(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3555911号

(P3555911)

(45)発行日　平成16年8月18日(2004.8.18)　(24)登録日　平成16年5月21日(2004.5.21)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
B32B 27/36	B32B 27/36	
B29C 47/06	B29C 47/06	
B32B 27/28	B32B 27/28	102
// C08G 63/668	C08G 63/668	
B29L 7:00	B29L 7:00	

請求項の数 9　(全 28 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-158853
(22)出願日　平成8年5月30日(1996.5.30)
(65)公開番号　特開平9-314783
(43)公開日　平成9年12月9日(1997.12.9)
審査請求日　平成14年9月11日(2002.9.11)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(74)代理人　100093377
弁理士　辻　良子
(72)発明者　原　哲也
岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１　株式会社クラレ内
(72)発明者　田井　伸二
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

審査官　芦原　ゆりか

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多層構造体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（Ａ）　下記の要件（ｉ）～（ｖ）；

（ｉ）　テレフタル酸単位およびエチレングリコール単位から主としてなり且つ他の共重合単位を有する共重合ポリエステルである；

（ii）　ビスフェノールＡエチレンオキサイド付加物から誘導される２官能化合物単位（ａ）を、共重合ポリエステルの全構造単位の合計モル数に基づいて、２～３０モル％の割合で有する；

（iii）　カルボキシル基、ヒドロキシル基および／またはそれらのエステル形成性基を３個以上有する多官能化合物の少なくとも１種から誘導される多官能化合物単位（ｂ）を、共重合ポリエステルの全構造単位の合計モル数に基づいて、０．００５～１モル％の割合で有する；

（iv）　１６０℃における半結晶化時間が１５００～３５００秒の範囲である；並びに、

（ｖ）　２７０℃の温度における剪断速度０．１ｒａｄ／秒での溶融粘度（η_1）が５×１０^4～２×１０^{5}ポイズであり、２７０℃の温度における剪断速度１００ｒａｄ／秒での溶融粘度（η_2）が８×１０^3～２×１０^{4}ポイズであり、且つ溶融粘度（η_1）および溶融粘度（η_2）が下記の数式（１）を満足する；

【数１】

$$-0.7 \leqq (1/3)\log_{10}(\eta_2/\eta_1) \leqq -0.2 \qquad (1)$$

を有する共重合ポリエステルよりなる共重合ポリエステル層（Ａ）を少なくとも１層；並びに
（Ｂ）　エチレン単位含有量が２０～６０モル％で且つケン化度が９０％以上のエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物よりなるエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）を少なくとも１層；
有していることを特徴とする多層構造体。
【請求項２】
共重合ポリエステル中の多官能化合物単位（ｂ）が、トリメリット酸、トリメシン酸およびピロメリット酸から選ばれる少なくとも１種の多官能化合物から誘導される構造単位である請求項１の多層構造体。
【請求項３】
エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）の両側に共重合ポリエステル層（Ａ）が存在する請求項１または２の多層構造体。
【請求項４】
共重合ポリエステル層（Ａ）およびエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）の間に接着剤層（Ｃ）を有する請求項１～３のいずれか１項の多層構造体。
【請求項５】
多層構造体がフイルムまたはシートの形態である請求項１～４のいずれか１項の多層構造体。
【請求項６】
溶融共押出しラミネートにより得られる積層フイルムまたは積層シートである請求項１～５のいずれか１項の多層構造体。
【請求項７】
（Ａ）　下記の要件（ｉ）～（ｖ）；
（ｉ）　テレフタル酸単位およびエチレングリコール単位から主としてなり且つ他の共重合単位を有する共重合ポリエステルである；
（ii）　ビスフェノールＡエチレンオキサイド付加物から誘導される２官能化合物単位（ａ）を、共重合ポリエステルの全構造単位の合計モル数に基づいて、２～３０モル％の割合で有する；
（iii）　カルボキシル基、ヒドロキシル基および／またはそれらのエステル形成性基を３個以上有する多官能化合物の少なくとも１種から誘導される多官能化合物単位（ｂ）を、共重合ポリエステルの全構造単位の合計モル数に基づいて、０．００５～１モル％の割合で有する；
（iv）　１６０℃における半結晶化時間が１５００～３５００秒の範囲である；並びに、
（ｖ）　２７０℃の温度における剪断速度０．１ｒａｄ／秒での溶融粘度（η_1）が５×10^4～２×10^5ポイズであり、２７０℃の温度における剪断速度１００ｒａｄ／秒での溶融粘度（η_2）が８×10^3～２×10^4ポイズであり、且つ溶融粘度（η_1）および溶融粘度（η_2）が下記の数式（１）を満足する；
【数２】

$$-0.7 \leqq (1/3)\log_{10}(\eta_2/\eta_1) \leqq -0.2 \qquad (1)$$

を有する共重合ポリエステル；
（Ｂ）　エチレン単位含有量が２０～６０モル％で且つケン化度が９０％以上のエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物；および必要に応じて、
（Ｃ）　接着剤；
を用いて溶融共押出しラミネートを行って、上記の共重合ポリエステルよりなる共重合ポリエステル層（Ａ）を少なくとも１層、上記のエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物よりなるエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）を少なくとも１層、および場合により接着剤層（Ｃ）を少なくとも１層有する多層構造体を製造する方法。
【請求項８】

請求項１～６のいずれか１項の多層構造体を用いて二次加工または二次成形を行う方法。
【請求項９】
請求項８の方法により得られる二次加工品または二次成形品。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、特定の共重合ポリエステルよりなる層と特定のエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物よりなる層を有する多層構造体、該多層構造体の製造方法、該多層構造体を用いて二次加工または二次成形を行う方法、およびそれにより得られる二次加工品または二次成形品に関する。より詳細には、本発明は、卓越したガスバリヤー性およびフレーバーバリヤー性を有し、しかも透明性、耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性などの特性に優れる多層構造体およびその製造方法に関するものであり、本発明の多層構造体は特にガスバリヤー性、フレーバーバリヤー性において顕著に優れており、しかも耐衝撃性に優れていて薄肉での使用が可能であり、それらの特性を活かして、そのままで使用したり、または二次加工や二次成形を行って各種の加工品や成形品を容易に製造することができる。
【０００２】
【従来の技術】
エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物は、多数ある熱可塑性樹脂のうちでも、酸素ガスバリヤー性およびフレーバーバリヤー性の点で卓越した性能を有することが知られているが、高湿条件下ではそのガスバリヤー性が大きく損なわれるという欠点を有している。
【０００３】
そのため、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物の上記した欠点を改良する目的で、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層に、ポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの他の樹脂の層を積層して積層フイルムや積層シートなどの多層構造体をつくり、その多層構造体をそのまま用いたり、絞り成形、延伸などの二次加工や二次成形を行って、ボトル、カップなどの製品を製造することが広く行われている。
【０００４】
上記したエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物の多層構造体のうちでも、エチレン／酢酸ビニル共重合体層とポリエステル樹脂層からなる多層構造体は、ポリエステル樹脂が本来備えている良好な透明性、力学的特性、ガスバリヤー性、フレーバーバリヤー性、残留モノマーや有害添加剤を含有しないことによる衛生性、安全性などの特性と、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物が有している上記した卓越した酸素ガスバリヤー性およびフレーバーバリヤー性を兼ね備えており、そのためそれらの特性を活かして、深絞り、延伸、積層などの二次成形や二次加工を行って、各種パック類、各種カップ類、カバー類などの製造に近年広く使用されている。
【０００５】
エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層とポリエステル樹脂層を有する多層構造体の製造に当たっては、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物とポリエステル樹脂を溶融共押出しラミネートする方法、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物のフイルムとポリエステル樹脂のフイルムを溶融押出などにより予め別々に製造しておきそれらを積層する方法などが用いられており、そのうちでも、特に前者の溶融共押出しラミネート法が押出しと同時に多層構造体を製造できて生産性が高いなどの点から広く採用されている。しかし、ポリエチレンテレフタレートなどの従来汎用のポリエステル樹脂は溶融粘度が小さく、しかも結晶化速度が大きいため、溶融共押出しラミネート法による場合、またはその他の方法による場合のいずれの場合にも種々の問題を生じている。
【０００６】
すなわち、ポリエステルの溶融粘度が小さいことにより、溶融共押出しラミネート法によって多層構造体を製造する場合や、ポリエステルフイルムを溶融押出しなどによって製造する場合に、ダイより押出された溶融状態にある膜状物の垂れ下りを生じたり、ロールなどによって引き取る際のいわゆるネックインと称される幅の減少や引き取り時の膜揺れ現

象などを生ずる。そして、ネックインや膜揺れ現象は、溶融共押出しラミネートされた多層構造体や、積層する前のポリエステルフイルムにおける厚み斑、穴あき、切断などの主要因となる。また、膜揺れ現象を防止するためには引き取り速度を低減させる必要があり、それによって多層構造体や積層する前のポリエステルフイルムの生産性が低下し、しかも厚膜化の原因ともなる。

【０００７】

また、ポリエステルの結晶化速度が大きいと、溶融共押出しラミネート法によって多層構造体を製造する場合または溶融押出によって積層前のポリエステルフイルムを製造する場合に、ダイより押し出された溶融状態の膜状物に球晶が速やかに生じ、ポリエステル押出物の白化を引き起こし、透明性が失われる。そして、溶融共押出しラミネートにより得られた多層構造体や押出されたポリエステルフイルムに見かけ上白化が生じていない場合であっても、ポリエステル層を有するその多層構造体を用いて加熱下に延伸や深絞り成形などのような二次成形や二次加工を施すと、多層構造体のポリエステル樹脂層中に生成している球晶に起因する白化を起こし易いという問題がある。また、結晶化速度の大きいポリエチレンテレフタレートなどのような汎用のポリエステル樹脂を用いた従来の多層構造体は、脆弱で耐衝撃性に劣っている。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、厚み斑がなくて厚さが均一であり、穴あきがなく、しかも球晶の生成がなくて、ガスバリヤー性、フレーバーバリヤー性、透明性、耐衝撃性に優れ、さらに耐熱性、触感などの特性にも優れる、ポリエステル樹脂層とエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層とを有する多層構造体を提供することである。

そして、本発明の目的は、加熱下に延伸、絞り加工、積層などのような二次加工や二次成形を行っても、白化が生じず、ガスバリヤー性、フレーバーバリヤー性、透明性、耐衝撃性、耐熱性、触感などの特性に優れる二次加工品を、良好な寸法精度で円滑に製造することのできるポリエステル樹脂層とエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層とを有する多層構造体を提供することである。

【０００９】

さらに、本発明の目的は、溶融共押出しラミネート法によってポリエステル樹脂層とエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層を有する多層構造体を製造する際に、ネックイン、膜揺れ現象、膜切れなどのトラブルの発生を防止しながら、目的とする厚さや寸法を有し、しかも上記した諸特性に優れる高品質の前記の多層構造体を、大きな引き取り速度で、生産性よく製造できる方法を提供することである。

そして、本発明の目的は、上記した良好な諸特性を備えるポリエステル樹脂層とエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層を有する多層構造体を用いて、二次加工または二次成形を行って二次加工品や二次成形品を製造する方法を提供することである。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成すべく本発明者らが検討を重ねた結果、テレフタル酸単位およびエチレングリコール単位から主としてなり且つ他の共重合単位を有する共重合ポリエステルであって、該共重合ポリエステル中に、テレフタル酸単位およびエチレングリコール単位以外の特定の２官能化合物単位を特定の割合で有し、３官能以上の多官能化合物からなる多官能化合物単位を特定の割合で有し、しかも特定の結晶化速度と特定の溶融粘度を有する共重合ポリエステルと、特定のエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物を用いて多層構造体を製造すると、厚さが均一で、球晶の生成がなくて透明性や耐衝撃性に優れ、耐熱性が良好で、しかも卓越したガスバリヤー性やフレーバーバリヤー性を有する極めて高品質の多層構造体が得られることを見出した。さらに、本発明者らは、前記した多層構造体の製造に当たって特に溶融共押出しラミネート法を採用すると、溶融共押出しラミネート時にネックインや膜揺れ現象などを生ずることなく、大きな引き取り速度で、極めて高い生産性で、目的とする多層構造体が得られることを見出した。そして、本発明者らは、そのよう

な多層構造体を用いて、加熱下に延伸、深絞り成形、積層などのような二次加工や二次成形を行うと、白化が生じず、透明性、寸法精度、耐衝撃性、耐熱性に優れ、しかもガスバリヤー性、フレーバーバリヤー性に極めて優れる二次加工品や二次成形品を極めて円滑に製造できることを見出し、それらの知見に基づいて本発明を完成した。

【００１１】

すなわち、本発明は、（Ａ）　下記の要件（ｉ）～（ｖ）；

（ｉ）　テレフタル酸単位およびエチレングリコール単位から主としてなり且つ他の共重合単位を有する共重合ポリエステルである；

（ii）　ビスフェノールＡエチレンオキサイド付加物から誘導される２官能化合物単位（ａ）を、共重合ポリエステルの全構造単位の合計モル数に基づいて、２～３０モル％の割合で有する；

（iii）　カルボキシル基、ヒドロキシル基および／またはそれらのエステル形成性基を３個以上有する多官能化合物の少なくとも１種から誘導される多官能化合物単位（ｂ）を、共重合ポリエステルの全構造単位の合計モル数に基づいて、０．００５～１モル％の割合で有する；

（iv）　１６０℃における半結晶化時間が１５００～３５００秒の範囲である；並びに、

（ｖ）　２７０℃の温度における剪断速度０．１ｒａｄ／秒での溶融粘度（η_1）が５×１０^4～２×１０^{5}ポイズであり、２７０℃の温度における剪断速度１００ｒａｄ／秒での溶融粘度（η_2）が８×１０^3～２×１０^{4}ポイズであり、且つ溶融粘度（η_1）および溶融粘度（η_2）が下記の数式（１）を満足する；

【００１２】

【数３】

$$-0.7 \leqq (1/3)\log_{10}(\eta_2/\eta_1) \leqq -0.2 \qquad (1)$$

を有する共重合ポリエステルよりなる共重合ポリエステル層（Ａ）を少なくとも１層；並びに

（Ｂ）　エチレン単位含有量が２０～６０モル％で且つケン化度が９０％以上のエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物よりなるエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）を少なくとも１層；

有していることを特徴とする多層構造体である。

【００１３】

そして、本発明は、（Ａ）　下記の要件（ｉ）～（ｖ）；

（ｉ）　テレフタル酸単位およびエチレングリコール単位から主としてなり且つ他の共重合単位を有する共重合ポリエステルである；

（ii）　ビスフェノールＡエチレンオキサイド付加物から誘導される２官能化合物単位（ａ）を、共重合ポリエステルの全構造単位の合計モル数に基づいて、２～３０モル％の割合で有する；

（iii）　カルボキシル基、ヒドロキシル基および／またはそれらのエステル形成性基を３個以上有する多官能化合物の少なくとも１種から誘導される多官能化合物単位（ｂ）を、共重合ポリエステルの全構造単位の合計モル数に基づいて、０．００５～１モル％の割合で有する；

（iv）　１６０℃における半結晶化時間が１５００～３５００秒の範囲である；並びに、

（ｖ）　２７０℃の温度における剪断速度０．１ｒａｄ／秒での溶融粘度（η_1）が５×１０^4～２×１０^{5}ポイズであり、２７０℃の温度における剪断速度１００ｒａｄ／秒での溶融粘度（η_2）が８×１０^3～２×１０^{4}ポイズであり、且つ溶融粘度（η_1）および溶融粘度（η_2）が下記の数式（１）を満足する；

【００１４】

【数４】

$$-0.7 \leqq (1/3)\log_{10}(\eta_2/\eta_1) \leqq -0.2 \qquad (1)$$

を有する共重合ポリエステル；

（Ｂ）　エチレン単位含有量が２０～６０モル％で且つケン化度が９０％以上のエチレン

／酢酸ビニル共重合体ケン化物；および必要に応じて、
（Ｃ）　接着剤；
を用いて溶融共押出しラミネートを行って、上記の共重合ポリエステルよりなる共重合ポリエステル層（Ａ）を少なくとも１層、上記のエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物よりなるエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）を少なくとも１層、および場合により接着剤層（Ｃ）を少なくとも１層有する多層構造体を製造する方法である。

【００１５】

さらに、本発明は、上記した多層構造体を用いて二次加工または二次成形を行う方法、該二次加工または二次成形により得られる二次加工品または二次成形品を包含する。

【００１６】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明の多層構造体に用いる共重合ポリエステルは、上記したように、テレフタル酸単位およびエチレングリコール単位から主としてなる共重合ポリエステルから形成されていることが必要である［上記の要件（ｉ）］。

【００１７】

本発明に用いる共重合ポリエステルでは、テレフタル酸単位とエチレングリコール単位との合計割合（モル％）が、共重合ポリエステルを構成する全構造単位の合計モル数に対して、約７０～９８モル％であるのが好ましく、約９０～９８モル％であるのがより好ましい。共重合ポリエステルにおけるテレフタル酸単位とエチレングリコール単位の合計割合が７０モル％未満であると共重合ポリエステルが非晶性になるため固相重合による高重合度化が困難になり、一方９８モル％を超えると共重合ポリエステルの結晶が融解し難くなって溶融成形物中に未溶融のブツが多発し易くなる。

【００１８】

そして、本発明で用いる共重合ポリエステルは、ビスフェノールＡエチレンオキサイド付加物から誘導される２官能化合物単位（ａ）を、共重合ポリエステルの全構造単位の合計モル数に基づいて、２～３０モル％の割合で有することが必要である［上記の要件（ii）］。２官能化合物単位（ａ）の割合が２モル％未満であると、共重合ポリエステルの結晶化速度が速くなり過ぎて、溶融共押出しラミネート時や溶融押出成形時に球晶の生成に伴う白化が生じて透明性が失われ、外観が不良となる。一方、２官能化合物単位（ａ）の割合が３０モル％を超えると、共重合ポリエステルの結晶性および融点が低くなり過ぎて、固相重合が行えなくなったり、または固相重合が行える場合であってもその固相重合速度が極端に遅くなって重合度が充分に増加しなくなる。その結果、そのような共重合ポリエステルを用いて得られる多層構造体ではその機械的強度が劣ったものとなる。

【００１９】

共重合ポリエステル自体の重合時の生産性を高くすることができ、しかも共重合ポリエステルの溶融粘度が溶融共押出しラミネートや溶融押出成形に適したものになって多層構造体や積層する前の押出成形物をより円滑に製造することができ、その上白化がなくて透明性に一層優れ、さらに耐衝撃性などの機械的強度にも一層優れる多層構造体を得ることができるなどの点から、共重合ポリエステルにおける２官能化合物単位（ａ）の割合が、共重合ポリエステルの全構造単位の合計モル数に基づいて、２～１０モル％の範囲であるのが特に好ましい。

【００２０】

共重合ポリエステルにおける２官能化合物単位（ａ）は、上記したように、ビスフェノールＡエチレンオキシド付加物から誘導される構造単位を有する。

また、共重合ポリエステルは、かかる２官能化合物単位（ａ）の他に、イソフタル酸、フタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、スルホイソフタル酸ナトリウム、２，６－ナフタレンジカルボン酸、４，４’－ビフェニルジカルボン酸（芳香族ジカルボン酸）；マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸（脂肪族ジカルボン酸）；デカリンジカルボン酸

、シクロヘキサンジカルボン酸（脂環式ジカルボン酸）；ビスフェノールＡ、ビスフェノールＳ、ビスフェノールＳエチレンオキシド付加物（芳香族ジオール）；トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール（脂肪族ジオール）；トリシクロデカンジメタノール（脂環式ジオール）；グリコール酸、ヒドロキシアクリル酸、ヒドロキシプロピオン酸、アシアチン酸、キノバ酸、ヒドロキシ安息香酸、マンデル酸、マトロラクチン酸（ヒドロキシカルボン酸）；ε－カプロラクトン（脂肪族ラクトン）；それらのエステル形成性誘導体から選ばれる２官能化合物から誘導される構造単位を含有していてもよい。

【００２１】

そして、共重合ポリエステルを構成する２官能化合物単位（ａ）として、ビスフェノールＡエチレンオキシド付加物から誘導される構造単位を有することにより、得られる多層構造体の力学的特性、衛生性、耐熱性、製造コストなどが特に好ましいものとなる。

【００２２】

ところで、本発明に用いる共重合ポリエステルの製造中にエチレングリコール成分の２量化物であるジエチレングリコールが少量副生して生成する共重合ポリエステル中にジエチレングリコール単位が少量含まれてくるが、共重合ポリエステル中におけるジエチレングリコール単位の割合が増加すると、共重合ポリエステルのガラス転移温度が低下して、耐熱性の低下や着色などの問題を生じ、該共重合ポリエステルから得られるポリエステルフイルムの耐熱性、強度、色調が不良になるので、共重合ポリエステル中におけるジエチレングリコール単位の割合を極力低減させておくのがよい。前記した理由から、共重合ポリエステル中におけるジエチレングリコール単位の割合を共重合ポリエステルの全構造単位の合計モル数に基づいて１．５モル％未満にしておくのが好ましく、１．４モル％以下にしておくのがより好ましく、１．３モル％以下にしておくのが更に好ましい。

【００２３】

さらに、本発明に用いる共重合ポリエステルでは、共重合ポリエステルの全構造単位の合計モル数に基づいて、カルボキシル基、ヒドロキシル基および／またはそれらのエステル形成性基を３個以上有する多官能化合物の少なくとも１種から誘導される多官能化合物単位（ｂ）を、共重合ポリエステルの全構造単位の合計モル数に基づいて、０．００５～１モル％の割合［２種以上の多官能化合物単位（ｂ）を有する場合はその合計割合］で有していることが必要である［上記の要件（ｉｉｉ）］。

【００２４】

共重合ポリエステルにおける多官能化合物単位（ｂ）の割合が、上記した０．００５～１モル％の範囲から外れて、０．００５モル％未満であると、溶融粘度が充分に高くならず、適正な溶融粘性、すなわち非ニュートン性が生じず、溶融共押出しラミネートによって多層構造体をそのまま直接製造する場合、または溶融押出成形によって積層用のポリエステルフイルムを予め製造する場合に、成形性が不良となる。特に、溶融共押出しラミネート時や溶融押出成形時に押出された溶融状態にある膜状物のネックインや膜揺れが激しくなって、押出成形物の閉塞や厚み斑を生じ、厚さや幅寸法などの寸法精度に優れる多層構造体や、ポリエステルフイルムなどを製造できなくなる。この傾向は、押出物の引き取り速度が１００ｍ／分を上回るような高速製膜条件下において特に顕著となる。しかも、多官能化合物単位（ｂ）の割合が０．００５モル％未満であると、共重合ポリエステルを製造する際の固相重合速度が遅くなって共重合ポリエステルの生産性が低下する。

【００２５】

一方、共重合ポリエステルにおいて、多官能化合物単位（ｂ）の割合が１モル％を超えると、共重合ポリエステル中における架橋構造が多くなり過ぎて、過架橋構造に由来するゲルが生ずるため、多層構造体やポリエステルフイルム、二次加工品などを製造した場合にブツの発生、白化などのトラブルを生じて、透明性、外観、触感などが損なわれる。そして、ゲルを生じないように共重合ポリエステルの重合度を低下させると分子間の絡み合いが低下して、充分な機械的強度が得られなくなる。

【００２６】
溶融粘度が充分に高くなって溶融共押出しラミネートや溶融押出成形を一層良好に行うことができ、押出物の白化の防止や寸法安定性の向上、機械的強度の向上、共重合ポリエステル自体の生産性の向上などを一層円滑に行える点から、多官能化合物単位（ｂ）の割合が、共重合ポリエステルの全構造単位の合計モル数に基づいて、０．０１～０．５モル％の範囲であるのが特に好ましい。
【００２７】
多官能化合物単位（ｂ）としては、カルボキシル基、ヒドロキシル基およびそれらのエステル形成性基から選ばれる１種または２種以上の基を３個以上有する多官能化合物から誘導される構造単位であれば特に制限されず、多官能化合物単位（ｂ）を誘導するための多官能化合物は、カルボキシル基のみを３個以上有する多官能化合物であっても、ヒドロキシル基のみを３個以上有する多官能化合物であっても、またはカルボキシル基とヒドロキシル基を合計で３個以上有する多官能化合物であってもよい。
【００２８】多官能化合物単位（ｂ）の好ましい例としては、トリメシン酸、トリメリット酸、１，２，３－ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸などの芳香族ポリカルボン酸；１，３，５－シクロヘキサントリカルボン酸などの脂肪族ポリカルボン酸；１，３，５－トリヒドロキシベンゼン、２－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－［３’－（２－ヒドロキシエチル）－４’－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］プロパンなどの芳香族ポリアルコール；トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリンなどの脂肪族ポリアルコール；１，３，５－シクロヘキサントリオールなどの脂環式ポリアルコール；４－ヒドロキシイソフタル酸、３－ヒドロキシイソフタル酸、２，３－ジヒドロキシ安息香酸、２，４－ジヒドロキシ安息香酸、２，５－ジヒドロキシ安息香酸、２，６－ジヒドロキシ安息香酸、プロトカテク酸、２，４－ジヒドロキシフェニル酢酸などの芳香族ポリヒドロキシカルボン酸；酒石酸、リンゴ酸などの脂肪族ポリヒドロキシカルボン酸；それらのエステル形成性誘導体から誘導される多官能化合物単位を挙げることができる。本発明に用いる共重合ポリエステルは、多官能化合物単位（ｂ）として、上記した多官能化合物単位の１種のみを有していてもまたは２種以上を有していてもよい。
【００２９】
上記したうちでも、本発明に用いる共重合ポリエステルは、多官能化合物単位（ｂ）としてトリメリット酸、ピロメリット酸、トリメシン酸などから誘導される構造単位の１種または２種以上を有しているのが、共重合ポリエステルの製造の容易性および製造コストの点から好ましい。さらに、ゲル化が抑制される点からトリメリット酸および／またはトリメシン酸から誘導される構造単位が特に好ましい。
【００３０】
そして、本発明に用いる共重合ポリエステルは、１６０℃における半結晶化時間が１５００～３５００秒の範囲であることが必要である［上記の要件（ｉｖ）］。半結晶化時間が１５００秒未満であると、溶融共押出しラミネート時や溶融押出成形時に、押出されたポリエステル溶融物の固化速度が大きくなり過ぎて、球晶の発生に伴う不透明化を起こし、得られる多層構造体やポリエステルフイルムの透明性が損なわれる。しかも多層構造体を用いて深絞り、その他の二次加工や二次成形を加熱下に行う際に、やはり球晶が発生して、得られる二次加工品や二次成形品の不透明化を生ずる。一方、半結晶化時間が３５００秒を超えると、共重合ポリエステルの結晶性および融点が低くなり過ぎて、固相重合が行えなくなったり、または固相重合が行える場合であってもその固相重合速度が極端に遅くなって重合度が充分に増加せず、その結果得られる多層構造体の機械的強度が劣ったものとなる。なお、ここでいう「１６０℃における半結晶化時間」とは、溶融状態から１６０℃の温度まで急冷して１６０℃に保持したポリエステル試料の等温結晶化発熱量が、総発熱量の半分になるのに要する時間をいい、等温結晶化発熱量は示差熱量分析計（ＤＳＣ）によって測定した値をいう。そして、その詳細は下記の実施例の項に記載するとおりである。

【００３１】
さらに、本発明に用いる共重合ポリエステルは、２７０℃の温度における剪断速度０．１ｒａｄ／秒での溶融粘度（η_1）が5×10^4～2×10^5ポイズであり、２７０℃の温度における剪断速度１００ｒａｄ／秒での溶融粘度（η_2）が8×10^3～2×10^4ポイズであり、且つ溶融粘度（η_1）および溶融粘度（η_2）が下記の数式（１）；
【００３２】
【数５】
$$-0.7 \leqq (1/3)\log_{10}(\eta_2/\eta_1) \leqq -0.2 \qquad (1)$$
を満足することが必要である［上記の要件（ｖ）］。
【００３３】
共重合ポリエステルの２７０℃の温度における剪断速度０．１ｒａｄ／秒での溶融粘度（η_1）が5×10^4ポイズよりも低いと、溶融共押出しラミネートや溶融押出しなどによる押出し製膜時にネックインや膜揺れが著しくなり、得られる多層構造体や積層前のポリエステルフイルムの厚み斑や幅の縮小が大きくなって、均質で目的寸法どおりの多層構造体を得ることができなくなる。また、該溶融粘度（η_1）が2×10^5ポイズよりも高いと、特に１００ｍ／分を超えるような高速引き取り条件下で溶融共押出しラミネートや溶融押出成形を行う場合に、膜切れが起こり易くなり、高速製膜性が顕著に損なわれ、しかもダイスウエルが起こり易くなって薄肉の多層構造体や積層前のポリエステルフイルムを得るのが困難になる。
【００３４】
また、共重合ポリエステルの２７０℃の温度における剪断速度１００ｒａｄ／秒での溶融粘度（η_2）が8×10^3ポイズよりも低いと、溶融共押出しラミネートや溶融押出などによる押出し製膜時にネックインや膜揺れが著しくなって、得られる多層構造体や積層する前のポリエステルフイルムの厚み斑や幅の縮小が大きくなる。一方、該溶融粘度（η_2）が2×10^4ポイズよりも高いと、押出機に加わるトルクが高くなり過ぎたり、押出し斑やウエルトラインが発生し易くなる。
【００３５】
さらに、共重合ポリエステルの$(1/3)\log_{10}(\eta_2/\eta_1)$の値が、上記の数式（１）の範囲から外れて、－０．７未満であると、溶融共押出しラミネートや溶融押出などによる押出し製膜時に膜切れを生じ易くなって高速製膜性が損なわれる。一方、共重合ポリエステルの$(1/3)\log_{10}(\eta_2/\eta_1)$の値が－０．２を超えると、溶融共押出しラミネートや溶融押出による押出し製膜時にネックインや膜揺れが起こって、得られる多層構造体や積層前のポリエステルフイルムに厚み斑や幅の縮小などを生ずる。$(1/3)\log_{10}(\eta_2/\eta_1)$の値が－０．５～－０．２５の範囲であるのがより好ましい。
なお、上記の数式（１）における$(1/3)\log_{10}(\eta_2/\eta_1)$の値は、溶融粘度を縦軸とし、剪断速度を横軸とする両自然対数グラフにおける溶融粘度（η_1）および溶融粘度（η_2）の２点を結ぶ直線の傾きとして求められる。
また、本明細書でいう溶融粘度（η_1）および溶融粘度（η_2）の値は、下記の実施例の項に記載した方法で測定したときの値を言う。
【００３６】
上記の説明から充分に明らかなように、要するに、本発明の多層構造体に用いる共重合ポリエステルは、上記した要件（ｉ）～（ｖ）のすべてを同時に満足する共重合ポリエステルであることが必要であり、共重合ポリエステルにおいて要件（ｉ）～（ｖ）のいずれが欠けても目的とする多層構造体を円滑に得ることができない。
【００３７】
本発明に用いる共重合ポリエステルの極限粘度は、溶融成形法の種類などに応じて変わり得るが、溶融押出を伴う溶融成形、特に溶融共押出しラミネートに用いる場合は、０．７５～１．３ｄｌ／ｇの範囲内であるのが好ましく、０．８～１．１ｄｌ／ｇの範囲内であるのがより好ましい。特に、溶融共押出しラミネートを行う場合に、共重合ポリエステルの極限粘度が０．７５ｄｌ／ｇ未満であると、溶融共押出しラミネート時にネックインや

膜揺れが大きくなって成形不良となり易く、しかも得られる多層構造体の機械的強度が低くなり易い。一方、溶融押出を伴う溶融成形、特に溶融共押出しラミネートに用いる場合に、共重合ポリエステルの極限粘度が１．３ｄｌ／ｇを超えると、溶融粘度が高くなり過ぎて、１００ｍ／分を超えるような高速製膜速度条件では、押出された共重合ポリエステルの溶融状物が高速引取りに耐えられず、切断してしまうという問題を生じ易い。しかも、溶融押出時に溶融押出物に厚み斑が生じ易くなり、得られる多層構造体の外観が不良となり易く、その上溶融押出成形時にトルクが高くなり過ぎるため押出量が不均一になり易いなどの成形上の問題を生じ易い。さらに、共重合ポリエステルの極限粘度が１．３ｄｌ／ｇを超えると溶融粘度が高くなり過ぎて、所定量の共重合ポリエステルを押出すのに要する時間が長くなって生産性が低下し易い。

【００３８】

また、本発明に用いる共重合ポリエステルは、溶融共押出しやその他の溶融成形物の収縮の防止などの点から、そのガラス転移温度が６０℃以上であるのが好ましく、７０℃以上であるのがより好ましい。共重合ポリエステルのガラス転移点が６０℃未満であると、多層構造体やそれから得られる二次成形品や二次加工品に、残存応力の緩和に伴う収縮を生じて外観を損なうことがある。

【００３９】

また、本発明に用いる共重合ポリエステルは、ポリエステルの溶融安定性、着色防止の点から、そのカルボキシル基濃度が３０μ当量／ｇ以下であるのが好ましく、２０μ当量／ｇ以下であるのがより好ましい。共重合ポリエステルのカルボキシル基濃度が３０μ当量／ｇを超えると、多層構造体、それから得られる二次加工品や二次成形品における着色、分子量低下に伴う強度の低下が生じ易い。

【００４０】

更に、本発明に用いる共重合ポリエステルは、溶融共押出しラミネート時や溶融押出成形時などにおける製膜性、得られる押出物の均一性、生産性などの点から、２７０℃の温度におけるメルトフローレイト（以下「ＭＦＲ」と略記することがある）が、２．０～７．５ｇ／１０分の範囲内であるのが好ましく、３．０～６．０ｇ／１０分の範囲内であるのがより好ましい。

【００４１】

また、本発明に用いる共重合ポリエステルは、結晶化度が２０～４０％であることが好ましい。共重合ポリエステルの結晶化度が２０％未満であると、固相重合時にペレットやチップ間の膠着が生じ易くなって、固相重合が円滑に行われにくくなり、生産性の低下を招き易く、しかも成形時に共重合ポリエステルのペレットやチップ間にブロッキングが生じて成形が円滑に行われにくくなる。一方、共重合ポリエステルの結晶化度が４０％を超えると、ペレットやチップなどの溶融性が不良になって、成形時に樹脂鳴き（ペレットやチップ間の摩擦による音の発生）、トルク上昇に伴う成形機への負担などが生じて、成形が円滑に行われにくくなり、しかも多層構造体に未溶融ブツが生じて、透明性、外観、触感などの不良を招き易い。固相重合を円滑に行って共重合ポリエステルの生産性を高めることができ、かつ溶融成形を円滑に行って品質の良好な多層構造体を得るためには、共重合ポリエステルの結晶化度が２５～３５％の範囲であるのが一層好ましい。

【００４２】

また、本発明に用いる共重合ポリエステルは、冷結晶化温度が１５０℃以下であり、且つ冷結晶化における結晶化熱量が２０Ｊ／ｇ以下であることが好ましい。共重合ポリエステルの冷結晶化温度が１５０℃よりも高い場合、または冷結晶化における結晶化熱量が２０Ｊ／ｇを超える場合は、いずれも球晶の成長速度が速くなって、得られる多層構造体や積層前のポリエステルフイルムなどに白化を生じて透明性が劣ったものになり易い。また、溶融共押出しを行う場合は、押出されたフイルムの固化が早期に生じて成形性が不良になり易い。溶融成形時に球晶の生成速度を充分に遅延させて、透明性に優れる多層構造体や積層前のポリエステルフイルムなどを良好な成形性で得るためには、共重合ポリエステルの冷結晶化温度が１４０℃以下であり、且つ冷結晶化における結晶化熱量が１５Ｊ／ｇ以

下であるのが一層好ましい。
なお、ここでいう冷結晶化温度および冷結晶化における結晶化熱量は示差熱分析法（ＤＳＣ）によって測定したときの値をいい、その詳細は下記の実施例の項に記載するとおりである。
【００４３】
本発明に用いる共重合ポリエステルは、
１）（１）テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体；および
（２）エチレングリコールから主としてなり；
（３）２官能化合物単位（ａ）を共重合ポリエステル中に導入するためのビスフェノールＡエチレンオキシド付加物；及び
（４）多官能化合物単位（ｂ）を共重合ポリエステル中に導入するための上記したカルボキシル基、ヒドロキシル基および／またはそれらのエステル形成性基を３個以上有する多官能化合物の少なくとも１種；
からなる反応原料であって、且つ
（イ）　該反応原料におけるビスフェノールＡエチレンオキシド付加物の含有量が、それから誘導される２官能化合物単位（ａ）の割合が共重合ポリエステルの全構造単位の合計モル数に基づいて２～３０モル％の範囲になるような量であり；そして、
（ロ）　該反応原料における前記の多官能化合物の含有量が、該多官能化合物から誘導される多官能化合物単位（ｂ）の割合が共重合ポリエステルの全構造単位の合計モル数に基づいて０．００５～１モル％になるような量である；
反応原料を、エステル化反応またはエステル交換反応させた後、それを溶融重縮合させてポリエステルプレポリマーを形成し；次いで
２）前記の工程１）で得られるポリエステルプレポリマーを固相重合させる；
ことにより、短時間で生産性よく製造することができる。
【００４４】
そして、上記の共重合ポリエステルの製造方法では、テレフタル酸およびエチレングリコール以外の２官能化合物として、共重合ポリエステル中に２官能化合物単位（ａ）を導入するために、ビスフェノールＡエチレンオキシド付加物を使用する。また多官能化合物として、多官能化合物単位（ｂ）を導入するための多官能化合物として上記で例示した化合物を使用すればよい。
【００４５】
共重合ポリエステルの製造に当たっては、（全ジオール成分）：（全ジカルボン酸成分）のモル比が１．１：１～１．５：１になるようにし、且つ（多官能化合物成分）：（全ジカルボン酸成分）のモル比が０．０００１：１～０．０１：１になるようにして反応成分を混合し、エステル化反応またはエステル交換反応を行うのが好ましい。
【００４６】
上記のエステル化反応またはエステル交換反応は、通常、常圧下または絶対圧で約３ｋｇ／ｃｍ^{2}以下の加圧下に、２３０～３００℃の温度で、生成する水またはアルコールを留去させながら行うとよい。そして、それに続いて、必要に応じて重縮合触媒、着色防止剤などの添加剤を添加した後、通常、５ｍｍＨｇ以下の減圧下に、２００～３００℃の温度で、所望の粘度のポリエステルプレポリマーが得られるまで溶融重縮合を行ってポリエステルプレポリマーを形成させる。その場合に、ポリエステルプレポリマーの取り扱い性などの点から、ポリエステルプレポリマーの極限粘度は０．４０～０．７５ｄｌ／ｇの範囲内であることが好ましく、またそのＭＦＲは１５．０ｇ／１０分以上であるのが好ましい。
【００４７】
上記した溶融重縮合反応において重縮合触媒を使用する場合は、ポリエステルの製造に通常用いられているものを使用することができ、例えば、酸化アンチモンなどのアンチモン化合物；酸化ゲルマニウムなどのゲルマニウム化合物；テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ－ｎ－プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブ

トキシチタンなどのチタン化合物；ジ－ｎ－ブチル錫ジラウレート、ジ－ｎ－ブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテートなどの錫化合物などを挙げることができ、これらの触媒化合物は単独で使用しても２種以上を組み合わせて使用してもよい。重縮合触媒を用いる場合は、ジカルボン酸成分の重量に基づいて０．００２～０．８重量％の範囲内の量であるのが好ましい。

【００４８】

また、着色防止剤を使用する場合は、例えば、亜リン酸、リン酸、トリメチルフォスファイト、トリフェニルフォスファイト、トリデシルフォスファイト、トリメチルフォスフェート、トリデシルフォスフェート、トリフェニルフォスフェートなどのリン化合物を用いることができ、これらのリン化合物は単独で使用してもまたは２種以上を併用してもよい。これらのリン化合物からなる着色防止剤を使用する場合は、ジカルボン酸成分の重量に基づいて０．００１～０．５重量％の範囲内であるのが好ましい。

また、共重合ポリエステルの熱分解による着色を抑制するために、ジカルボン酸成分の重量に基づいて０．００１～０．５重量％、より好ましくは０．０５～０．３重量％のコバルト化合物、例えば酢酸コバルトなどを添加するのがよい。

【００４９】

更に、上記したように、共重合ポリエステル中にジエチレングリコール単位が多く含まれると共重合ポリエステルのガラス転移温度が低下し、それに伴って耐熱性の低下や着色などが起こり、得られる多層構造体の耐熱性、強度、色調などが不良なものとなるが、上記したエステル化反応、エステル交換反応および／または溶融重縮合反応を、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドなどのテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド；トリエタノールアミン、トリエチルアミンなどの有機アミンなどからなるジエチレングリコールの副生抑制剤の存在下に行うと、共重合ポリエステル中におけるジエチレングリコール単位の割合を低減させることができるので好ましい。

【００５０】

次いで、上記した溶融重縮合反応により得られたポリエステルプレポリマーをダイス状、円柱状などの任意の形状のチップやペレットとし、それを通常１９０℃以下の温度で予備乾燥した後、その極限粘度、ＭＦＲなどが所望の値になるまで固相重合を行って、目的とする共重合ポリエステルを形成させる。固相重合は真空下、減圧下または窒素ガスなどの不活性ガス中で行うのが好ましい。また、ポリエステルプレポリマーのチップやペレット同士が膠着しないように、転動法、気体流動床法などの適当な方法でチップやペレットを流動させながら固相重合を行うのが好ましい。固相重合は通常１８０～２４０℃の範囲内の温度で行うのが好ましく、１９０～２３０℃の範囲内の温度で行うのがより好ましい。更に、固相重合の温度は、チップやペレット間の膠着を防止する観点から、前記した範囲内の温度であって、しかも製造を目的としている共重合ポリエステル（最終的に得られる共重合ポリエステル）の融点より１５℃以上低い温度、好ましくは２０℃以上低い温度とするとよい。また、固相重合の重合時間は通常約５～４０時間の範囲とするのが生産性などの点から好ましい。

そして、上記した一連の工程を行うことによって、本発明に用いる共重合ポリエステルを短時間に生産性よく製造することができる。

【００５１】

また、必要に応じて、本発明に用いる共重合ポリエステルには、他の熱可塑性樹脂、ポリエステル系樹脂に対して従来から使用されている各種の添加剤、例えば染料や顔料などの着色剤、紫外線吸収剤などの安定剤、帯電防止剤、難燃剤、難燃助剤、潤滑剤、可塑剤、無機充填剤などを含有していてもよい。

【００５２】

さらに、本発明の多層構造体は、上記した共重合ポリエステルよりなる共重合ポリエステル層（Ａ）とともに、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物よりなるエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）を有していることが必要である。そして、本発明に用いるエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物では、そのエチレン単位の含有量がエチレン／酢

酸ビニル共重合体ケン化物の全構造単位に基づいて、２０～６０モル％であることが必要であり、２５～５０モル％であることが好ましい。エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物におけるエチレン単位の含有量が２０モル％未満であると、溶融成形性が不良になり、一方６０モル％を超えるとガスバリヤー性が不良になる。さらに、本発明に用いるエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物は、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物における酢酸ビニル単位の９０％以上がケン化されている（ケン化度が９０％以上である）ことが必要であり、ケン化度が９５％以上であることが好ましい。エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物のケン化度が９０％未満であると、ガスバリヤー性および溶融安定性が不良になる。

【００５３】

また、本発明で用いるエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物は、本発明の目的が阻害されない範囲で、他の共重合可能な単量体に由来する構造単位の１種または２種以上を有していてもよく、そのような単量体の例としては、プロピレン、ブチレン、不飽和カルボン酸またはそのエステル［例えば（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アルキルエステルなど］、ビニルシラン系化合物（例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなど）、ビニルピロリドン類（例えばＮ－ビニルピロリドンなど）を挙げることができる。

【００５４】

また、本発明に用いるエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物の重合度は、溶融成形性、ガスバリヤー性などの点から、フェノール／水混合溶媒（８５／１５重量比）中３０℃で測定した時の極限粘度が、０．１～５ｄｌ／ｇであるのが好ましい。

【００５５】

さらに、本発明に用いるエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物は、溶融成形性、得られる押出成形物の均一性や成形時の生産性などの点から、１５０℃の温度におけるメルトフローレイト（以下「ＭＦＲ」と略記することがある）が、０．１～５０ｇ／１０分の範囲内であるのが好ましく、０．５～２０ｇ／分の範囲内であるのがより好ましい。

【００５６】

そして、本発明の多層構造体は、上記した共重合ポリエステルよりなる共重合ポリエステル層（Ａ）を少なくとも１層および上記したエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物よりなる共重合ポリエステル層（Ａ）を少なくとも１層有する多層構造体であればいずれでもよい。何ら限定されるものではないが、本発明の多層構造体の例としては、共重合ポリエステル層（Ａ）１層とエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）１層からなる多層構造体；共重合ポリエステル層（Ａ）２層とエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）１層からなる多層構造体；共重合ポリエステル層（Ａ）２層とエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）２層からなる多層構造体；共重合ポリエステル層（Ａ）３層とエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）２層からなる多層構造体；共重合ポリエステル層（Ａ）３層とエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）３層からなる多層構造体；共重合ポリエステル層（Ａ）４層とエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）３層からなる多層構造体などを挙げることができる。

【００５７】

そのうちでも、本発明の多層構造体においては、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）の両側に共重合ポリエステル層（Ａ）が存在する層構造［すなわちエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）が多層構造体の表面や裏面に露出しないようにして共重合ポリエステル層（Ａ）で被覆されている層構造］になるようにして、積層するのが好ましい。そのような多層構造体の例としては、共重合ポリエステル層（Ａ）－エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）－共重合ポリエステル層（Ａ）からなる３層構造体；共重合ポリエステル層（Ａ）－エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）－共重合ポリエステル層（Ａ）－エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）－共重合ポリエステル層（Ａ）からなる５層構造体などを挙げることができる。そして、そのような層構成にすることによって、多層構造体を湿分や水分の存在する雰囲気で使用した場合にも

、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）が共重合ポリエステル層（Ａ）によって覆われていることによって、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）の特性が湿分や水分によって損なわれるのを防止でき、その高い酸素ガスバリヤー性やフレーバーバリヤー性を充分に発揮させることができる。

【００５８】

また、本発明の多層構造体では、共重合ポリエステル層（Ａ）とエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）とがそのまま直接接着積層されていてもよいが、共重合ポリエステル層（Ａ）とエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）との間に接着剤層（Ｃ）を介在させると、共重合ポリエステル層（Ａ）とエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）とが一層強固に接着・積層されるので好ましい。その場合に接着剤層（Ｃ）としては、共重合ポリエステル層（Ａ）およびエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）の特性を損なわずに両者を良好に接着できる接着剤からなる層であればいずれでもよく特に制限されない。そのうちでも、本発明では、接着剤層（Ｃ）として、例えば、グリシジル基等のエポキシ基を有する基で変性されたオレフィン系重合体またはオレフィン系共重合体；オレフィン系重合体またはオレフィン系共重合体に無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸イミドなどの不飽和カルボン酸またはその誘導体（好ましくは無水マレイン酸）をグラフト重合させたもの；水素化スチレン／ブタジエン共重合体を前記した無水マレイン酸やその他の不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性したもの；液状ブタジエン重合体を前記した無水マレイン酸やその他の不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性したもの；エチレン／プロピレン／ブタジエン系共重合体を前記した無水マレイン酸やその他の不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性したもの；その他のジエン系重合体を前記した無水マレイン酸やその他の不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性したもの；エチレン／（メタ）アクリル酸共重合体；スチレン／エチレン／ブタジエン共重合体ブロックとスチレン系重合体ブロックからなるブロック共重合体を前記した無水マレイン酸やその他の不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性したものなどからなる接着剤層（Ｃ）が好ましく用いられる。

【００５９】

本発明の多層構造体の形状は、その用途などに応じて適宜選択でき、例えば、フイルム、シート、板、管、ブロックなどの形状にしておくことができる。そのうちでも、本発明の多層構造体をフイルムまたはシートにしておくと、二次加工や二次成形に有効に使用することができる点から好ましい。本発明の多層構造体がフイルムまたはシートである場合には、製造の容易性、得られる多層構造体の物性、二次加工性、二次成形性などの点から、その厚さを２ｍｍ以下にしておくのが好ましく、１μｍ～１ｍｍ程度にしておくのがより好ましい。

また、本発明の多層構造体（特にフイルムまたはシートの場合）の幅は特に制限されず、適宜変えることができるが、約３０～２００ｃｍ程度にしておくのが、多層構造体製造時の成形性、取り扱い性、得られる多層構造体の物性などの点から好ましい。

【００６０】

また、本発明の多層構造体がフイルムまたはシートである場合は、延伸したものであっても未延伸のものであってもよく、延伸したものである場合は、例えば溶融共押出しラミネート時に同時に延伸を行っても、共重合ポリエステルの延伸フイルムとエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物の延伸フイルムを予め形成しておいてそれらを積層しても、または予め製造しておいた未延伸の共重合ポリエステルフイルムと未延伸のエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物フイルムを積層したのち延伸してもよい。延伸は、縦横両方向に延伸しても（二軸延伸）、または縦方向または横方向の一方のみに延伸（一軸延伸）してもよい。その際の延伸倍率は、延伸積層フイルムの用途、それに求められる物性などに応じて決めることができる。

【００６１】

さらに、本発明の多層構造体は、上記した共重合ポリエステル層（Ａ）、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）、接着剤層（Ｃ）以外に、他の層を有していてもよく、

その場合の他の層としては、例えば、上記の要件（ｉ）～（ｖ）を備える共重合ポリエステル以外のポリエステル樹脂の層、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン層、ポリアミド層、塩化ビニル系重合体層、金属箔層、布帛層、紙層などを挙げることができる。

【００６２】

本発明の多層構造体の製法は特に制限されず、共重合ポリエステル層（Ａ）とエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）とが良好に接着・積層されている多層構造体を製造し得る方法であればいずれも採用可能であり、例えば、（１）溶融共押出しラミネート法；（２）共重合ポリエステルの成形物（フイルム等）およびエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物の成形物（フイルム等）をそれぞれ予め製造しておいて両者を接着剤、ヒートシールなどによって積層する方法；（３）共重合ポリエステルの成形物（フイルム等）を予め形成しておきそれにエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物を押出しラミネートする方法；（４）エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物の成形物（フイルム等）を予め形成しておきそれに共重合ポリエステルを押出しラミネートする方法；（５）共重合ポリエステルの成形物（フイルム等）を予め形成しておきそれにエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物の溶液を塗布して乾燥させる方法；（６）エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物の成形物（フイルム等）を予め形成しておきそれに共重合ポリエステルの溶液を塗布して乾燥させる方法；（７）共重合ポリエステルとエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物を共射出する方法などを挙げることができる。

【００６３】

特に、本発明の多層構造体が積層フイルムまたは積層シートである場合には、上記した方法のうちでも、上記（１）の溶融共押出しラミネート法が目的とする積層フイルムまたは積層シートを生産性よく製造できる点で望ましく、その際にはＴダイを用いる溶融共押出しラミネート法が好ましく用いられる。

【００６４】

上記したＴダイを用いる溶融共押出しラミネートによって多層構造体（積層フイルムまたは積層シート）を製造するに当たっては、一般に、共重合ポリエステルを押出機中で樹脂の融点より約１０～７０℃程度高い温度（通常約２６０～２９０℃）に加熱して溶融混練し、別途にエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物を押出機中で１５０～２３０℃に加熱して溶融混練し、必要に応じて別途に接着用樹脂を押出機中で溶融混練し、これらを共重合ポリエステルの融点より約１０～７０℃程度高い温度（通常約２６０～２９０℃）の温度で複数の流路を備えたダイスより押出し、共重合ポリエステルの溶融状物、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物の溶融状物、および必要に応じて接着用樹脂の溶融状物を一枚の積層フイルム状または積層シート状に積層した後、冷却ロール、引き取り機、巻取り機などを経て積層フイルムまたは積層シートを製造する。その際に用いるＴダイとしては、従来から既知のＴダイのいずれも使用でき、例えばマニホールド型、フィッシュテール型、コートハンガー型などを挙げることができる。押出成形機のＴダイからの共重合ポリエステルの押出量を通常５～１００ｋｇ／時間程度にし、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物の押出量を通常５～１００ｋｇ／時間程度にし、冷却ロールの表面温度を２０～６０℃程度にし、また引き取り速度を１～１５０ｍ／分にしておくと、ネックイン、膜揺れ、膜切れなどを生ずることなく、透明性に優れ、厚さ斑や幅の縮小がなく、耐衝撃性などの機械的強度、ガスバリヤー性、フレーバーバリヤー性、耐熱性、耐薬品性、二次加工性などに優れる積層フイルムまたは積層シートを円滑に製造することができるので好ましい。

【００６５】

本発明の多層構造体は、加熱下に二次加工または二次成形して、各種パック類、各種カップ類、カバー類などの二次加工品や二次成形品にすることができる。その際の二次加工法または二次成形法としては、例えば、真空成形法、吹込成形法、ドレイプ成形法、真空スナップバック成形法、加圧スナップバック成形法、プラグアシスト成形、プラグアシスト吹込成形法、プラグ成形法、加圧成形法などの型を用いる方法；フリーブロー成形法など

の型を用いない方法を挙げることができる。前記した二次加工法や二次成形法のうちでも、特に真空成形法が適しており、それによって例えば深さが３０ｃｍ以上もある深絞りの製品でも、多層構造体の破損などを生ずることなく円滑に製造することができる。

【００６６】

本発明の多層構造体を用いて上記した二次加工法や二次成形法を使用して二次加工品または二次成形品を製造するに当たっては、一般に、多層構造体を１００～２００℃の温度に加熱して加工または成形を行うのが望ましい。

そして、上記した二次加工法または二次成形法のいずれによる場合でも、本発明の多層構造体を用いることによって、透明性、形態安定性、寸法精度、ガスバリヤー性、フレーバーバリヤー性、耐衝撃性などの機械的特性に優れる、二次加工品または二次成形品を円滑に得ることができる。

【００６７】

【実施例】

以下に本発明を実施例などの例によって具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されない。以下の例において、ポリエステル（共重合ポリエステルまたは単独重合ポリエステル）の各構造単位の含有率およびポリエステルの物性の測定、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物の物性の測定、並びに多層構造体（多層フイルム）の製造時のフイルムの耐ネックイン性および耐膜揺れ性の評価、得られた多層構造体（多層フイルム）の透明性および厚み斑の評価、多層構造体（多層フイルム）の面衝撃強度およびガスバリヤー性の測定、並びに多層構造体（多層フイルム）の深絞り成形性の評価は、次のようにして行った。

【００６８】

（１）ポリエステルにおける各構造単位の含有率：

ポリエステルをメタノリシスし、高速液体クロマトグラフィーを用いて構成成分を分離し、得られた各成分について赤外線吸収スペクトル（ＩＲ）による定量分析を行って各構造単位の含有率を求めた。また、重水素化トリフルオロ酢酸を溶媒としたポリエステルの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにより確認した。

【００６９】

（２）ポリエステルの極限粘度：

フェノールとテトラクロルエタンの等重量混合溶媒中、３０℃で、ウベローデ型粘度計（林製作所製「ＨＲＫ－３型」）を用いて測定した。

【００７０】

（３）ポリエステルの半結晶化時間（ＨＴ）：

示差熱分析法（ＤＳＣ）により、熱分析システム（メトラー社製「メトラーＴＡ３０００」）を用いて、２８０℃で溶融したポリエステルを１６０℃の温度まで１００℃／分の降温速度で急冷し、１６０℃の温度にそのまま保持して等温結晶化を進行させ、その間の測定により得られた熱量対時間の曲線グラフから、等温結晶化発熱ピークの面積が半分値に到達した時間を測定し、１６０℃での半結晶化時間（秒）を求めた。

【００７１】

（４）ポリエステルの溶融粘度（η_1およびη_2）：

メカニカルスペクトロメーター（レオメトリックス社製「ＲＭＳ－８００」）により、パラレルプレートを用いて、ポリエステルの２７０℃における剪断速度０．１ｒａｄ／秒での溶融粘度（η_1）（ポイズ）、およびポリエステルの２７０℃における剪断速度１００ｒａｄ／秒での溶融粘度（η_2）（ポイズ）をそれぞれ動的に測定した（但し参考例７は共重合ポリエステルが非晶性であったため２１０℃で測定した）。

【００７２】

（５）ポリエステルプレポリマー、ポリエステルおよびエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物のメルトフローレイト（ＭＦＲ）：

メルトインデクサーＬ２４４（宝工業株式会社製）を用いて測定した。具体的には、ポリエステルプレポリマー、ポリエステル（最終生成物）またはエチレン／酢酸ビニル共重合

体ケン化物のチップを、内径９．５５ｍｍ、長さ１６２ｍｍのシリンダーに充填して溶融した後、溶融したポリエステルプレポリマー、ポリエステルまたはエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物に対して、重さ２１６０ｇ、直径９．４８ｍｍのプランジャーによって均等に荷重をかけ、シリンダーの中央に設けた径２．１ｍｍのオリフィスより押出されたポリエステルプレポリマー、ポリエステルまたはエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物の流出速度（ｇ／１０分）を測定し、これをメルトフローレイト（ＭＦＲ）とした。
但し、シリンダーに充填した各ポリマーの溶融温度は、参考例１～６および参考例８のポリエステルプレポリマーおよびポリエステルでは２７０℃、参考例７のポリエステルプレポリマーおよびポリエステルでは２１０℃（非晶性であったため）、そしてエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物では１９０℃とした。

【００７３】
（６）ポリエステルのガラス転移温度（Ｔｇ）および融点（Ｔｍ）：
ＪＩＳ　Ｋ７１２１に準じて、示差熱分析法（ＤＳＣ）により、熱分析システム「メトラーＴＡ３０００」（メトラー社製）を用いて、昇温速度１０℃／分の条件で測定した。

【００７４】
（７）ポリエステルの冷結晶化温度（Ｔｃｃ）および冷結晶化熱量（△Ｈｃｃ）：
ＪＩＳ　Ｋ７１２１に準じて、示差熱分析法（ＤＳＣ）により、熱分析システム「メトラーＴＡ３０００」（メトラー社製）を用いて、Ｔｍ＋４０℃の温度に試料を５分間保持した後、降温速度５℃／分の条件で測定した。

【００７５】
（８）ポリエステルの末端カルボキシル基濃度（ＣＥＧ）：
０．２ｇのポリエステルを２１５℃に加熱したベンジルアルコール１０ｍｌに溶解し、溶解液にクロロホルム１０ｍｌを加え、ベンジルアルコール性苛性ソーダを用いて滴定して末端カルボキシル基濃度（ＣＥＧ）を求めた。

【００７６】
（９）多層フイルム製造時のフイルムの耐ネックイン性：
３種５層共押出し装置を用いて、共重合ポリエステル（ポリエステル）を２７０℃、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物を１９０℃、接着用樹脂を１６０℃の温度で共押出しして、共重合ポリエステル層（Ａ）－接着用樹脂層（Ｃ）－エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）－接着用樹脂層（Ｃ）－共重合ポリエステル層（Ａ）からなる３種５層の多層フイルムを、ダイより押し出された溶融膜を１００ｍ／分の速度でロール引き取りすることで製造した。この際に、ダイの直下での溶融膜の幅（Ｗｄ）、ロールに巻き取られた多層フイルムの幅（Ｗｆ）をそれぞれ測定し、その比率｛（Ｗｆ／Ｗｄ）×１００（％）｝によって耐ネックイン性を評価した。前記の比率が１００％に近いほどネックイン（幅の減少）が生じておらず、耐ネックイン性が良好であることを示す。

【００７７】
（１０）多層フイルム製造時の耐膜揺れ性：
上記（９）と同条件で、共重合ポリエステル層（Ａ）－接着用樹脂層（Ｃ）－エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）－接着用樹脂層（Ｃ）－共重合ポリエステル層（Ａ）からなる３種５層の多層フイルムを製造し、製膜開始より１０分経って製膜性が安定した段階で、１００ｍ／分の引き取り速度における膜揺れの回数を目視にて１０分間測定し、１分間当たりの膜揺れ回数（Ｍ）を求めた。Ｍが小さいほど膜揺れが抑制されており、耐膜揺れ性が良好であることを示す。

【００７８】
（１１）多層フイルム製造時の耐ネックイン性および耐膜揺れ性の総合評価：
上記（９）で得られた耐ネックイン性および上記（１０）で得られた耐膜揺れ性の結果から、下記の表１に示す評価基準にしたがって、多層フイルム製造時の耐ネックイン性および耐膜揺れ性の総合評価を行った。

【００７９】
【表１】

多層フイルム製造時の耐ネックイン性および耐膜揺れ性の総合評価

◎：（Ｗｆ／Ｗｄ）×１００の値が９０％以上であり且つＭが１０回／分未満である。

○：（Ｗｆ／Ｗｄ）×１００の値が９０％以上であるが、Ｍが１０回／分以上２０回／分未満である。

△：（Ｗｆ／Ｗｄ）×１００の値が５０％以上９０％未満であり、Ｍが１０回／分未満である。

×：（Ｗｆ／Ｗｄ）×１００の値が５０％未満であり、Ｍが２０回／分以上である。

【００８０】

（１２）多層フイルムの透明性（ヘイズ値）：

上記（９）と同条件で得られた多層フイルムについてＡＳＴＭ　Ｄ１００３に準じて、ポイック積分球式光線透過率・全光線反射率計（日本精密光学株式会社製「ＳＥＰ－ＨＳ・３０Ｄ－Ｒ型」）を用いて任意の１０箇所におけるヘイズ値を測定し、その平均値を採って多層フイルムのヘイズ値とした。ヘイズ値が８を超えると、球晶生成による白化のため透明性が不良となる。ヘイズ値が５未満であることが透明性の点から好ましい。

【００８１】

（１３）多層フイルムの厚み斑：

上記（９）と同条件で得られた多層フイルムについて、押し出し方向と垂直の方向に５ｃｍ刻みで一直線上に１０点を採り、これらの厚さ測定した。全点測定結果のうち、最大厚と最小厚の差（μｍ）を求めて、これを厚み斑とした。

【００８２】

（１４）多層フイルムの外観総合評価：

上記（１２）で得られた多層フイルムのヘイズ値および上記（１３）で得られた多層フイルムの厚み斑の値から、下記の表２に示す評価基準にしたがって多層フイルムの外観総合評価を行った。

【００８３】

【表２】

多層フイルムの外観総合評価
◎：ヘイズ値が５未満であり、且つ厚み斑が１０μｍ未満である。
○：ヘイズ値が５以上１０未満であり、厚み斑が１０μｍ未満である。
△：ヘイズ値が５以上１０未満であり、厚み斑が１０μｍ以上５０μｍ未満である。
×：ヘイズ値が１０以上であるか及び／又は厚み斑が５０μｍ以上である。

【００８４】
（１５）多層フイルムの面衝撃強度：
上記（９）と同条件で得られた多層フイルムについて、フイルムインパクトテスター（１インチ衝撃錘）（東洋精機株式会社製）を用いてその面衝撃強度を測定した。
【００８５】
（１６）多層フイルムのガスバリヤー性：
上記（９）と同条件で得られた多層フイルムについて、ガス透過率測定装置（ＭＯＤＥＲＮ　ＣＯＮＴＯＲＯＬＳ社製「ＯＸ－ＴＲＡＮ１０／５０Ａ」）を使用して、温度２０℃、相対湿度６５％の条件下で酸素透過係数（PO_2）（単位；ｍ１・２０μｍ／m^2・ｄａｙ・ａｔｍ）を測定してガスバリヤー性の指標とした。
【００８６】
（１７）深絞り成形品の透明性（ヘイズ値）：
上記（９）と同条件で得られた多層フイルムを１５０℃に加熱して、汎用の真空成形方式の深絞り成形機（型キャビティ＝開口部直径５０ｍｍ、底部直径５０ｍｍ、深さ７０ｍｍの有底円筒形）を使用して、厚み約２０μｍのカップを製造し、得られたカップの底部を切り取り、ＡＳＴＭ　Ｄ１００３に準じて、ポイック積分球式光線透過率・全光線反射率計（日本精密光学株式会社製「ＳＥＰ－ＨＳ・３０Ｄ－Ｒ型」）を用いてヘイズ値（曇価）を測定した。
【００８７】
（１８）深絞り成形性の総合評価：
上記（１７）で得られたカップ底部のヘイズ値およびカップの品質から、下記の表３に示す評価基準にしたがって深絞り成形性の総合評価を行った。
【００８８】
【表３】

深絞りの総合評価

○：カップ底部のヘイズ値が５未満であり、且つカップ形状が型キャビティどおりにきれいに仕上がっており、深絞り性が良好である。
△：カップ形状がほぼ型キャビティどおりに仕上がっているが、カップ底部のヘイズ値が５以上１０未満であり、深絞り性がやや不良である。
×：カップ底部のヘイズ値が１０以上、および／またはカップ形状が型キャビティどおりに仕上がっておらず、深絞り性が不良である。

【００８９】
《参考例　１》［共重合ポリエステルの製造］
（１）　テレフタル酸１００．００重量部、エチレングリコール４８．７３重量部、２，２－ビス［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］プロパン６．２５重量部および無水トリメリット酸０．１１６重量部からなるスラリーをつくり、これに二酸化ゲルマニウム０．０２０重量部、亜リン酸０．０１５重量部、酢酸コバルト０．０１５重量部およびテトラエチルアンモニウムヒドロキシド０．０１５重量部を加えた。このスラリーを加圧下（絶対圧２．５Ｋｇ／ｃｍ^2）で２５０℃の温度に加熱して、エステル化率が９５％になるまでエステル化反応を行って低重合体を製造した。続いて、１ｍｍＨｇの減圧下に、２７０℃の温度で前記の低重合体を溶融重縮合させて、極限粘度０．６９ｄｌ／ｇの共重合ポリエステルのプレポリマーを生成させ、これをノズルからストランド状に押出して切断し、円柱状チップ（直径約２．５ｍｍ、長さ約３．５ｍｍ）にした。このプレポリマーの２７０℃におけるメルトフローレイト（ＭＦＲ）は２０ｇ／１０分であった。
（２）　次いで、上記（１）で得られた共重合ポリエステルのプレポリマーのチップを１５０℃で５時間予備乾燥した後、転動式真空固相重合装置を用いて、０．１ｍｍＨｇの減圧下に２００℃で固相重合を２５時間行って、高分子量化された共重合ポリエステルを得た。
【００９０】
（３）　上記（２）で得られた共重合ポリエステルの各構造単位の含有率を上記した方法で測定したところ、共重合ポリエステルにおけるテレフタル酸単位、エチレングリコール単位、２，２－ビス［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］プロパン単位、トリメリット酸単位、およびジエチレングリコール単位の含有率は下記の表５に示すとおりであった。
（４）　また、上記（２）で得られた共重合ポリエステルの物性を上記した方法で測定したところ、下記の表５に示すように、極限粘度は０．９１ｄｌ／ｇ、２７０℃の温度におけるＭＦＲは４．１ｇ／１０分、ＨＴは１６００秒、２７０℃の温度における剪断速度０．１ｒａｄ／秒での溶融粘度（η_1）は８．５１×１０^4 ポイズ、剪断速度１００ｒａｄ／秒での溶融粘度（η_2）は９．８２×１０^3 ポイズであり、したがって（１／３）ｌｏｇ$_{10}$（η_2／η_1）の値は－０．３１であった。
更に、上記（２）で得られた共重合ポリエステルのガラス転移温度（Ｔｇ）、融点（Ｔｍ）、冷結晶化度（Ｔｃｃ）および冷結晶化熱量（△Ｈｃｃ）を上記した方法で測定したところ、下記の表５に示すように、それぞれ７９℃、２２５℃、１３５℃および９Ｊ／ｇであった。
また、上記（２）で得られた共重合ポリエステルの末端カルボキシル基濃度（ＣＥＧ）は１５μ当量／ｇであった。
【００９１】

《参考例２～４》［共重合ポリエステルの製造］
テレフタル酸、エチレングリコール、２官能化合物および多官能化合物を下記の表５に示す割合で用いて、参考例１と同様にしてエステル化反応および溶融重縮合反応を行って共重合ポリエステルのプレポリマーチップを製造した後、下記の表５に示す温度および時間で固相重合を行って、共重合ポリエステルをそれぞれ製造した。
得られた共重合ポリエステルにおける各構造単位の含有量、および共重合ポリエステルの物性を実施例１と同様にして調べたところ下記の表５に示すとおりであった。
【００９２】
《参考例５～８》［ポリエステルまたは共重合ポリエステルの製造］
テレフタル酸、エチレングリコール、２官能化合物および多官能化合物を下記の表６に示す割合で使用した以外は参考例１と同様にして、エステル化反応および溶融重縮合反応を行って共重合ポリエステルのプレポリマーチップを製造した後、下記の表６に示す温度および時間で固相重合を行って、ポリエステルまたは共重合ポリエステルをそれぞれ製造した。
但し、参考例７では共重合ポリエステルが非晶性となったので、得られたプレポリマーチップを固相重合することなく、そのまま多層フイルムの製造試験に供した。
得られたポリエステルまたは共重合ポリエステルにおける各構造単位の含有量、および共重合ポリエステルの物性を参考例１と同様にして調べたところ下記の表６に示すとおりであった。
【００９３】
《実施例　１》［多層フイルムおよびカップの製造］
参考例１で得られた共重合ポリエステル、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物（エチレン単位含有量４８モル％、ケン化度９９．７％、ＭＦＲ６．４ｇ／１０分；株式会社クラレ製「エバール」）、および接着用樹脂としてグリシジル基変性ポリエチレン（三井石油化学株式会社製「アドマーＳＦ６００」）を用いて、３種５層共押出し装置を使用して溶融共押出しラミネートを行って、共重合ポリエステル層（Ａ）－接着用樹脂層（Ｃ）－エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）－接着用樹脂層（Ｃ）－共重合ポリエステル層（Ａ）からなる３種５層の多層フイルムを製造した。押出し条件は、共重合ポリエステルを２７０℃、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物を１９０℃、接着用樹脂を１６０℃で押し出し、ダイより押し出された溶融膜を１００ｍ／分でロールにより引き取った。得られた多層フイルムは全体の厚さが約５０μｍ、表裏面層の共重合ポリエステル層（Ａ）の厚さがそれぞれ約２０μｍ、中央のエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）の厚さが約５μｍ、２層の接着用樹脂層（Ｃ）の厚さがそれぞれ約２．５μｍであった。
この溶融共押出しラミネート時の耐ネックイン性、耐膜揺れ性、およびそれらの総合評価を上記した方法で行った。
また、上記で得られた３種５層からなる多層フイルムについて、透明性（ヘイズ値）、厚み斑、外観総合評価、面衝撃強度およびガスバリヤー性を上記した方法で測定または評価したところ、下記の表７に示すとおりであった。
さらに、上記で得られた３種５層の多層フイルム用いて、上記した方法で深絞り成形を行ってカップを製造してその深絞り成形性を上記した方法で評価したところ、下記の表７に示すとおりであった。
【００９４】
《実施例２および参考例９～１０》［多層フイルムおよびカップの製造］
共重合ポリエステルとして、参考例２～４で得られたものを用いた以外は実施例１と同様にして多層フイルムを製造し、実施例２および参考例９～１０における溶融共押出しラミネート時の耐ネックイン性、耐膜揺れ性およびそれらの総合評価、それぞれの実施例で得られた多層フイルムの透明性（ヘイズ値）、厚み斑、外観総合評価、面衝撃強度、ガスバリヤー性、および深絞り成形性の測定または評価を実施例１と同様にして行ったところ、下記の表７に示すとおりであった。

【００９５】
《比較例１～４》
参考例５～８で製造したポリエステルまたは共重合ポリエステルを用いた以外は実施例１と同様にして多層フイルムを製造した。ただし、参考例７で得られた共重合ポリエステルは非晶性であったので、この共重合ポリエステルを用いた比較例３では２１０℃で溶融押出成形を行った。そして、各比較例における押出製膜時の耐ネックイン性、耐膜揺れ性およびそれらの総合評価、それぞれの比較例で得られた多層フイルムの透明性（ヘイズ値）、厚み斑、外観総合評価、面衝撃強度、ガスバリヤー性および深絞り成形性の測定または評価を実施例１と同様にして行ったところ、下記の表７に示すとおりであった。
【００９６】
なお、下記の表５および表６では化合物を略号で示しているが、略号の内容は下記の表４に示すとおりである。
【００９７】
【表４】

略　号　：	化　　合　　物
ＴＰＡ	：テレフタル酸
ＥＧ	：エチレングリコール
ＤＥＧ	：ジエチレングリコール
ＥＯＢＰＡ	：２，２－ビス［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］プロパン（ビスフェノールＡ１モルに対しエチレンオキサイド２モル付加）
ＣＨＤＭ	：１，４－シクロヘキサンジメタノール
ＴＭＡ	：無水トリメリット酸
ＴＭＰ	：トリメチロールプロパン

【００９８】
【表５】

	参考例１	参考例２	参考例３	参考例４
【原料成分】				
ジカルボン酸成分				
種類:重量部	TPA :100.00	TPA :100.00	TPA :100.00	TPA :100.00
ジオール成分				
種類:重量部	EG :48.73	EG :48.73	EG :48.73	EG :48.83
２官能化合物				
種類:重量部	EOBPA: 6.25	EOBPA: 4.39	CHDM: 4.34	CHDM: 8.67
多官能化合物				
種類:重量部	TMA : 0.116	TMA : 0.347	TMP : 0.081	TMP : 0.081
【プレポリマー】				
極限粘度(dl/g)	0.69	0.68	0.68	0.68
ＭＦＲ(g/10分)	20	19	21	21
固相重合温度(℃)	200	200	200	200
固相重合時間(hr)	25	25	20	25
【共重合ポリエステル】				
○構造単位:				
ジカルボン酸単位				
種類:モル%[1)]	TPA単位:50.0	TPA単位:50.0	TPA単位:50.0	TPA単位:50.0
ジオール単位				
種類:モル%[1)]	EG単位 :44.3	EG単位 :44.3	EG単位 :46.3	EG単位 :44.6
種類:モル%[1)]	DEG単位: 1.2	DEG単位: 1.2	DEG単位: 1.2	DEG単位: 1.3
２官能化合物単位(a)				
種類:モル%[1)]	EOBPA単位:4.50	EOBPA単位:4.50	CHDM単位: 2.49	CHDM単位: 5.10
多官能化合物(b)				
種類:モル%[1)]	TMA単位: 0.05	TMA単位: 0.15	TMA単位: 0.05	TMA単位: 0.05
○物 性:				
極限粘度(dl/g)	0.91	0.83	0.93	0.94
半結晶化時間(HT)(秒)	1600	1620	1600	1700
η_1(ポイズ)	8.51×10^4	1.85×10^5	9.01×10^4	8.81×10^4
η_2(ポイズ)	9.82×10^3	8.55×10^3	9.51×10^3	1.05×10^4
$(1/3)\log_{10}(\eta_2/\eta_1)$	−0.31	−0.44	−0.32	−0.31
ＭＦＲ(g/10分)	4.1	4.5	4.1	4.0
Ｔｇ(℃)	79	81	81	80
Ｔｍ(℃)	225	223	236	223
Ｔcc(℃)	135	133	139	133
△Hcc(J/g)	9	8	14	8
ＣＥＧ(μ当量/g)	15	19	18	18

1) 共重合ポリエステルの全構成単位に基づくモル%

【００９９】
【表６】

	参考例５	参考例６	参考例７	参考例８
【原料成分】 ジカルボン酸成分 種類:重量部	TPA :100.00	TPA :100.00	TPA :100.00	TPA :100.00
ジオール成分 種類:重量部	EG :48.73	EG :48.73	EG :48.73	EG :48.73
２官能化合物 種類:重量部	EOBPA:20.78	−	CHDM:28.63	−
多官能化合物 種類:重量部	−	TMA : 0.116	−	−
【プレポリマー】 極限粘度(dl/g)	0.69	0.69	0.85	0.68
ＭＦＲ(g/10分)	20	18	10	22
固相重合温度(℃)	200	200	−	200
固相重合時間(hr)	25	25	−	20
【(共重合)ポリエステル】 ○構造単位: ジカルボン酸単位 種類:モル%[1)]	TPA単位:50.0	TPA単位:50.0	TPA単位:50.0	TPA単位:50.0
ジオール単位 種類:モル%[1)] 種類:モル%[1)]	EG単位 :43.7 DEG単位: 1.2	EG単位 :48.8 DEG単位: 1.2	EG単位 :31.3 DEG単位: 1.1	EG単位 :48.8 DEG単位: 1.2
２官能化合物単位(a) 種類:モル%[1)]	EOBPA単位:5.10	−	CHDM単位:17.6	−
多官能化合物(b) 種類:モル%[1)]	−	TMA単位: 0.05	−	−
○物 性: 極限粘度(dl/g)	0.90	0.93	0.85	0.95
半結晶化時間(HT)(秒)	1610	200	実質的に測定不可能	210
η_1(ポイズ)	1.20×10^4	1.10×10^5	2.54×10^5	1.31×10^5
η_2(ポイズ)	6.10×10^3	8.80×10^3	2.22×10^4	6.54×10^4
$(1/3)\log_{10}(\eta_2/\eta_1)$	−0.10	−0.36	−0.35	−0.10
ＭＦＲ(g/10分)	12.1	4.5	10.4	11.2
Ｔｇ(℃)	78	79	81	79
Ｔｍ(℃)	226	253	−	253
Ｔcc(℃)	135	180	−	180
△Hcc(J/g)	8	28	−	26
ＣＥＧ(μ当量/g)	15	19	19	20

1) 共重合ポリエステルの全構成単位に基づくモル%

【０１００】
【表７】

例	PES 種類	溶融共押出ﾗﾐﾈｰﾄ性			多層フイルムの品質					深絞り成形性
		耐ﾈｯｸｲﾝ性 (%)	耐膜揺性 (M)	総合評価	外観 ﾍｲｽﾞ値	外観 厚みむら	外観 総合評価	面衝撃強度 (kg·cm/cm)	ｶﾞｽﾊﾞﾘﾔｰ性 (PO_2) (単位1))	
実施例1	参考例1	90	5	◎	9	5	◎	800	9.2	◎
実施例2	参考例2	85	6	◎	9	5	◎	850	8.9	◎
参考例9	参考例3	89	3	◎	7	7	◎	920	9.0	◎
参考例10	参考例4	92	3	◎	7	4	◎	790	10.1	◎
比較例1	参考例5	65	9	△	10	98	△	820	10.2	△
比較例2	参考例6	92	4	◎	21	5	○	440	8.1	×
比較例3	参考例7	90	18	○	6	109	×	350	31.2	△
比較例4	参考例8	23	23	×	30	121	×	280	7.9	×

1) ガスバリヤー性の単位：ml·μm/m²·day·atm

【0101】

上記の表7における実施例1および2の結果から、テレフタル酸単位とエチレングリコール単位から主としてなる共重合ポリエステルであって、しかも共重合ポリエステルの全構造単位の合計モル数に基づいて、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物から誘導される2官能化合物単位（a）を2～30モル%の範囲で有し、多官能化合物単位（b）を0.005～1モル%の範囲で有し、示差分析計で測定した160℃における半結晶化時間が1500～3500秒の範囲にあり、しかも270℃の温度における剪断速度0.1rad／秒での溶融粘度（η_1）が5×10^4～2×10^5ポイズの範囲で且つ270℃の温度における剪断速度100rad／秒での溶融粘度（η_2）が8×10^3～2×10^4ポイズの範囲であり、（1／3）$\log_{10}$（η_2/η_1）の値が上記の数式（1）を満足しており、したがって上記の要件（i）～（v）のすべてを満たしている参考例1および2の共重合ポリエステルよりなる層と、エチレン単位の含有量が20～60モル%の範囲で且つケン化度が90%以上であるエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物よりなる層からなる多層フイルムは、該多層フイルムを製造するための溶融共押出しラミネート時のネックインおよび膜揺れが抑制されて、透明性に優れ、厚み斑が小さく、高品質であることがわかる。

しかも、実施例1および2により得られた多層フイルムは、卓越したガスバリヤー性を有し、面衝撃性および深絞り成形性にも優れていることがわかる。

【0102】

それに対して、表7の比較例1の結果から、上記の要件（i）、（ii）および（iv）を備えているが、多官能化合物単位（b）を有していないため要件（iii）を満たしておらず、しかも溶融粘度（η_1）および溶融粘度（η_2）の値並びに（1／3）$\log_{10}$（η_2/η_1）が上記の数式（1）の範囲から外れていて要件（v）を満たしていない参考例5の共重合ポリエステルを用いて、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物と共に共押出して

多層フイルムを製造した場合は、溶融共押出しラミネート時のネックインおよび膜揺れが大きくて、厚み斑の大きい低品質の多層フイルムとなること、またそれにより得られた多層フイルムは深絞り成形性の点においても劣っていることがわかる。

【０１０３】

また、表７の比較例２の結果から、上記の要件（ｉ）、（iii）および（ｖ）を満たしているが、ビスフェノールＡエチレンオキサイド付加物から誘導される２官能化合物単位（ａ）を有しておらず上記の要件（ii）を満たしておらず、しかも半結晶化時間が２００秒であって上記の要件（iv）をも満たしていない参考例６の共重合ポリエステルを用いて多層フイルムを製造している比較例２の場合は、溶融共押出しラミネート時の結晶化が抑制されていないために、得られる多層フイルムのヘイズ値が２１で透明性に劣ること、多層フイルムの面衝撃強度が小さくて耐衝撃性に劣っていることがわかる。そして、そのような低品質の比較例２の多層フイルムは深絞り成形性においても劣っていることがわかる。

【０１０４】

そして、表７の比較例３の結果にみるように、エチレンテレフタレート単位およびエチレングリコール単位以外の２官能化合物単位として１，４－シクロヘキサンジメタノールを有し、多官能化合物単位を有していない参考例７の共重合ポリエステルを用いて多層フイルムを製造している比較例３による場合は、溶融共押出しラミネート時の膜揺れが大きくて、得られる多層フイルムの厚み斑が大きいこと、しかもその多層フイルムは面衝撃強度が小さくて耐衝撃性に劣っていること、ポリエステル樹脂本体の結晶化度を失っているために多層フイルムのガスバリヤー性が著しく劣っている。そして、そのような低品質の比較例３の多層フイルムを用いて深絞り成形のような二次加工を行っても、良好な二次加工品が得られない。

【０１０５】

さらに、表７の比較例４の結果から、ビスフェノールＡエチレンオキサイド付加物から誘導される２官能化合物単位（ａ）と多官能化合物単位（ｂ）を有していないため上記の要件（ii）および（iii）を満たしておらず、しかも半結晶化時間が２１０秒であって上記の要件（iv）を満たしておらず、さらに溶融粘度（η_2）が本発明で規定する範囲から外れ且つ（１／３）$\log_{10}(\eta_2/\eta_1)$の値が上記の数式（１）から外れていて要件（ｖ）を満たしていない参考例４のポリエステルを用いて多層フイルムを製造している比較例４による場合は、溶融共押出しラミネート時のネックインと膜揺れが著しくて、多層フイルムの厚み斑が大きいこと、しかもその多層フイルムはヘイズ値が大きくて透明性に劣っていること、面衝撃強度が小さくて耐衝撃性にも劣っていることがわかる。そして、そのような低品質の比較例４の多層フイルムを用いて深絞り成形のような二次加工を行っても、良好な二次加工が得られないことがわかる。

【０１０６】

【発明の効果】

上記の要件（ｉ）～（ｖ）を満たす共重合ポリエステル層（Ａ）と、上記の要件を満たすエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）を有する本発明の多層構造体は、ガスバリヤー性およびフレーバーバリヤーに優れ、しかも厚み斑がなく、透明性に優れ、その上耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性、触感などの特性にも優れていて、極めて高い品質を有している。

そして、特にエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）の両面に共重合ポリエステル層（Ａ）を積層してなる本発明の多層構造体では、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）の湿分や水分により性能低下が防止されるために、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物層（Ｂ）の卓越したガスバリヤー性およびフレーバーバリヤー性が充分に活かされている。

【０１０７】

そして、本発明の多層構造体を得るに当たって、上記の要件（ｉ）～（ｖ）を満たす共重合ポリエステルと上記の要件を満たすエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物を、場合により接着剤と共に用いて、特に溶融共押出しラミネートを行って多層フイルムを製造する

場合は、溶融共押出しラミネート時のネックインや膜揺れを防止しながら、高い引き取り速度で、上記した優れた諸特性を備える多層フイルムを、生産性よく、円滑に製造することができ、その結果得られる多層フイルムは厚み斑、幅寸法の縮小などが極めて小さい。さらに、上記した優れた諸特性を有する本発明の多層フイルムは、その特性を活かして延伸、深絞り成形、その他の二次加工や二次成形を行って、パック類、カップ類、カバー類を初めとして種々の製品にすることができ、それにより得られる二次加工品や二次成形品は、透明性、製品外観、寸法精度、耐衝撃性、ガスバリヤー性、フレーバーバリヤー性、耐熱性、耐薬品性等の諸特性において優れている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7] F I
Ｂ２９Ｌ 9:00 Ｂ２９Ｌ 9:00

(56)参考文献 特開平０７－１７９５８１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３２２０８５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２０７００３（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－０９７６２３（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０７５１２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－３０２０７８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
B32B 27/36
C08G 63/00-63/91