 약 80 J/m(1.50 ft-lb/in)의 노치드 아이조드 충격 강도, 및 293℃(560°F)의 온도에서 2분 동안 유지한 후 5% 미만의 고유 점도 손실. 하나의 실시형태에서, 폴리에스테르 조성물에 대한 L^* 색상 값은 1 mm 채를 통과하도록 분쇄된 중합체 과립에 대해 수행된 ASTM D 6290-98 및 ASTM E308-99에 따라 측정된 $L^*a^*b^*$ 컬러 시스템을 사용하여 측정하였을 때 90 이상, 또는 90 초과이다.
- [0112] 외부 층이 TMCD 및 EG 잔기를 함유하는 코폴리에스테르를 포함하는 하나의 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르는 (디올을 기준으로) 적어도 30 몰%의 TMCD 잔기를 갖는 디올 성분 및 (i) 중합체 중량을 기준으로 10 내지 60 ppm 범위의 티타늄 원자, (ii) 중합체 중량을 기준으로 10 내지 100 ppm 범위의 망간 원자, 및 (iii) 중합체 중량을 기준으로 10 내지 200 ppm 범위의 인 원자를 포함하는 촉매/안정화제 성분을 포함한다. 하나의 실시형태에서, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 잔기는 50 몰% 초과 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 잔기 및 50 몰% 미만의 트랜스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 잔기를 포함하는 혼합물이다.
- [0113] 특정 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르에 대한 글리콜 성분은 하기 범위의 조합 중 적어도 하나를 포함하지만 이에 국한되지 않는다: 약 30 내지 약 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 약 60 내지 70 몰%의 에틸렌 글리콜; 약 32 내지 약 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 약 60 내지 68 몰%의 에틸렌 글리콜; 약 32 내지 약 38 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 약 64 내지 68 몰%의 에틸렌 글리콜; 약 33 내지 약 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 약 60 내지 67 몰%의 에틸렌 글리콜; 약 34 내지 약 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 약 60 내지 66 몰%의 에틸렌 글리콜; 34 초과 내지 약 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 60 내지 66 몰% 미만의 에틸렌 글리콜; 34.2 내지 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 약 60 내지 65.8 몰%의 에틸렌 글리콜; 약 35 내지 약 39 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 약 61 내지 65 몰%의 에틸렌 글리콜; 약 35 내지 약 38 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 약 62 내지 65 몰%의 에틸렌 글리콜; 또는 약 36 내지 약 37 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 약 63 내지 64 몰%의 에틸렌 글리콜.
- [0114] 외부 층이 TMCD 및 EG 잔기를 함유하는 코폴리에스테르를 포함하는 특정 실시형태에서, 폴리에스테르는 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.25 g/50 ml의 농도에서 측정하였을 때 하기 고유 점도 중 적어도 하나를 나타낼 수 있다: 0.50 내지 0.70 dL/g; 0.55 내지 0.65 dL/g; 0.56 내지 0.64 dL/g; 0.56 내지 0.63 dL/g; 0.56 내지 0.62 dL/g; 0.56 내지 0.61 dL/g; 0.57 내지 0.64 dL/g; 0.58 내지 0.64 dL/g; 0.57 내지 0.63 dL/g; 0.57 내지 0.62 dL/g; 0.57 내지 0.61 dL/g; 0.58 내지 0.60 dL/g 또는 약 0.59 dL/g.
- [0115] 외부 층이 TMCD 및 EG 잔기를 함유하는 코폴리에스테르를 포함하는 특정 실시형태에서, 이러한 코폴리에스테르는 10 몰% 미만, 또는 5 몰% 미만, 또는 4 몰% 미만, 또는 3 몰% 미만, 또는 2 몰% 미만, 또는 1 몰% 미만의 CHDM 잔기를 함유할 수 있거나, 또는 CHDM 잔기를 전혀 함유하지 않을 수 있다.
- [0116] 실시형태에서, 상기 외부 층에서 사용되는 본원에서 기술되는 폴리에스테르는 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 하기 고유 점도 중 적어도 하나를 나타낼 수 있다: 0.10 내지 1.2 dL/g; 0.10 내지 1.1 dL/g; 0.10 내지 1 dL/g; 0.10 내지 1 dL/g 미만; 0.10 내지 0.98 dL/g; 0.10 내지 0.95 dL/g; 0.10 내지 0.90 dL/g; 0.10 내지 0.85 dL/g; 0.10 내지 0.80 dL/g; 0.10 내지 0.75 dL/g; 0.10 내지 0.75 dL/g 미만; 0.10 내지 0.72 dL/g; 0.10 내지 0.70 dL/g; 0.10 내지 0.70 dL/g 미만; 0.10 내지 0.68 dL/g; 0.10 내지 0.68 dL/g 미만; 0.10 내지 0.65 dL/g; 0.20 내지 1.2 dL/g; 0.20 내지 1.1 dL/g; 0.20 내지 1 dL/g; 0.20 내지 1 dL/g 미만; 0.20 내지 0.98 dL/g; 0.20 내지 0.95 dL/g; 0.20 내지 0.90 dL/g; 0.20 내지 0.85 dL/g; 0.20 내지 0.80 dL/g; 0.20 내지 0.75 dL/g; 0.20 내지 0.75 dL/g 미만; 0.20 내지 0.72 dL/g; 0.20 내지 0.70 dL/g; 0.20 내지 0.70 dL/g 미만; 0.20 내지 0.68 dL/g; 0.20 내지 0.68 dL/g 미만; 0.20 내지 0.65 dL/g; 0.35 내지 1.2 dL/g; 0.35 내지 1.1 dL/g; 0.35 내지 1 dL/g; 0.35 내지 1 dL/g 미만; 0.35 내지 0.98 dL/g; 0.35 내지 0.95 dL/g; 0.35 내지 0.90 dL/g; 0.35 내지 0.85 dL/g; 0.35 내지 0.80 dL/g; 0.35 내지 0.75 dL/g; 0.35 내지 0.75 dL/g 미만; 0.35 내지 0.72 dL/g; 0.35 내지 0.70 dL/g; 0.35 내지 0.70 dL/g 미만; 0.35 내지 0.68 dL/g; 0.35 내지 0.68 dL/g 미만; 0.35 내지 0.65 dL/g; 0.40 내지 1.2 dL/g; 0.40 내지 1.1 dL/g; 0.40 내지 1 dL/g; 0.40 내지 1 dL/g 미만; 0.40 내지 0.98 dL/g; 0.40 내지

0.95 dL/g; 0.40 내지 0.90 dL/g; 0.40 내지 0.85 dL/g; 0.40 내지 0.80 dL/g; 0.40 내지 0.75 dL/g; 0.40 내지 0.75 dL/g 미만; 0.40 내지 0.72 dL/g; 0.40 내지 0.70 dL/g; 0.40 내지 0.70 dL/g 미만; 0.40 내지 0.68 dL/g; 0.40 내지 0.68 dL/g 미만; 0.40 내지 0.65 dL/g; 0.42 초과 내지 1.2 dL/g; 0.42 초과 내지 1.1 dL/g; 0.42 초과 내지 1 dL/g; 0.42 초과 내지 1 dL/g 미만; 0.42 초과 내지 0.98 dL/g; 0.42 초과 내지 0.95 dL/g; 0.42 초과 내지 0.90 dL/g; 0.42 초과 내지 0.85 dL/g; 0.42 초과 내지 0.80 dL/g; 0.42 초과 내지 0.75 dL/g; 0.42 초과 내지 0.75 dL/g 미만; 0.42 초과 내지 0.72 dL/g; 0.42 초과 내지 0.70 dL/g 미만; 0.42 초과 내지 0.68 dL/g; 0.42 초과 내지 0.68 dL/g 미만; 및 0.42 초과 내지 0.65 dL/g.

[0117] 특정 실시형태의 경우, 외부 층에서 사용되는 본원에서 기술되는 폴리에스테르는 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 하기 고유 점도 중 적어도 하나를 나타낼 수 있다: 0.45 내지 1.2 dL/g; 0.45 내지 1.1 dL/g; 0.45 내지 1 dL/g; 0.45 내지 0.98 dL/g; 0.45 내지 0.95 dL/g; 0.45 내지 0.90 dL/g; 0.45 내지 0.85 dL/g; 0.45 내지 0.80 dL/g; 0.45 내지 0.75 dL/g; 0.45 내지 0.75 dL/g 미만; 0.45 내지 0.72 dL/g; 0.45 내지 0.70 dL/g; 0.45 내지 0.70 dL/g 미만; 0.45 내지 0.68 dL/g; 0.45 내지 0.68 dL/g 미만; 0.45 내지 0.65 dL/g; 0.50 내지 1.2 dL/g; 0.50 내지 1.1 dL/g; 0.50 내지 1 dL/g; 0.50 내지 1 dL/g 미만; 0.50 내지 0.98 dL/g; 0.50 내지 0.95 dL/g; 0.50 내지 0.90 dL/g; 0.50 내지 0.85 dL/g; 0.50 내지 0.80 dL/g; 0.50 내지 0.75 dL/g; 0.50 내지 0.75 dL/g 미만; 0.50 내지 0.72 dL/g; 0.50 내지 0.70 dL/g; 0.50 내지 0.70 dL/g 미만; 0.50 내지 0.68 dL/g; 0.50 내지 0.68 dL/g 미만; 0.50 내지 0.65 dL/g; 0.55 내지 1.2 dL/g; 0.55 내지 1.1 dL/g; 0.55 내지 1 dL/g; 0.55 내지 1 dL/g 미만; 0.55 내지 0.98 dL/g; 0.55 내지 0.95 dL/g; 0.55 내지 0.90 dL/g; 0.55 내지 0.85 dL/g; 0.55 내지 0.80 dL/g; 0.55 내지 0.75 dL/g; 0.55 내지 0.75 dL/g 미만; 0.55 내지 0.72 dL/g; 0.55 내지 0.70 dL/g; 0.55 내지 0.70 dL/g 미만; 0.55 내지 0.68 dL/g; 0.55 내지 0.68 dL/g 미만; 0.55 내지 0.65 dL/g; 0.58 내지 1.2 dL/g; 0.58 내지 1.1 dL/g; 0.58 내지 1 dL/g; 0.58 내지 1 dL/g 미만; 0.58 내지 0.98 dL/g; 0.58 내지 0.95 dL/g; 0.58 내지 0.90 dL/g; 0.58 내지 0.85 dL/g; 0.58 내지 0.80 dL/g; 0.58 내지 0.75 dL/g; 0.58 내지 0.75 dL/g 미만; 0.58 내지 0.72 dL/g; 0.58 내지 0.70 dL/g; 0.58 내지 0.70 dL/g 미만; 0.58 내지 0.68 dL/g; 0.58 내지 0.68 dL/g 미만; 0.58 내지 0.65 dL/g; 0.60 내지 1.2 dL/g; 0.60 내지 1.1 dL/g; 0.60 내지 1 dL/g; 0.60 내지 1 dL/g 미만; 0.60 내지 0.98 dL/g; 0.60 내지 0.95 dL/g; 0.60 내지 0.90 dL/g; 0.60 내지 0.85 dL/g; 0.60 내지 0.80 dL/g; 0.60 내지 0.75 dL/g; 0.60 내지 0.75 dL/g 미만; 0.60 내지 0.72 dL/g; 0.60 내지 0.70 dL/g; 0.60 내지 0.70 dL/g 미만; 0.60 내지 0.68 dL/g; 0.60 내지 0.68 dL/g 미만; 0.60 내지 0.65 dL/g; 0.65 내지 1.2 dL/g; 0.65 내지 1.1 dL/g; 0.65 내지 1 dL/g; 0.65 내지 1 dL/g 미만; 0.65 내지 0.98 dL/g; 0.65 내지 0.95 dL/g; 0.65 내지 0.90 dL/g; 0.65 내지 0.85 dL/g; 0.65 내지 0.80 dL/g; 0.65 내지 0.75 dL/g; 0.65 내지 0.75 dL/g 미만; 0.65 내지 0.72 dL/g; 0.65 내지 0.70 dL/g; 0.65 내지 0.70 dL/g 미만; 0.68 내지 1.2 dL/g; 0.68 내지 1.1 dL/g; 0.68 내지 1 dL/g; 0.68 내지 1 dL/g 미만; 0.68 내지 0.98 dL/g; 0.68 내지 0.95 dL/g; 0.68 내지 0.90 dL/g; 0.68 내지 0.85 dL/g; 0.68 내지 0.80 dL/g; 0.68 내지 0.75 dL/g; 0.68 내지 0.75 dL/g 미만; 0.68 내지 0.72 dL/g; 0.76 dL/g 초과 내지 1.2 dL/g; 0.76 dL/g 초과 내지 1.1 dL/g; 0.76 dL/g 초과 내지 1 dL/g; 0.76 dL/g 초과 내지 1 dL/g 미만; 0.76 dL/g 초과 내지 0.98 dL/g; 0.76 dL/g 초과 내지 0.95 dL/g; 0.76 dL/g 초과 내지 0.90 dL/g; 0.80 dL/g 초과 내지 1.2 dL/g; 0.80 dL/g 초과 내지 1.1 dL/g; 0.80 dL/g 초과 내지 1 dL/g; 0.80 dL/g 초과 내지 1 dL/g 미만; 0.80 dL/g 초과 내지 1.2 dL/g; 0.80 dL/g 초과 내지 0.98dL/g; 0.80 dL/g 초과 내지 0.95 dL/g; 0.80 dL/g 초과 내지 0.90 dL/g.

[0118] 실시형태에서, 상기 내부 또는 코어 층은 폴리에스테르에테르 또는 코폴리에스테르 에테르(COPE), 예를 들어, Eastman Chemical Company로부터 상업적으로 입수 가능한 (PCCE)를 포함할 수 있다. 내부 또는 코어 층과 관련하여 본원에서 사용되는 용어 "폴리에스테르"는 코폴리에스테르에테르를 포함하는 것으로 의도된다. 코폴리에스테르에테르는 1,4-사이클로헥산디카복실산 또는 이의 에스테르 형성 유도체, 예를 들어 디메틸-1,4-사이클로헥산디카복실레이트를 포함하고/하거나 본질적으로 이로 이루어진 디카복실산 성분으로부터 유도될 수 있다. 이러한 산 및 에스테르는 둘 모두 때때로 본원에서 DMCD로 지칭된다. 디올 성분은 본질적으로는 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM) 및 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(PTMG)로 이루어진다. 코폴리에스테르에테르는 분지화제, 예를 들어, 산 또는 글리콜 성분을 기준으로, 약 0.1 내지 약 1.5 몰%의 적어도 3개의 카복실기 또는 하이드록실기를 갖는 다작용성 분지화제를 추가로 포함할 수 있다.

[0119] 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르에테르의 이염기산 성분은 적어도 70% 또는 적어도 80% 또는 적어도 85%의 트랜스 이성질체 함량을 갖는 1,4-사이클로헥산디카복실산 또는 디메틸-1,4-사이클로헥산디카복실레이트의 잔기를 포함한다. 하나의 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르에테르의 이염기산 성분은 본질적으로 DMCD로 이루어질

수 있으며, 적어도 70% 또는 적어도 80% 또는 적어도 85%의 트랜스 이성질체 함량을 가질 수 있다.

[0120] 실시형태에서, 상기 코어 또는 내부 층에 유용한 폴리에스테르에테르는, 총 100 중량%의 산 잔기 및 총 100 중량%의 디올 잔기를 기준으로, 1,4-사이클로헥산디카복실산 또는 그의 에스테르의 잔기를 70 내지 100 중량% 또는 80 내지 100 중량% 또는 90 내지 100 중량% 또는 95 내지 100 중량% 또는 98 내지 100 중량%의 양으로 포함할 수 있다. 폴리에스테르에테르는 1,4-사이클로헥산디메탄올 및 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜의 잔기를 포함할 수 있다.

[0121] 특정 실시형태에서, 상기 폴리에스테르에테르는 1 내지 50 몰%, 또는 5 내지 50 몰%, 또는 10 내지 50 몰%, 또는 15 내지 50 몰%, 또는 20 내지 50 몰%, 또는 25 내지 50 몰%, 또는 30 내지 50 몰%, 또는 35 내지 50 몰%, 또는 40 내지 50 몰%, 또는 45 내지 50 몰%, 또는 1 내지 45 몰%, 또는 5 내지 45 몰%, 또는 10 내지 45 몰%, 또는 15 내지 45 몰%, 또는 20 내지 45 몰%, 또는 25 내지 45 몰%, 또는 30 내지 45 몰%, 또는 35 내지 45 몰%, 또는 40 내지 45 몰%, 또는 1 내지 40 몰%, 또는 5 내지 40 몰%, 또는 10 내지 40 몰%, 또는 15 내지 40 몰%, 또는 20 내지 40 몰%, 또는 25 내지 40 몰%, 또는 30 내지 40 몰%, 또는 35 내지 40 몰%, 또는 1 내지 35 몰%, 또는 5 내지 35 몰%, 또는 10 내지 35 몰%, 또는 15 내지 35 몰%, 또는 20 내지 35 몰%, 또는 25 내지 35 몰%, 또는 30 내지 35 몰%, 또는 1 내지 30 몰%, 또는 5 내지 30 몰%, 또는 10 내지 30 몰%, 또는 15 내지 30 몰%, 또는 20 내지 30 몰%, 또는 25 내지 30 몰%, 또는 1 내지 25 몰%, 또는 5 내지 25 몰%, 또는 10 내지 25 몰%, 또는 15 내지 25 몰%, 또는 20 내지 25 몰%, 또는 1 내지 20 몰%, 또는 5 내지 20 몰%, 또는 10 내지 20 몰%, 또는 15 내지 20 몰%, 또는 1 내지 15 몰%, 또는 5 내지 15 몰%, 또는 10 내지 15 몰%, 또는 1 내지 10 몰%, 또는 5 내지 10 몰%, 또는 1 내지 5 몰%의 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 잔기를 포함할 수 있다.

[0122] 특정 실시형태에서, 상기 폴리에스테르에테르는 1 몰% 내지 20 몰%, 또는 1 몰% 내지 15 몰%, 또는 1 몰% 내지 12 몰%, 또는 1 몰% 내지 10 몰%, 또는 3 몰% 내지 12 몰%, 또는 5 몰% 내지 10 중량%, 또는 7 몰% 내지 10 몰%의 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 잔기를 포함할 수 있다.

[0123] 하나의 실시형태에서, 상기 폴리에스테르에테르의 폴리에스테르 부분은 본 발명에서 유용한 폴리에스테르에 대해 기술된 바와 같은 적어도 하나의 글리콜의 잔기를 포함한다. 특정 실시형태에서, 상기 폴리에스테르에테르의 폴리에스테르 부분은 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 이소소르바이드, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 2,2-디메틸프로판-1,3-디올(네오펜틸글리콜), 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올, 펜탄-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 3-메틸-펜탄디올-(2,4), 2-메틸펜탄디올-(1,4), 2,2,4-트리-메틸펜탄-디올-(1,3), 2-에틸헥산디올-(1,3), 2,2-디에틸프로판-디올-(1,3), 헥산디올-(1,3), 1,4-디-(하이드록시에톡시)-벤젠, 2,2-비스-(4-하이드록시사이클로헥실)-프로판, 2,4-디하이드록시-1,1,3,3-테트라메틸-사이클로부탄, 2,2-비스-(3-하이드록시에톡시페닐)-프로판, 2,2-비스-(4-하이드록시프로폭시페닐)-프로판, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 글리콜의 잔기를 포함한다. 실시형태에서, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(PTMG) 잔기 이외에, 폴리에스테르에테르의 글리콜 성분의 나머지는 본질적으로 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM) 잔기이다. 실시형태에서, 상기 폴리에스테르에테르의 글리콜 성분은 CHDM 및 PTMG의 잔기 이외의 다른 글리콜 잔기를 10 몰% 미만, 또는 5 몰% 미만, 또는 2 몰% 미만, 또는 1 몰% 미만으로 포함한다.

[0124] 실시형태에서, 상기 폴리에스테르에테르는 50 중량% 내지 95 중량%, 또는 55 중량% 내지 95 중량%, 또는 60 중량% 내지 95 중량%, 또는 70 중량% 내지 95 중량%, 또는 75 중량% 내지 95 중량%, 또는 80 중량% 내지 95 중량%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 잔기를 포함할 수 있다. 실시형태에서, 상기 폴리에스테르에테르는 에틸렌 글리콜의 잔기를 함유하지 않는다.

[0125] 실시형태에서, 상기 내부 층은 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 0.70 내지 1.5 dL/g, 또는 0.8 내지 1.4 dL/g, 또는 0.9 내지 1.3 dL/g, 또는 1.0 내지 1.2 dL/g, 또는 1.1 내지 1.2 dL/g, 또는 1.14 내지 1.18 dL/g 범위의 고유 점도(IV: inherent viscosity)를 갖는 폴리에스테르에테르를 포함한다. 실시형태에서, 상기 폴리에스테르에테르는 DSC로 측정된 0℃ 미만, 또는 -10℃ 미만, 또는 -20℃ 미만, 또는 -30℃ 미만, 또는 -60℃ 내지 0℃, 또는 -50℃ 내지 -10℃, 또는 -60℃ 내지 -20℃, 또는 -50℃ 내지 -30℃ 범위의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는다. 실시형태에서, 상기 폴리에스테르에테르는 ASTM D 638에 따라 측정된 적어도 200%, 또는 적어도 300%, 또는 적어도 350%, 또는 200% 내지 600%, 또는 300% 내지 500% 범위의 파단 신도; 및/또는 ASTM D 790에 따라 측정된 50 내지 250 MPa, 또는 100 내지 200 MPa 범위의 굴곡 모듈러스; 및/또는 ASTM D 1004에 따라 측정된 적어도 200 N, 또는 적어도 250 N, 또는 적어도 300 N, 또는 200 N 내지 500 N, 또는 250 N 내지 450 N, 또는 300 N 내지 400 N 범위의 인열 강도를 갖는다.

[0126] 하나의 실시형태에서, 상기 코어 또는 내부 층에 함유된 코폴리에스테르에테르는 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로

로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 약 0.70 내지 약 1.5 dL/g의 고유 점도를 가질 수 있으며,

- [0127] A. 1,4-사이클로헥산디카복실산을 포함하고/하거나 본질적으로 이로 이루어진 디카복실산 성분, 및
- [0128] B. (1) 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및
- [0129] (2) 폴리에스테르에테르의 글리콜 성분의 몰수를 기준으로, 약 1 내지 약 50 몰 퍼센트, 또는 1 내지 20 몰 퍼센트, 또는 1 내지 15 몰 퍼센트, 또는 2 내지 10 몰 퍼센트의 약 500 내지 약 2000의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜(PTMG)
- [0130] 로 본질적으로 이루어진 글리콜 성분
- [0131] 을 포함할 수 있다.
- [0132] 하나의 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르에테르는 (3) 산 또는 글리콜 성분의 총 몰%를 기준으로, 약 0.1 내지 약 1.5 몰%, 또는 0.1 내지 1.0 몰%의 적어도 3개의 COOH 또는 OH 작용기 및 3 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 분지화제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0133] 실시형태에서, 상기 내부(또는 코어) 층은 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 0.5 내지 1.0 dL/g, 또는 0.6 내지 0.9 dL/g, 또는 0.65 내지 0.85 dL/g, 또는 0.7 내지 0.8 dL/g 범위의 고유 점도(IV)를 갖는 CHDM 및 EG 글리콜 잔기를 갖는 코폴리에스테르를 포함한다. 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르는 DSC로 측정된 60℃ 초과, 또는 70℃ 초과, 또는 75℃ 초과, 또는 60℃ 내지 100℃, 또는 70℃ 내지 90℃, 또는 75℃ 내지 85℃ 범위의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는다. 실시형태에서, 상기 코폴리에스테르는 ASTM D 638에 따라 측정된 적어도 80%, 또는 적어도 100%, 또는 적어도 120%, 또는 80% 내지 180%, 또는 100% 내지 160% 범위의 파단 신도; 및/또는 ASTM D 790에 따라 측정된 1600 내지 2600 MPa, 또는 1800 내지 2400 MPa, 또는 2000 내지 2200 MPa 범위의 굴곡 모듈러스; 및/또는 ASTM D 1938에 따라 측정된 적어도 25 N, 또는 적어도 30 N, 또는 적어도 35 N, 또는 25 N 내지 100N, 또는 30 N 내지 80 N, 또는 35 N 내지 60 N 범위의 인열력(tear force)을 갖는다.
- [0134] 상기에서 언급된 바와 같이, 시트의 전체 두께는 약 100 μM 내지 약 3000 μM, 또는 약 300 μM 내지 약 3000 μM의 범위일 수 있다. 다른 실시형태에서, 시트의 두께는 약 380 μM 내지 약 1600 μM의 범위이다. 특정 실시형태에서, 상기 코어 층의 두께는 약 1 μM 내지 약 1000 μM의 범위이다. 특정 실시형태에서, 상기 코어 층의 두께는 약 1 μM 내지 약 725 μM, 또는 1 μM 내지 600 μM의 범위이다. 특정 실시형태에서, 상기 외부 층의 두께는 각각 개별적으로 약 1 μM 내지 약 2000 μM의 범위이다. 추가의 실시형태에서, 상기 외부 층 두께는 약 25 μM 내지 약 2000 μM의 범위이다.
- [0135] 본 발명의 다층 시트는 공압출, 압출 라미네이팅, 가열 라미네이팅, 접착 라미네이팅 등에 의해 제조할 수 있다. 공압출에서, 다층 층의 중합체는 공압출 블록 또는 다이에 공급되는 서로 다른 압출기에서 각각의 층에 대한 중합체 조성물을 용융시킴으로써 생성된다. 다층 시트 또는 필름이 블록 또는 다이에서 형성된다. 압출 라미네이팅은 중합체 용융물을 적어도 2개의 시트 또는 필름(단일층 또는 공압출) 사이에 압출시킴으로써 이들을 함께 결합시켜 다층 구조물을 생성하는 공정이다. 접착 라미네이팅은 적어도 2개의 시트 또는 필름(단일층 또는 공압출)을 선택하고 액체 접착제를 사용하여 이들을 함께 결합하여 다층 시트 또는 필름을 생성한다. 가열 라미네이팅은 다양한 조성 또는 구조를 갖는 절단 시트 또는 필름을 가열된 프레스에서 적층하는 배치식 공정이다. 이러한 방법들을 사용하여 다수의 조합 및 다수의 층들을 만들 수 있다.
- [0136] 본원에서 기술되는 바와 같이 선택된 코어 층 및 외부 층을 갖는 다층 시트가 가공 도중 또는 사용 도중에 서로 분리되거나 박리되는 경향이 있는 경우, 적어도 하나의 중간 "타이 층(tie layer)"이 이러한 층들 사이에 사용될 수 있다. 하나의 실시형태에서, 다층 필름은 하나의 코어 층 A 및 2개의 외부 층 B를 포함하고, 코어 층 A의 각각의 측면에 하나의 층 B가 놓여 있고 층 A와 각각의 층 B 사이에 타이 층이 놓여 있는 적어도 5개의 필름 층, 즉 "B-tie-A-tie-B"를 갖는다. 특정 실시형태에서, 이러한 타이 층은 폴리에틸렌 공중합체, 폴리프로필렌 공중합체, 무수물 개질된 폴리올레핀, 산/아크릴레이트 개질된 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체, 산 개질된 에틸렌 아크릴레이트, 무수물 개질된 에틸렌 아크릴레이트, 개질된 에틸렌 아크릴레이트, 개질된 에틸렌 비닐 아세테이트, 무수물 개질된 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체, 무수물 개질된 고밀도 폴리에틸렌, 무수물 개질된 선형 저밀도 폴리에틸렌, 무수물 개질된 저밀도 폴리에틸렌, 무수물 개질된 폴리프로필렌, 에틸렌 에틸 아크릴레이트 말레산 무수물 공중합체 및 에틸렌 부틸 아크릴레이트 말레산 무수물 삼원공중합체, 에틸렌-알파-올레핀 공중합체, 알켄-불포화 카복실산 또는 카복실산 유도체 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 에틸렌-비닐 아

세테이트 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 불포화 디카복실산 무수물 그래프트 공중합체, 말레산 무수물 그래프트 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 말레산 무수물 그래프트 폴리에틸렌, 스티렌-부타디엔 공중합체, 높은 알파-올레핀 공단량체 함량을 갖는 C3 이상의 알파-올레핀 공중합체, 프로필렌-1-부텐 공중합체, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 공중합체를 포함한다.

- [0137] 실시형태에서, 다층 시트는 ASTM D 1938에 따라 측정된 적어도 30 N, 또는 적어도 40 N, 또는 적어도 45 N, 또는 적어도 50 N, 또는 적어도 60 N, 또는 적어도 65 N, 또는 30 N 내지 100 N, 또는 40 N 내지 100 N, 또는 45 N 내지 100 N, 또는 50 N 내지 90 N, 또는 60 N 내지 80 N 범위의 인열력; 및/또는 본원의 실시예에서 기술되는 바와 같이 측정된 55% 이하, 또는 50% 이하, 또는 35 내지 55%, 또는 40 내지 55%, 또는 45 내지 55%, 또는 35 내지 50%, 또는 40 내지 50% 범위의 힘 유지력 손실 백분율(force retention percent loss); 및/또는 ASTM D 790에 따라 측정된 1500 MPa 초과, 또는 적어도 1550 MPa, 또는 적어도 1600 MPa, 또는 1500 초과 내지 2400 MPa, 또는 1500 초과 내지 2200 MPa, 또는 1500 초과 내지 2100 MPa, 또는 1550 내지 2200 MPa, 또는 1550 내지 2100 MPa, 또는 1500 내지 2000 MPa, 또는 1550 내지 2000 MPa, 또는 1600 내지 2000 MPa, 또는 1600 내지 1800 MPa 범위의 굴곡 모듈러스를 갖는다. 실시형태에서, 다층 시트는 전술한 인열력 및 힘 유지력 특성 둘 모두를 갖는다. 실시형태에서, 다층 시트는 전술한 인열력, 힘 유지력 및 굴곡 모듈러스 특성 각각을 갖는다. 실시형태에서, 다층 시트는 100 내지 1050 미크론, 또는 500 내지 1050 미크론, 또는 500 내지 1000 미크론, 또는 600 내지 900 미크론, 또는 600 내지 800 미크론, 또는 635 미크론(25 mil) 내지 889 미크론(35 mil), 또는 635 미크론(25 mil) 내지 762 미크론(30 mil) 범위의 총 두께를 갖는다. 실시형태에서, 상기 내부 층(또는 B 층)의 두께는 다층 시트의 총 두께의 10 내지 50%, 또는 15 내지 45%, 또는 20 내지 40%, 또는 20 내지 35%, 또는 25 내지 35%이다.
- [0138] 맞춤 가능한 모듈러스 및 우수한 인열 저항을 갖는 구조로 인하여, 본 발명의 시트가 충분히 높은 모듈러스 및 우수한 인열 저항을 갖는 한은 본 발명의 시트는 가철식 치열교정용 치아 위치설정 기구(removable orthodontic tooth positioning appliance)를 제조하는 데 유용하다. 예를 들어, 본원에서 각각 참고로 포함되는 미국 특허 제9,655,691호; 제9,655,693호; 및 제10,052,176호를 참조한다.
- [0139] 따라서, 추가의 실시형태에서, 본 발명은 환자의 치아의 적어도 일부를 직접 수용하도록 형상화된 치아 수용 공동을 갖는 가철식 치열교정용 치아 위치설정 기구로서, 적어도 3개의 층을 포함하는 시트로부터 형성된 다층 중합체 구조를 포함하는 가구를 제공하고, 상기 3개의 층은 2개의 외부 층 및 하나의 코어 층을 포함하며, 여기서:
- [0140] (A) 상기 외부 층들은 동일하거나 상이하며, 폴리에스테르를 포함하고, 이때
- [0141] 상기 폴리에스테르는,
- [0142] (a) i) 70 내지 100 몰%의 테레프탈산 잔기; 및
- [0143] ii) 0 내지 30 몰%의 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 및/또는 지방족 디카복실산 잔기
- [0144] 를 포함하는 디카복실산 성분; 및
- [0145] (b) i) 10 내지 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 잔기;
- [0146] ii) 0 내지 90 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 잔기; 및
- [0147] iii) 0 내지 90 몰%의 에틸렌 글리콜 잔기
- [0148] 를 포함하는 글리콜 성분
- [0149] 을 포함하고, 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 약 0.4 내지 약 0.9 dL/g의 고유 점도를 가지며;
- [0150] (B) 상기 코어 층은 상기 외부 층의 폴리에스테르와 다른 폴리에스테르를 포함하며, 시트의 전체 두께는 100 내지 3000 미크론, 또는 300 내지 3000 미크론이다.
- [0151] 추가의 실시형태에서, 상기 외부 층은 폴리에스테르를 포함하고, 이때
- [0152] 상기 폴리에스테르는,
- [0153] (a) i) 90 내지 100 몰%의 테레프탈산 잔기; 및

- [0154] ii) 0 내지 10 몰%의 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 및/또는 지방족 디카복실산 잔기
- [0155] 를 포함하는 디카복실산 성분; 및
- [0156] (b) i) 10 내지 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 잔기; 및
- [0157] ii) 60 내지 90 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 잔기
- [0158] 를 포함하는 글리콜 성분
- [0159] 을 포함하며;
- [0160] 상기 외부 층은 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 약 0.5 내지 약 0.9 dL/g의 고유 점도를 갖는다.
- [0161] 추가의 실시형태에서, 상기 외부 층은 폴리에스테르를 포함하고, 이때
- [0162] 상기 폴리에스테르는,
- [0163] (a) i) 90 내지 100 몰%의 테레프탈산 잔기; 및
- [0164] ii) 0 내지 10 몰%의 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 및/또는 지방족 디카복실산 잔기
- [0165] 를 포함하는 디카복실산 성분; 및
- [0166] (b) i) 10 내지 40 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 잔기; 및
- [0167] ii) 60 내지 90 몰%의 에틸렌 글리콜 잔기
- [0168] 를 포함하는 글리콜 성분
- [0169] 을 포함하며;
- [0170] 상기 외부 층은 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 약 0.4 내지 약 0.9 dL/g의 고유 점도를 갖는다. 추가의 실시형태에서, 상기 외부 층의 고유 점도는 약 0.5 내지 0.7 dL/g이다.
- [0171] 추가의 실시형태에서, 본 발명은 환자의 치아의 적어도 일부를 직접 수용하도록 형상화된 치아 수용 공동을 갖는 가철식 치열교정용 치아 위치설정 기구로서, 2개의 외부 층 및 적어도 하나의 코어 층을 포함하는 시트로부터 형성된 다층 중합체 구조를 포함하는 기구를 제공하며, 여기서 상기 코어 층은 폴리에스테르를 포함하고, 이때
- [0172] 상기 폴리에스테르는,
- [0173] (a) i) 90 내지 100 몰%의 트랜스-1,4-사이클로헥산 디카복실산 잔기; 및
- [0174] ii) 0 내지 10 몰%의 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 및/또는 지방족 디카복실산 잔기
- [0175] 를 포함하는 디카복실산 성분; 및
- [0176] (b) i) 15 내지 65 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및
- [0177] ii) 5 내지 20 몰%의 폴리(테트라메틸렌 에테르)글리콜 잔기
- [0178] 를 포함하는 글리콜 성분
- [0179] 을 포함하며;
- [0180] 상기 코어 층은 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 약 0.8 내지 약 1.4 dL/g의 고유 점도를 갖는다.
- [0181] 추가의 실시형태에서, 상기 코어 층은 폴리에스테르를 포함하고, 이때
- [0182] 상기 폴리에스테르는,
- [0183] (a) i) 90 내지 100 몰%의 트랜스-1,4-사이클로헥산 디카복실산 잔기; 및
- [0184] ii) 0 내지 10 몰%의 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 및/또는 지방족 디카복실산 잔기

- [0185] 를 포함하는 디카복실산 성분; 및
- [0186] (b) i) 15 내지 65 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 잔기, 및
- [0187] ii) 85 내지 35 몰%의 에틸렌 글리콜 잔기
- [0188] 를 포함하는 글리콜 성분
- [0189] 을 포함하며;
- [0190] 상기 코어 층은 60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄 중 25℃에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정하였을 때 약 0.4 내지 약 0.8 dL/g의 고유 점도를 갖는다. 이러한 실시형태에서, 글리콜 성분의 몰수는 100 몰% 이하로 첨가하며, 0 내지 15 몰%의 디에틸렌 글리콜의 잔기를 추가로 포함할 수 있다.
- [0191] 실시형태에서, 치과용 기구는 본원에서 기술되는 임의의 다층 시트로 제조될 수 있다.
- [0192] 본 발명은 그의 특정 실시형태의 하기 실시예에 의해 추가로 예시될 수 있지만, 이러한 실시예들은 단지 예시의 목적으로 포함된 것이며 달리 구체적으로 지시되지 않는 한 본 발명의 범위를 제한하려는 의도가 아니라는 것을 이해할 것이다.
- [0193] 실시예
- [0194] 필름/시트는 단층 필름을 압출하거나 다층 필름을 공압출한 다음 하기 수치로부터 테스트하여 제조하였다:
- [0195] 수치 1 = EcdelTM 엘라스토머 9966
- [0196] 수치 2 = Eastman TritanTM 코폴리에스테르 MP100
- [0197] 수치 3 = EastarTM 코폴리에스테르 6763
- [0198] 실시예 1 내지 3
- [0199] 필름의 "A" 층에 대해 단축 압출기를 사용하고 "B" 층에 대해 단축 압출기를 사용하여 3층 필름(A-B-A 구조를 가짐)을 공압출하였다. 필름의 "A" 층은 수치 2로부터 제조하였다. 필름의 "B" 층은 수치 1로부터 제조하였다. 사용된 압출 조건은 아래 표 1에 나타나 있다.
- [0200] 표 1: 공압출 조건

압출기 구역	압출기 A(외부 층)	압출기 B(코어 층)
1	260℃	225℃
2	270℃	235℃
3	275℃	235℃
어댑터	278℃	-
다이	282℃	-
상부 롤	50℃	-
중간 롤	50℃	-
하부 롤	30℃	-

- [0201]
- [0202] 표 2에 나타나 있는 바와 같이, 수치 1의 두께는 각각의 실시예에 대해 증가하였다.
- [0203] 표 2: 필름 층의 두께

실시예	B 층의 근사 두께 - 수치 1(미크론)	필름의 총 두께(미크론)
1	61	660
2	193	728
3	237	725

- [0204]
- [0205] 비교예 1 및 2

- [0206] 단축 압출기 상에서 단층 필름을 압출하였다. 비교예 1은 수치 2를 사용하여 제조하였으며, 비교예 2는 수치 3을 사용하여 제조하였다. 사용된 압출 조건은 하기 표 3에서 확인할 수 있다.

표 3: 압출 조건

구역 1	250° -270℃
구역 2	250° -265℃
구역 3	250° -260℃
구역 4	250° -260℃
구역 5	250° -260℃
다이	260° -270℃
상부 롤	50° -71℃
중간 롤	45° -66℃
하부 롤	30° -43℃

비교예 1 단층 필름은 686 미크론의 두께를 가졌으며, 비교예 2 단층 필름은 762 미크론의 두께를 가졌다.

실시예 4

3층 필름을 실시예 1 내지 3과 유사하게 제조하였으며, 여기서 코어(층 B)는 수지 3으로 제조하였고, 스킨 층(층 A)은 수지 2로 제조하였다. 사용된 압출 조건은 아래 표 4에 나타나 있다.

표 4: 공압출 조건

	압출기 A(외부 층)	압출기 B(코어 층)
구역 1	270℃	255℃
구역 2	265℃	255℃
구역 3	260℃	260℃
구역 4	260℃	260℃
구역 5	260℃	260℃
다이	265℃	-
상부 롤	70℃	-
중간 롤	65℃	-
하부 롤	40℃	-

구조물의 총 두께는 약 762 미크론이었다. 코어 층은 약 710 미크론이었으며 외부 층은 각각 약 25 미크론이었다.

비교예 3 및 4

비교예 3은 상업적으로 입수 가능한 단층 TPU 치과용 얼라이너 물질이었다. 이러한 물질은 대략 762 미크론 두께였으며 디스크 형태로 입수 가능하였다. 비교예 4는 상업적으로 입수 가능한 단층 폴리프로필렌 물질이었다. 물질의 두께는 약 1016 미크론이었다.

테스트 방법

필름을 ASTM 표준 시험 방법에 따라 헤이즈 특성, 굴곡 특성 및 인열 특성에 대해 하기와 같이 테스트하였다:

굴곡 모듈러스 - ASTM D790을 사용하여 측정하였다.

인열 강도 - ASTM D1938을 사용하여 측정하였다.

헤이즈 측정은 ASTM D1003에 따라 수행하였다.

필름의 힘 유지 특성은 상승된 온도 및 습도에서 동적 기계적 분석(DMA: dynamic mechanical analysis)을 이용하여 측정하였다. 힘 유지를 위해, 샘플을 37℃ 및 90% RH에서 60분 동안 유지한 후 24시간 동안 0.5%의 변형률로 이동시켰다. 온도와 습도는 테스트 기간 전체에 걸쳐 37℃ 및 90% RH에서 일정하게 유지하였다. 샘플 치수는 3.175 mm 폭 및 대략 10 mm 길이였다. 테스트 시작 시의 뉴턴 단위의 힘의 양을 24시간 후에 남은 힘의 양과 비교하였다. 백분율 손실을 산출하는 계산은 초기 힘 및 24시간 후에 남아 있는 힘을 기준으로 각각의 필름에 대해 측정하였다.

각 필름의 개별 층 두께뿐만 아니라 총 두께에 대한 필름 두께 측정은 측정할 각 필름의 단면을 보기 위해 광학 현미경을 사용하여 측정하였다.

테스트 결과

[0225] 다양한 필름에 대한 테스트 결과는 아래 표 5에 나열되어 있다.

[0226] 표 5: 필름의 특성 비교

특성	비교예 1	비교예 2	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 3	비교예 4
힘 유지력, % 손실	45	77	55	49	48	73	73	66
굴곡 모듈러스, MPa	2077	2443	1769	1679	1644	2189	2437	1334
평균 인열력, N	22	45	14	69	74	44	24	59
% 헤이즈	0.9	0.7	-	-	2.3	2.1	68.8	28.1
근사 두께, 마이크로	686	762	660	728	725	762	762	1016

[0227]

[0228] 표 5의 검토 결과는 실시예 1 내지 3의 필름이 비교예 1 및 2에 비해 개선된 특성을 나타낸다는 것을 보여준다. 실시예 1 내지 3의 인열 특성은 수치 1의 두께가 증가함에 따라 개선된 인열 저항을 나타낸다. 이는 필요에 따라 구조의 내구성을 증가시키기 위해 생성물을 "조정"하도록 코어 층의 두께를 조절할 수 있다는 것을 보여준다.

[0229] 표 5는 또한 층 두께를 조절함으로써 굴곡 모듈러스를 조정할 수 있다는 것을 보여준다. 데이터는 층 B(수치 1)의 두께가 증가함에 따라 모듈러스가 감소할 것임을 보여준다. 모듈러스는 가요성을 유지하면서 더 강성인 물질이 필요한 응용 분야에 대해 선택적으로 조절할 수 있다. 또한, 더 높은 모듈러스를 갖는 필름이 필요한 경우, 실시예 4에 대해 나타난 바와 같이 코어 층에서 더 높은 모듈러스를 갖는 물질을 이용하여 전체 구조를 조정할 수 있다.

[0230] 수치 3 코어를 첨가(실시예 4)하면 수치 2 단층에 비해 증가된 모듈러스를 갖는 필름이 생성되지만, 또한 그러한 단층에 비해 평균 인열 강도가 2배인 필름이 생성된다. 수치 2를 외부 층으로 사용하면 비교예 2에 비해 힘 유지력이 또한 약간 개선되며, 이는 수치 2 외부 층의 층 두께를 증가시키고 수치 3 코어 층의 두께를 감소시킴으로써 추가로 개선될 수 있는 것으로 생각된다.

[0231] 필름의 응력 이완 특성은 전술된 바와 같이 동적 기계적 분석(DMA)을 이용하여 분석하였으며, 여기서 샘플은 24 시간 동안 (상승된 온도 및 습도에서) 유지하였고, 그 시간 동안 힘을 측정하였다. 일정 기간에 걸쳐 일정한 힘 특성을 유지하는 물질의 능력은 특정 용도, 예를 들어, 치과용 얼라이너 용도에 중요할 수 있다. 얼라이너는 더 오랜 기간에 걸쳐 더 많은 힘을 유지할 수 있을 때 치아에 대해 더 효과적으로 지속적으로 힘을 발휘할 수 있는 능력을 유지해야만 한다. 표 5는 실시예 1 내지 3(특히 실시예 2 및 3)의 필름이 테스트된 다른 물질(수치 2 단층 제외)보다 힘을 더 잘 유지할 수 있다는 것을 보여준다. 실시예 1 내지 3의 필름의 힘 유지력은 층 B(수치 1)의 두께가 증가함에 따라 개선되었다.

[0232] 본 발명이 특정 실시형태를 특별히 참조하여 상세하게 설명되었지만, 본 발명의 사상 및 범위 내에서 변형 및 수정이 이루어질 수 있다는 것을 이해할 것이다.