

明 細 書

発明の名称：

ブロック共重合体組成物及びそれを用いてなる熱収縮フィルム、並びに熱収縮フィルムを備えた被包装体

技術分野

[0001] 本発明は、ブロック共重合体組成物及びそれを用いてなる熱収縮フィルム、並びに熱収縮フィルムを備えた被包装体に関する。

背景技術

[0002] ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとを含むブロック共重合体組成物は、シュリンク包装に用いられる熱収縮フィルム用原料として幅広く用いられている。前記熱収縮フィルムに求められる物性には、例えばフィルムを管理がなされていない温度環境下に保管した際、自然にフィルムが収縮してしまう現象を抑制する耐自然収縮性の他、被包装体にスリーブ状にしたシュリンクラベルを被せた際、シュリンクラベルにかかる荷重によりフィルムが折れ曲がった状態で装着されることを抑制する剛性、スチームまたは熱風によりフィルムが急収縮し、シワや折れ曲がりが発生することにより、装着不良を起こすことを抑制する低熱収縮応力性（低配向緩和応力性ともいう。）等が挙げられる。これらの様々な要求特性を満たすことを目的に、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとを含むブロック共重合体であって、特定のポリマー構造を有する共重合体を用いることで、これらの物性をバランス良く満足できることが特許文献１～４に記載されている。

[0003] 近年、シュリンク包装で用いられる熱収縮フィルムには、様々な被包装体の形状や装着方式への対応が求められるとともに、意匠性に優れるフィルム外観の実現等が要求されることから、前記の耐自然収縮性、剛性、低熱収縮応力性の他、低温での熱収縮性、強度、透明性、印刷性等、様々な物性を満足することが熱収縮フィルムに求められている。

[0004] シュリンク包装時に重視される特性の一つに装着時における収縮仕上がり

性がある。収縮仕上がり性の具体例としては、シュリンク包装時にフィルムに皺、弛み等が入らず、被包装体のアウトラインに沿って、ボトル等の被包装体との隙間も無くフィルムが密着することが挙げられる。また、前記と関連し、収縮仕上がり性を左右する因子の一つに、主として収縮する方向（被包装体への密着に主として寄与する収縮方向）と直交する方向（以下、「縦方向」又は「MD」と略すことがある。）でのシュリンク装着時の寸法変化が少ないことが挙げられ、熱収縮フィルムを作製する際、縦方向での延伸を意図的に行う等、寸法変化低減の為に加工条件面での対応が一般的になされている。

[0005] 多様化するデザインに伴い、様々な被包装体の形状とシュリンク装着方式に柔軟に対応する為、シュリンク装着時におかれる温度領域において縦方向での寸法変化の更なる低減が熱収縮フィルムには求められている。しかしながら、前述する延伸条件の制御のみでは、シュリンク装着時におかれる70～100℃の幅広い温度領域で、寸法変化を安定的に低減することが困難であることから、原料側での改良が望まれていた。

[0006] 一方、シュリンクラベルの製造工程において、フィルムに印刷を施す際、インクの希釈溶剤に使用する有機溶剤のケミカルアタックが強すぎると、有機溶剤の接触面で配向緩和が起こり、フィルム内でのクラックの発生が顕著になる結果、強度低下（伸度低下）を引き起こすことが知られている。近年、シュリンクラベルの薄膜化に伴い、従来以上にインクの希釈溶剤に対する前述の耐溶剤性が原料に求められていた。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平11-158241号公報
特許文献2：特開2005-213520号公報
特許文献3：特開2003-313259号公報
特許文献4：国際公開第2012/117964号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、剛性、透明性及び収縮方向での収縮性能を維持しつつ、シュリンク装着時の温度範囲における収縮方向と直交する縦方向での寸法変化が安定的に小さく、且つ印刷時の有機溶剤によるケミカルアタックに対してフィルムの白化が起こり難い熱収縮フィルムを得ることができるブロック共重合体組成物及びそれを用いた熱収縮フィルム、並びに熱収縮フィルムを装着した被包装体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 即ち、本発明は以下によって特徴付けられる。

〔１〕ビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを用いてなるブロック共重合体成分を少なくとも一種含有し、下記（１）～（３）を満たす、ブロック共重合体組成物。

（１）重量平均分子量が１０００００以上３０００００以下であり、共役ジエンの含有率が１８質量％以上３５質量％以下である。

（２）ビニル芳香族炭化水素全量に対するビニル芳香族炭化水素のブロック率が８０％以上１００％以下である。

（３）共役ジエンの含有率が３０質量％以上であるブロック共重合体成分を３０質量％以上６０質量％以下含む。

〔２〕少なくとも一種のブロック共重合体成分が、ビニル芳香族炭化水素を主体とする硬質ブロックと共役ジエンを主体とする軟質ブロックとを含有する、〔１〕に記載のブロック共重合体組成物。

〔３〕下記式（ｉ）～（ｉｖ）から選択される少なくとも一種の分岐鎖を有するブロック共重合体成分を含有する、〔１〕又は〔２〕に記載のブロック共重合体組成物。

（ｉ） $X-B-A$

（ｉｉ） $X-B-C-A$

（ｉｉｉ） $X-A-B-A$

（ｉｖ） $X-A-B-C-A$

〔式中、Xはカップリング剤を示し、Aはビニル芳香族炭化水素を94質量%以上含む硬質ブロックを示し、Bは共役ジエンを80質量%以上含む軟質ブロックを示し、CはAとBのいずれの条件も満たさないビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとを含む共重合ブロックを示す。〕

〔4〕共役ジエンの含有率が30質量%以上である分岐鎖と、共役ジエンの含有率が20質量%未満の分岐鎖とを有するブロック共重合体成分を含有する、〔3〕に記載のブロック共重合体組成物。

〔5〕ビニル芳香族炭化水素がビニル単環式芳香族炭化水素及びその誘導体、及びビニル多環式芳香族炭化水素及びその誘導体からなる群から選択される1種以上のビニル芳香族炭化水素である、〔1〕から〔4〕のいずれかに記載のブロック共重合体組成物。

〔6〕ビニル芳香族炭化水素がビニル二環式芳香族炭化水素、ビニル三環式芳香族炭化水素、及びビニル四環式芳香族炭化水素からなる群から選択される1種以上のビニル芳香族炭化水素である、〔1〕から〔4〕のいずれかに記載のブロック共重合体組成物。

〔7〕ビニル芳香族炭化水素がスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、及びビニルアントラセンからなる群から選択される1種以上のビニル芳香族炭化水素である、〔1〕から〔6〕のいずれかに記載のブロック共重合体組成物。

〔8〕ビニル芳香族炭化水素がスチレンである、〔1〕から〔5〕及び〔7〕のいずれかに記載のブロック共重合体組成物。

〔9〕共役ジエンがC₄～C₁₂ジエンである、〔1〕から〔8〕のいずれかに記載のブロック共重合体組成物。

〔10〕共役ジエンがC₄～C₁₀ジエン、C₄～C₈ジエン、及びC₄～C₆ジエンからなる群から選択される1種以上の共役ジエンである、〔1〕から〔9〕のいずれかに記載のブロック共重合体組成物。

〔11〕共役ジエンが1,3-ブタジエン（ブタジエン）、2-メチル-1

、 3-ブタジエン（イソプレン）、 1, 3-ペンタジエン、 2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、 1, 3-ヘキサジエンからなる群から選択される 1 種以上の共役ジエンである、〔1〕から〔10〕のいずれかに記載のブロック共重合体組成物。

〔12〕共役ジエンが 1, 3-ブタジエン（ブタジエン）である、〔1〕から〔11〕のいずれかに記載のブロック共重合体組成物。

〔13〕〔1〕～〔12〕のいずれかに記載のブロック共重合体組成物を用いてなる、熱収縮フィルム。

〔14〕〔13〕に記載の熱収縮フィルムを備えた、被包装体。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、剛性、透明性及び収縮方向での収縮性能を維持しつつ、シュリンク装着時の温度範囲における収縮方向と直交する縦方向での寸法変化が安定的に小さく、且つ印刷時の有機溶剤によるケミカルアタックに対してフィルムの白化が起こり難い熱収縮フィルムを得ることができるブロック共重合体組成物、及びそれを用いた熱収縮フィルム、並びに熱収縮フィルムを装着した被包装体を提供することができる。これにより、様々な被包装体の形状、装着方式に依らず、シュリンク包装時のシワや印刷によるフィルム破断等の発生が少ない外観良好なシュリンク包装体を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の一実施形態について詳細に説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の効果を阻害しない範囲で適宜変更を加えて実施することができる。なお、本明細書において A～B と記載された数値は、A 以上 B 以下であることを示している。

[0012] [ブロック共重合体組成物]

本実施形態に係るブロック共重合体組成物は、ビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを用いてなるブロック共重合体成分、好ましくはビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンで形成されたブロック共重合体成分を少なくとも一種含有する。

なお、本明細書において、「ブロック共重合体成分」とは、直鎖状又は分岐状のブロック共重合体分子鎖を意味している。また、本明細書において、「ブロック共重合体組成物」との用語は、複数のブロック共重合体成分（ブロック共重合体鎖）を含有する場合だけでなく、ブロック共重合体成分（ブロック共重合体鎖）を一種のみ含有する場合も含んでいる。

[0013] ブロック共重合体組成物の製造に用いられるビニル芳香族炭化水素としては、ビニル単環式芳香族炭化水素及びその誘導体、ビニル多環式芳香族炭化水素及びその誘導体が挙げられる。ビニル多環式芳香族炭化水素としては、ビニル二環式芳香族炭化水素、ビニル三環式芳香族炭化水素、ビニル四環式芳香族炭化水素等が挙げられる。ビニル単環式芳香族炭化水素及びその誘導体としては、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン等が挙げられる。ビニル二環式芳香族炭化水素としては、ビニルナフタレン等が挙げられる。ビニル三環式芳香族炭化水素としては、ビニルアントラセン等が挙げられる。ビニル芳香族炭化水素としては、中でもスチレン及び／又は α -メチルスチレンが好ましく、スチレンがより好ましい。

[0014] ブロック共重合体組成物の製造に用いられる共役ジエンとしては、例えばC₄～C₁₂ジエン等が挙げられるが、中でもC₄～C₁₀ジエンが好ましく、C₄～C₈ジエンがより好ましく、C₄～C₆ジエンがさらに好ましい。C₄ジエンとしては、1,3-ブタジエン（ブタジエン）等が挙げられる。C₅ジエンとしては、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、1,3-ペンタジエン等が挙げられる。C₆ジエンとしては、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられる。共役ジエンとしては、中でも1,3-ブタジエン及び／又はイソプレンが好ましく、1,3-ブタジエン（ブタジエン）がより好ましい。

[0015] ブロック共重合体組成物は、脱水した有機溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として、必要に応じてランダム化剤を共存させてビニル芳香族炭化水

素及び共役ジエンのモノマーを重合することにより製造できる。有機溶媒としては脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等が使用できる。脂肪族炭化水素としては、C₄～C₁₂脂肪族炭化水素等が挙げられるが、中でもC₄～C₁₀脂肪族炭化水素が好ましく、C₄～C₈脂肪族炭化水素がより好ましい。C₄～C₈脂肪族炭化水素としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等が挙げられる。脂環式炭化水素としては、C₄～C₁₂脂環式炭化水素等が挙げられるが、中でもC₄～C₁₀脂環式炭化水素が好ましく、C₄～C₈脂環式炭化水素がより好ましく、C₄～C₆脂環式炭化水素がさらに好ましい。C₄～C₆脂環式炭化水素としては、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等が挙げられる。芳香族炭化水素としては、C₄～C₁₂芳香族炭化水素等が挙げられるが、中でもC₄～C₁₀芳香族炭化水素が好ましく、C₄～C₈芳香族炭化水素がより好ましい。C₄～C₈芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等が挙げられる。有機溶媒としては、中でもシクロヘキサンが好ましい。

[0016] 有機リチウム化合物は、分子中に1個以上のリチウム原子が結合した有機化合物であり、C₂～C₁₂有機リチウム化合物等が挙げられるが、中でもC₂～C₁₀有機リチウム化合物が好ましく、C₂～C₈有機リチウム化合物がより好ましく、C₂～C₆有機リチウム化合物がさらに好ましい。C₂～C₆有機リチウム化合物としては、例えばエチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム等のような単官能有機リチウム化合物の他、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウム等のような多官能有機リチウム化合物も使用することができる。中でも*n*-ブチルリチウムが好ましい。前記の開始剤を添加するタイミングとしては、重合開始初期に一括して添加してもよいし、重合途中で追加することもできる。

[0017] ランダム化剤としては、主としてテトラヒドロフラン（THF）が用いられるが、その他に、エーテル類、アミン類、チオエーテル類、ホスホルアミ

ド、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウム又はナトリウムのアルコキシド等も使用できる。エーテル類としては、C₂～C₁₂エーテル等が挙げられる。C₂～C₁₂エーテルとしては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等が挙げられる。アミン類は、第三級アミン、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンの他、内環状アミン等も使用できる。その他にトリフェニルホスフィン、ヘキサメチルホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸カリウム又はナトリウム、カリウム又はナトリウムブトキシド等がランダム化剤として使用することができる。

[0018] これらのランダム化剤の添加量としては全仕込みモノマー100質量部に対し、10質量部以下であり、0.001～8質量部が好ましい。添加時期は重合反応の開始前でもよいし、重合途中でもよい。又、必要に応じて追加添加することもできる。

[0019] ブロック共重合体組成物は、特開2003-313259号公報等に示されるような公知の方法で得られ、具体的には、前記開始剤の存在下でビニル芳香族炭化水素単独または共役ジエン単独をそれぞれ添加する、或いはビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの両方を添加する等から選択される複数の添加形態を組み合わせて得ることができる。各添加工程において、モノマーを添加するタイミングは、モノマーが完全に消費された後であることが好ましい。

[0020] 前記の方法により得られたブロック共重合体は直鎖構造のまま反応を完結させることもでき、活性末端が存在する状態（リビング状態）で、カップリング剤を添加し反応させ、分岐構造にすることもできる。

[0021] カップリング剤としては、エポキシ基、エステル基、カルボキシル基、ケトン基、ビニル基、シリルエーテル基より選ばれる少なくとも1種類以上の官能基を3官能基以上有する化合物を使用することができる。中でも、テトラクロロシラン、テトラアルコキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニ

ルトリアルコキシシラン、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油等が一般的に使用することができ、中でもエポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、テトラアルコキシシランが好ましい。添加形態としては、単独で添加してもよいし、前記の脱水された有機溶剤で希釈したものを添加してもよい。

[0022] このようにして得られたブロック共重合体組成物溶液は、水、アルコール、二酸化炭素等の重合停止剤を、活性末端を不活性化させるのに十分な量を添加することにより、不活性化され重合が完結される。ブロック共重合体組成物溶液からブロック共重合体組成物を回収する方法としては、メタノール等の貧溶媒にこの溶液を投入して析出させる方法、加熱ロール等により溶媒を蒸発させて析出させる方法（ドラムドライヤー法）、濃縮器により溶液を濃縮した後にベント式押出機で溶媒を除去する方法、溶液を水に分散させ、水蒸気を吹き込んで溶媒を加熱除去する方法（スチームストリッピング法）等、任意の方法が使用される。こうして得られたブロック共重合体組成物には、少なくとも一種のブロック共重合体成分が含まれている。

[0023] 複数種のブロック共重合体成分を含むブロック共重合体組成物を得る方法としては、重合工程の途中で、活性末端を部分的に不活性化する、或いは重合工程の途中で開始剤、カップリング剤等を添加し、複数種のブロック共重合体成分を含む混合溶液を得る方法等が挙げられる。溶液混合した後、脱溶剤することで複数のブロック共重合体成分を含有するブロック共重合体組成物を得ることができる。

[0024] ブロック共重合体組成物は、複数種のブロック共重合体組成物を含む混合物とすることもできる。複数種のブロック共重合体組成物を含む混合物を得る方法としては、異なる反応容器でそれぞれ重合したブロック共重合体組成物溶液同士を、必要に応じて不活性化させた後、混合し均一化する方法を挙げることができる。溶液を混合した後、脱溶剤することでブロック共重合体組成物の混合物が得られる。その他、予め脱溶剤しておいたブロック共重合体組成物のペレット同士を予備混合した後、混練機能を備えたスクリュウ型押出機で熔融混合し均一にする方法も用いることができる。ペレット同士の

予備混合時には、必要に応じ他の樹脂成分も添加することができる。

[0025] ブロック共重合体組成物は、以下の（１）～（３）を満たす。

（１）重量平均分子量が１０００００以上３０００００以下であり、共役ジエンの含有率が１８質量％以上３５質量％以下である。

（２）ビニル芳香族炭化水素全量に対するビニル芳香族炭化水素のブロック率が８０％以上１００％以下である。

（３）共役ジエンの含有率が３０質量％以上であるブロック共重合体成分を３０質量％以上６０質量％以下含む。

[0026] 上記構造上の特徴を満足することで、後述の押出成形法により熱収縮フィルムにした際、該フィルムを熱収縮させた際、ＭＤ（前述の縦方向と対応）における寸法変化が、７０～１００℃の温度領域で安定的に低くなり、シュリンクラベルとして使用する際、縦方向での寸法変化による皺発生等の不良が発生し難くなり、良好な収縮仕上がり性を実現することができる。これは、生産方向（ＭＤと略す）と平行性が高いラメラ型のミクロ相分離構造を得ることができたからと推定される。

[0027] 上記に加えて、上記構造上の特徴を満足することで、後述の押出成形法により熱収縮フィルムにした際、印刷時の有機溶剤によるケミカルアタックに対して白化を起こし難くなり、耐溶剤性が向上する。これは、ブロック共重合体分子鎖に過度な配向がかからなくなることで、溶剤による配向緩和の影響を軽減し、フィルムの白化が抑制できたことによるものと推定される。さらに、本実施形態に係るブロック共重合体組成物は、前述の特徴に加え、熱収縮フィルムにした際、ラメラ型のミクロ相分離構造を有する特徴を持つことから、フィルム伸度に優れ、印刷後においてもフィルムが破断し難いといった、実用上、必要となる耐溶剤性を満足することができる。以下、（１）～（３）について詳しく述べる。

[0028] （１）ブロック共重合体組成物の重量平均分子量（ M_w ）は、１０００００～３０００００であり、より好ましくは１０００００～２５００００である。 M_w が１０００００を下回ると、フィルムを押出成形する際、流動性が

高くなり過ぎてしまい、フィルムの幅や厚みが不均一になり易くなる他、機械的強度も低下し易くなる。Mwが300000を超えると、流動性が低下し過ぎてしまい、過剰なせん断応力の発生に伴う樹脂温度の上昇により、樹脂の劣化が生じ易くなる。好ましい流動性の範囲としては、ISO1133に従い、200℃、5kg荷重下で測定されるメルトマスフローレート（MFR）が1～30g/10minであることが好ましく、より好ましくは5～15g/10minである。

[0029] 重量平均分子量（Mw）は、一般的なカラムを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により示差屈折（RI）検出器で測定されるポリスチレン換算分子量から得られる。ポリスチレン換算分子量は、予め既知の分子量の標準ポリスチレンを用いて、分子量と検出に要する時間との関係から検量線を作成し、前記検量線を用いて得られたブロック共重合体組成物の分子量分布から算出することができる。

[0030] ブロック共重合体組成物中に含まれる共役ジエンの含有率は、18質量%以上35質量%以下であり、より好ましくは20質量%以上30質量%以下である。共役ジエンの含有率を上記範囲内にすることで、フィルムの強度及び剛性を維持することができるとともに、熱収縮フィルムにした際にMD（収縮方向と直行する方向であり、縦方向ともいう。）に平行なラメラ型のマイクロ相分離構造が得られる。その結果、フィルムの強度及び剛性を維持しつつ、シュリンク装着時の温度範囲における縦方向での寸法変化を小さくすることができる。共役ジエンの含有率が18質量%を下回ると、強度が低下しフィルムが脆くなり易くなる他、熱収縮フィルムにした際、本発明の特徴であるMD（前述の縦方向に対応）に平行なラメラ型のマイクロ相分離構造が得られ難くなる。共役ジエンの含有率が35質量%を超えると、熱収縮フィルムの剛性が低下し過ぎてしまい、フィルムの延伸が困難になる他、スリーブ方式（筒状にした収縮フィルムを被装着体に被せた後、シュリンク装着する方式）によるシュリンク包装の際、荷重でフィルムが折れ曲がり、被包装体への装着不良を起こし易くなる。

[0031] 共役ジエンの含有率は、公知のハロゲン付加法を用い、得ることができる。一般的なハロゲン付加法の測定例としては、該試料を完全に溶解することが可能な溶媒に溶解させた後、過剰量の一塩化よう素／四塩化炭素溶液を添加し十分反応させ、未反応の一塩化よう素をチオ硫酸ナトリウム／エタノール溶液で滴定する。前述の方法により得られた二重結合量から共役ジエン含有量を算出する方法等が挙げられる。

[0032] (2) ブロック共重合体組成物を構成するビニル芳香族炭化水素全量に対するビニル芳香族炭化水素のブロック率は、80%以上100%以下であり、好ましくは82%以上100%以下である。ビニル芳香族炭化水素重合のブロック率を上記範囲内にすることで、フィルムの剛性を維持することができるとともに、熱収縮フィルムにした際にMD（縦方向）に平行なラメラ型のミクロ相分離構造を得ることができシュリンク装着時の温度範囲における縦方向での寸法変化を小さくすることができる。ビニル芳香族炭化水素重合のブロック率が80%を下回ると、ガラス転移点温度が低下し易くなり、熱収縮フィルムにした際、剛性や耐自然収縮性が低下し易くなる。

[0033] なお、「ビニル芳香族炭化水素のブロック率」は、ビニル芳香族炭化水素が連続して5個以上結合したブロックの割合のことを意味しており、次式（1）により求めることができる。

$$\text{ブロック率 (\%)} = (W/W_0) \times 100 \cdots (1)$$

[0034] 式（1）において、Wはビニル芳香族炭化水素が連続して5個以上結合した状態のビニル芳香族炭化水素の量であり、W₀（Wゼロ）は全ビニル芳香族炭化水素量を示す。W、W₀は核磁気共鳴法（NMR法）により測定することができる。

[0035] 例えば、ブロック共重合体組成物を構成するビニル芳香族炭化水素全量に対するビニル芳香族炭化水素のブロック率は、該ブロック共重合体組成物を完全に溶解することが可能な重水素化溶媒に溶解させ、核磁気共鳴（NMR）スペクトル測定装置による¹H（プロトン）-NMR測定から得られたスペクトルのうち、ビニル芳香族炭化水素の芳香環におけるプロトンの総ピーク

積分値（W0）に対し、ブロック部のビニル芳香族炭化水素の芳香環におけるプロトンのピークの積分値比（W）から、上記式（1）によって算出することができる。例えば、スチレンとブタジエンからなるブロック共重合体の場合、ブロック部のビニル芳香族炭化水素の芳香環プロトンピークは、6～7 ppmに認められる。

[0036] ビニル芳香族炭化水素のブロック率は、単独で添加するビニル芳香族炭化水素の量、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとを同時に添加する際の各々の添加量とランダム化剤の添加量、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとを一定速度で添加する際のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの供給速度等により制御できる。

[0037] （3）ブロック共重合体組成物は、共役ジエンの含有率が30質量%以上であるブロック共重合体成分を30質量%以上60質量%以下含み、より好ましくは30質量%以上50質量%以下を含むものである。

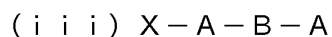
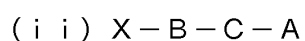
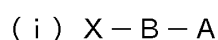
[0038] 共役ジエンの含有率が30質量%以上であるブロック共重合体成分の含有量を上記範囲にすることで、フィルムの剛性を維持することができるとともに、熱収縮フィルムにした際にMD（縦方向）に平行なラメラ型のミクロ相分離構造にすることができシュリンク装着時の温度範囲における縦方向での寸法変化を小さくすることができる。共役ジエンの含有率が30質量%以上であるブロック共重合体成分の含有量が30質量%を下回ると、熱収縮フィルムにした際、MDに平行なラメラ型のミクロ相分離構造が得られ難くなる他、延伸によりブロック共重合体分子鎖に過度な配向がかかり易くなる。共役ジエンの含有率が60質量%を超えると、フィルムの剛性が低下し過ぎるので、フィルムの延伸が困難になる他、スリーブ方式によるシュリンク包装の際、荷重でフィルムが折れ曲がり、被包装体への装着不良を起こし易くなる。

[0039] 共役ジエンの含有率が30質量%以上であるブロック共重合体成分の含有量の制御は、各重合工程で添加する共役ジエンの量その他、追添する触媒量、水等の失活成分量、カップリング剤量を調整することにより行うことがで

きる。

[0040] ブロック共重合体組成物は、少なくとも一種のブロック共重合体成分が、ビニル芳香族炭化水素を主体とする硬質ブロックと共役ジエンを主体とする軟質ブロックとを含有するように構成することができる。ビニル芳香族炭化水素を主体とする硬質ブロックと共役ジエンを主体とする軟質ブロックとを含有することで、熱収縮フィルムの剛性、強度、熱収縮性性能等の物性バランスが良好になる他、MD方向に平行なラメラ型のミクロ相分離構造が得られ易くなる。なお、「主体とする」とは、当該ブロック中に50質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上含有することを意味している。「ビニル芳香族炭化水素を主体とする硬質ブロック」及び「共役ジエンを主体とする軟質ブロック」は、重合反応に用いるモノマーの仕込み量を調整することの他、任意の量のモノマーを一括添加することによっても形成することができる。すなわち、ビニル芳香族炭化水素（例えばスチレン）よりも共役ジエン（例えばブタジエン）の方が、消費速度が速いため、任意の量のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとを一括添加すると、初期は共役ジエンが主として反応して軟質ブロックが形成され、重合が進むにつれて徐々にビニル芳香族炭化水素の比率が上がっていき、硬質ブロックが形成される。

[0041] ブロック共重合体組成物は、分岐鎖を有するブロック共重合体成分を含有することが好ましく、その構造式としては、以下が挙げられる。



〔式(i)～(iv)中、Xはカップリング剤を示し、Aはビニル芳香族炭化水素を94質量%以上含む硬質ブロックを示し、Bは共役ジエンを80質量%以上含む軟質ブロックを示し、CはAとBのいずれの条件も満たさないビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとを含む共重合ブロックを示す。〕

[0042] ブロック共重合体組成物は、共役ジエンの含有率が30質量%以上である分岐鎖と、共役ジエンの含有率が20質量%未満である分岐鎖の両方を有する分岐構造を有するブロック共重合体成分を含有することが好ましい。共役ジエンの含有率が30質量%以上である分岐鎖を含むことで、該ブロック共重合体組成物を用いたフィルムの強度が低下することを抑制することができる。共役ジエンの含有率が20質量%未満である分岐鎖を含むことで、該ブロック共重合体組成物を用いたフィルムの剛性が低下することを抑制することができ、フィルムの延伸を良好に行うことができるとともに、スリーブ方式（筒状にした収縮フィルムを被装着体に被せた後、シュリンク装着する方式）によるシュリンク包装の際に、被包装体への装着不良を起こし難くなる。

[0043] 前記の分岐構造を有するブロック共重合体成分を含有するブロック共重合体組成物を得る方法としては、前記の分岐鎖を失活前、即ち重合活性の末端が存在する状態で分岐構造の中心部となるカップリング剤を添加し、カップリング反応させる方法が挙げられる。カップリング反応の場合、1～2本鎖の直鎖構造のブロック共重合体の他、3本鎖以上の分岐構造のブロック共重合体が混在した状態で得られ、さらにカップリング反応に用いる分岐鎖の種類に応じた分岐構造が複数成分として得られる。前述する特徴を実現するには、共役ジエンの含有率が30質量%以上である分岐鎖と共役ジエンの含有率が20質量%未満である分岐鎖が、それぞれ重合活性の末端を有し混在した状態において、カップリング剤を添加しカップリング反応させることが好ましい。

[0044] 前記ブロック共重合体の各成分の比率は、カップリング反応前の分岐鎖のモル数に対するカップリング剤のモル比によって概ね決定される。本実施形態のブロック共重合体の場合、3本鎖以上の分岐鎖の割合が最も多くなるこ

とが好ましく、前記特徴を実現する為のカップリング剤の添加量としては、例えば、カップリング剤にエポキシ化大豆油を用いる場合、分岐鎖の活性末端が反応し得る全反応点を基準に1～1.5当量（モル比）であることが好ましく、1.1～1.4当量であることがより好ましい。

[0045] 熱収縮フィルムに必要な各種物性バランスを実現する上で、カップリング反応前の前述する共役ジエンの含有率が30質量%以上である分岐鎖と、共役ジエンの含有率が20質量%未満である分岐鎖との好ましいモル比率は、 $(50 \sim 90) / (50 \sim 10)$ であることが好ましく、より好ましくは $(60 \sim 80) / (40 \sim 20)$ である。

[0046] 分岐構造を有するブロック共重合体成分の場合、各分岐鎖の分子量単位に対し、倍数値に近似した分子量成分が得られる。各分岐鎖に占める共役ジエンの含有率は、GPCで得られた分子量分布のうち、1本鎖に該当する倍数の最小単位の分子量成分を分取し、前記ハロゲン付加法により得ることができる。その他、GPCと多角度光散乱検出器（MALS）とを組み合わせた分析法によっても分岐構造の存在を把握することができる。

[0047] （添加剤）

ブロック共重合体組成物には、必要に応じ添加剤を含有させることができる。添加剤の種類としては、酸化防止剤（熱安定剤）、紫外線吸収剤（耐候剤）、滑剤、可塑剤、帯電防止剤、防曇剤、ブロッキング防止剤、着色剤等が一般的なものとして挙げられる。

[0048] 酸化防止剤としては、例えば、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート等のフェノール系酸化防止剤や、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルフォスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファ

イト等のリン系酸化防止剤等を用いることができる。

- [0049] 紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤や、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[2-(2-エチルヘキサノイロキシ)エトキシ]フェノール等のトリアジン系紫外線吸収剤、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート等のヒンダートアミン型耐候剤が例として挙げられる。さらにホワイトオイルや、シリコンオイル等も加えることができる。
- [0050] 滑剤としては、脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、グリセリン脂肪酸エステル(グリセライド)、ソルビタン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル等の他、ポリエチレンワックス、ポリプロピレン等のポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム等が挙げられる。
- [0051] 可塑剤としては、流動パラフィンが一般的であり、その他、アジピン酸エステル等の有機酸エステル等も用いることができる。
- [0052] 帯電防止剤としては、非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤等の界面活性剤が主に使用される。予め樹脂に練り込んでから使用してもよいし、各種成形体に成形した後、表面塗布してもよい。
- [0053] 防曇剤としては、前述のグリセライドの他、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、界面活性剤等を使用することができる。予め樹脂と混合してから使用してもよいし、各種成形体に成形した後、表面塗布してもよい。
- [0054] 着色剤としては、例えば黄色度の調整を目的にアントラキノン系化合物等の染料が用いられる他、遮光性を付与する目的では酸化チタン、タルク、カーボンブラック等の有機または無機顔料を用いることができる。

[0055] 上記添加剤の添加量としては、総量としてブロック共重合体組成物に対し、0.01～10質量%の範囲であることが好ましい。添加剤の含有率を0.01～10質量%の範囲にすることで、酸化防止性能、耐候性、滑性等の諸物性をバランス良くすることができるとともに、熱収縮フィルムの透明性、熱収縮性、強度等が低下することを抑制することができる。添加剤の含有量は、より好ましくは0.05～5質量%であり、さらに好ましくは、0.1～3質量%である。

[0056] ブロッキング防止剤としては、ハイインパクトポリスチレン（HIPS）、ビニル芳香族炭化水素－（メタ）アクリル酸エステル及び／又は（メタ）アクリル酸共重合体の架橋ビーズ、ビニル芳香族炭化水素共重合体の架橋ビーズ等の有機系充填材の他、シリカビーズ、石英ビーズ等が挙げられる。良好な透明性を得るには、HIPS、ビニル芳香族炭化水素－（メタ）アクリル酸エステル及び／又は（メタ）アクリル酸共重合体の架橋ビーズ、ビニル芳香族炭化水素共重合体の架橋ビーズを使用することが好ましい。ブロッキング防止剤の含有率はブロック共重合体組成物100質量%に対し、0.01～10質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。

[0057] （他の樹脂）

ブロック共重合体組成物は、前述のブロック共重合体組成物を主成分、或いは単独で使用する事が好ましいが、実用上、物性を損なわない範囲で、必要に応じ、以下のビニル芳香族炭化水素系重合体（a）～（d）から選ばれる少なくとも1種類の重合体を、最大50質量%、より好ましくは30質量%まで混合して使用することができる。50質量%を超えると透明性、強度、熱収縮性等の物性が低下し易くなる。

（a）ビニル芳香族炭化水素重合体

（b）ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸エステルからなる共重合体

（c）ビニル芳香族炭化水素－共役ジエン－（メタ）アクリル酸エステル共

重合体

(d) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体の水添物

- [0058] (a) ビニル芳香族炭化水素系重合体としては、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレン、シンジオタクチックポリスチレン等が挙げられ、中でも汎用ポリスチレン(GPPS)等のポリスチレンを好適に使用することができる。
- [0059] (b)、及び(c)の共重合体で使用される(メタ)アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -プロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 t ert-ブチル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸 n -ヘキシル、アクリル酸(2-エチル)ヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸 n -ヘキシル、メタクリル酸(2-エチル)ヘキシル等が挙げられる。ビニル芳香族炭化水素としては、例えばスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等が挙げられ、中でもスチレンが好ましい。共役ジエンとしては、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられ、中でも1,3-ブタジエン及び／又はイソプレンが好ましく、1,3-ブタジエン(ブタジエン)がより好ましい。
- [0060] (d) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体の水添物としては、ビニル芳香族炭化水素を主体とする硬質ブロックと共役ジエンを主体とする軟質ブロックとを含むブロック共重合体の水添物を挙げることができ、公知の方法による重合法で得られた前記ブロック共重合体を触媒の存在下で水素添加したものを挙げることができる。触媒としては、例え

ば、ニッケル、ルテニウム、パラジウム、白金系触媒が一般的に使用される他、チタノセン化合物あるいは還元性有機金属化合物等も使用することができる。

[0061] ブロック共重合体組成物は、本発明の特徴となる熱収縮フィルムに必要な諸物性を実用上損なわない範囲で、前記したビニル芳香族炭化水素系重合体以外の他の樹脂成分を添加することができる。異樹脂の例としては、ポリオレフィン（P O）、ポリエチレンテレフタレート（P E T）、ポリブチレンテレフタレート（P B T）、ポリカーボネート（P C）、ポリアミド（P A）、ポリ塩化ビニル（P V C）、ポリアセタール（P O M）、ポリビニルアルコール（P V A）、エチレンービニルアルコール共重合体（E V O H）等が挙げられ、30質量%を超えない範囲で含有させることができる。

[0062] [熱収縮フィルム]

本実施形態に係る熱収縮フィルムは、上記したブロック共重合体組成物を用いて形成されたフィルムである。熱収縮フィルムの製造は、前記ブロック共重合体組成物を用い、樹脂を十分に可塑化することが可能な公知の押出機を用い可塑化させた後、さらに公知のTダイ法等で押出したシートまたはフィルムを一軸あるいは多軸に延伸することによって得ることができる。最も一般的なフィルム製造法の例としては、前記Tダイ法で押出したシートまたはフィルムを、温調をかけたロールに接触させ予熱を行い、ロールの引取り速度差を利用しフィルムの生産方向に1.0～2.0倍程度の延伸を実施した後、MDと直交する方向（TDと略す）に2.0～10倍程度テンター延伸を行なう方法が挙げられる。前記フィルム製造法で得たフィルムの場合、主として熱収縮に寄与する方向がフィルムのTD（前述の横方向と対応）であり、横方向と直交する方向が縦方向となる。

[0063] 熱収縮フィルムの作製にあたり、Tダイ法で一般的に用いられるダイの仕様としては、樹脂の流動の停滞および滞留が生じ難い仕様であれば、特に制限を受けるものではないが、コートハンガー方式のTダイを使用することが好ましい。Tダイの流路面の素材としては、樹脂の剥離性が良好で、停滞お

よび滞留を生じ難い素材であれば、限定を受けるものではない。一般的なものとしては、硬質クロムメッキが使用される。

[0064] 熱収縮フィルムの作製にあたっては、MDでの寸法変化をより低く保つ上で、MDに延伸する前に、必要に応じ、TDに延伸することができる。MDの延伸倍率の好ましい範囲としては、1.0～1.4倍であることが好ましく、より好ましくは1.0～1.3倍である。延伸倍率を1.4倍以下にすることで、70～100℃における縦方向での寸法変化率を±2%以内に容易に調整することができる。

[0065] 熱収縮フィルムに重要な物性の一つに、フィルム搬送時の張力等に対する耐性として、MDの伸度が求められる。MDの伸度は300%以上が好ましく、より好ましくは400%以上である。MDの伸度を300%以上にすることで、前記プロセス時にフィルムが破断し難くなる。

[0066] 熱収縮フィルムは、必要に応じ各延伸工程において100℃未満でアニール処理を施したのち、フィルム端部を除去した後、巻き取られる。巻き取り張力については特に制限が無いが、巻き取り張力が低過ぎることによるフィルムの巻きズレ、巻き取り張力が高過ぎることによるフィルムの巻き締りによる歪み等が起こらない適度な張力に制御することが好ましい。

[0067] 熱収縮フィルムの厚みは、特に限定されず、例えば、ペットボトルの包装用途で使用するシュリンクラベルにおいては、例えば剛性が高い材料の層との多層フィルムにすれば、一般的な印刷設備、印刷方式、装着方式等を考慮した場合、厚さ40μmでも使用することが可能であり、該熱収縮フィルムの使用方法によっては、更なる薄膜化も可能である。

[0068] フィルムの厚みが不均一であると、フィルムロール中に瘤、フレアー等のフィルム外観を損なう恐れがある為、TDの厚み変動を、厚み平均値±10%の範囲に抑えることが好ましく、より好ましくは、厚み平均値±5%の範囲である。膜厚均一化の手段としては、押出時には自動ダイの使用等の制御による延伸前フィルムの厚み均一化、延伸時ではフィルム温度の均一化等が求められる。

[0069] 熱収縮フィルムは、単層としての使用は勿論のこと、本発明の特徴である 70～100℃の温度領域での縦方向の寸法変化を小さく保ち、且つその他の物性についても実用上使用可能な範囲であれば、多層の少なくとも1層以上に本実施形態のブロック共重合体組成物を使用してもよい。

[0070] 熱収縮フィルムは、上記したブロック共重合体組成物を用いて形成されたので、70～100℃の範囲におけるMDでの寸法変化を±2%の範囲にすることができる。その結果、被包装体へのシュリンク装着時に皺が入り難くなり、製品の外観および意匠性が保たれる。

[0071] 熱収縮フィルムは、上記したブロック共重合体組成物を用いて形成されているので、印刷時の有機溶剤によるケミカルアタックに対して白化を起し難くなり、従来よりも耐溶剤性が向上する。ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとを含むブロック共重合体組成物に用いて形成された熱収縮フィルムに用いられるインクの希釈溶剤としては、2-プロパノール等のアルコール系溶剤と酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル系溶剤との混合物が一般的である。これらのインクの希釈溶剤に対する耐性が高い程、ケミカルアタックによるフィルム表面の白化が抑制され、伸度低下が起こり難くなる為、好ましい。一般的に、希釈溶剤中に占めるエステル系溶剤の割合が高い程、ケミカルアタックが強くなる傾向にある。2-プロパノールと酢酸エチルの混合溶液を例にした場合、フィルムに混合溶液を滴下しフィルム表面に白化が生じない酢酸エチルの最大濃度は、35体積%以上であることが好ましく、より好ましくは40体積%以上である。

[0072] 本実施形態に係る熱収縮フィルムは、透明性として、フィルムHAZEを10%未満にすることができる。その結果、フィルムの白濁度が目立つのを防いで、シュリンクラベルの意匠性を維持することができる。

[0073] (用途)

前述の特徴を満足する本発明のブロック共重合体組成物を使用した熱収縮フィルムは、熱収縮ラベル、熱収縮キャップシール、オーバーパックフィルム等、様々な包装形態に使用することができ、飲料ボトル、食品、食品容器

、化粧品、日用品等、様々な被包装体形状に皺を生じることなく密着し、且つ印刷を施した熱収縮フィルムを使用することで意匠性に優れた製品を得ることができる。

[0074] [被包装体]

本実施形態に係る被包装体は、上記熱収縮フィルムを装着した被包装体である。被包装体は、特に限定されず、例えば、飲料ボトル、食品、食品容器、化粧品、日用品等を挙げることができる。シュリンク包装における装着方式としては、フィルムに水蒸気を当て熱収縮させることで被包装体にフィルムを密着させるスチーム方式の他、フィルムに熱風を当て熱収縮させることで被包装体にフィルムを密着させる乾熱方式等が挙げられる。

いずれの形態においても、フィルムの加熱開始から装着が完了する迄、フィルムの温度は変化する為、例えばスチーム方式の場合、70～100℃の範囲における熱収縮挙動が装着性に寄与する。上記熱収縮フィルムは、70～100℃の範囲におけるMDでの寸法変化を±2%の範囲にすることができるので、スチーム方式で装着する場合でも皺が入りにくく製品の外観及び意匠性を保つことができる。

実施例

[0075] 以下に、実施例に基づいて本発明より詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0076] 参考例1～19のブロック共重合体(A)～(S)の製法を以下に示す。

[参考例1] ブロック共重合体(A)の製法

(1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンと70.1gのテトラヒドロフランを仕込んだ。

(2) 内温30℃で攪拌しながら、1540mLのn-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサン溶液)を添加した後、68.0kgのスチレンモノマーを添加し、内温が50℃に到達してから30分間攪拌し続け、重合させた。

(3) 内温50℃で攪拌しながら、24.0kgのブタジエンモノマーを添

加した後、10分間攪拌し続け、重合させた。

(4) 内温48℃で攪拌しながら、102.0kgのスチレンモノマーと6.0kgのブタジエンモノマーを同時に一括添加した後、昇温し重合させ、重合を完結させた。

[0077] [参考例2] ブロック共重合体(B)の製法

(1) 反応容器中に490kgのシクロヘキサンと73.5gのテトラヒドロフランを仕込んだ。

(2) 内温30℃で攪拌しながら、960mLのn-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサン溶液)を添加した後、105.0kgのスチレンモノマーを添加し、内温が50℃に到達してから30分間攪拌し続け、重合させた。

(3) 内温55℃で攪拌しながら、1260mLのn-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサン溶液)を添加した後、23.1kgのスチレンモノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合させた。

(4) 内温45℃で攪拌しながら、48.3kgのスチレンモノマーと33.6kgのブタジエンモノマーを同時に一括添加し、10分間攪拌し続け、重合を完結させた。

[0078] [参考例3] ブロック共重合体(C)の製法

(1) 反応容器中に500kgのシクロヘキサンと75gのテトラヒドロフランを仕込んだ。

(2) 内温30℃で攪拌しながら、1260mLのn-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサン溶液)を添加した後、8.0kgのスチレンモノマーを添加し、内温が50℃に到達してから30分間攪拌し続け、重合させた。

(3) 内温を80℃に保ち、攪拌しながら、総量110.0kgのスチレンモノマー、及び総量13.4kgのブタジエンモノマーを、それぞれ87.8kg/h、10.7kg/hの一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も10分間その状態を保った。

(4) 内温 75℃で攪拌しながら、18.6 kg のブタジエンモノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合させた。

(5) 内温 75℃で攪拌しながら、50.0 kg のスチレンモノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合を完結させた。

[0079] [参考例4] ブロック共重合体 (D) の製法

(1) 反応容器中に490 kg のシクロヘキサンと73.5 g のテトラヒドロフランを仕込んだ。

(2) 内温 30℃で攪拌しながら、1650 mL の *n*-ブチルリチウム (10質量%シクロヘキサン溶液) を添加した後、35.7 kg のスチレンモノマーを添加し、内温が50℃に到達してから30分間攪拌し続け、重合させた。

(3) 内温 40℃で攪拌しながら、69.3 kg のスチレンモノマーと8.9 kg のブタジエンモノマーを同時に一括添加し、10分間攪拌し続け、重合させた。

(4) 内温 60℃で攪拌しながら、水 5.5 g を添加し十分反応させた後、69.3 kg のスチレンモノマーと26.8 kg のブタジエンモノマーを同時に一括添加し、10分間攪拌し続け、重合を完結させた。

[0080] [参考例5] ブロック共重合体 (E) の製法

(1) 反応容器中に514 kg のシクロヘキサンと77.1 g のテトラヒドロフランを仕込んだ。

(2) 内温 30℃で攪拌しながら、2910 mL の *n*-ブチルリチウム (10質量%シクロヘキサン溶液) を添加した後、94.4 kg のスチレンモノマーを添加し、内温が50℃に到達してから30分間攪拌し続け、重合させた。

(3) 内温を80℃に保ち、攪拌しながら、総量 94.2 kg のスチレンモノマー、及び総量 7.3 kg のブタジエンモノマーを、それぞれ 129.0 kg/h、10.0 kg/h の一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も10分間その状態を保った。

(4) 内温75℃で攪拌しながら、33.0kgのブタジエンモノマーを添加し重合させた。

(5) 内温85℃で攪拌しながら、7.1kgのスチレンモノマーを添加し重合させた。

(6) 内温85℃で攪拌しながら、総量302gのエポキシ化大豆油（株式会社ADEKA製 アデカサイザーO-130P）を添加した後、70℃で10分間その状態を保ち、重合を完結させた。

[0081] [参考例6] ブロック共重合体(F)の製法

(1) 反応容器中に373kgのシクロヘキサンと56.0gのテトラヒドロフランを仕込んだ。

(2) 内温30℃で攪拌しながら、1000mLのn-ブチルリチウム（10質量%シクロヘキサン溶液）を添加した後、8.0kgのスチレンモノマーを添加し、内温が50℃に到達してから30分間攪拌し続け、重合させた。

(3) 内温65℃で攪拌しながら、3.2kgのブタジエンモノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合させた。

(4) 内温40℃で攪拌しながら、46.2kgのスチレンモノマーと25.6kgのブタジエンモノマーを同時に一括添加した後、10分間攪拌し続け、重合させた。

(5) 内温50℃で攪拌しながら、77.0kgのスチレンモノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合を完結させた。

[0082] [参考例7] ブロック共重合体(G)の製法

(1) 反応容器中に500kgのシクロヘキサンと75gのテトラヒドロフランを仕込んだ。

(2) 内温30℃で攪拌しながら、2020mLのn-ブチルリチウム（10質量%シクロヘキサン溶液）を添加した後、80.0kgのスチレンモノマーを添加し、内温が50℃に到達してから30分間攪拌し続け、重合させた。

(3) 内温を80℃に保ち、攪拌しながら、総量75.6kgのスチレンモノマー、及び総量10.4kgのブタジエンモノマーを、それぞれ75.6kg/h、10.4kg/hの一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も10分間その状態を保った。

(4) 内温75℃で攪拌しながら、28.0kgのブタジエンモノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合させた。

(5) 内温85℃で攪拌しながら、6.0kgのスチレンモノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合させた。

(6) 内温85℃で攪拌しながら、総量428gのエポキシ化大豆油（株式会社ADEKA製 アデカサイザーO-130P）を添加した後、70℃で10分間その状態を保ち、重合を完結させた。

[0083] [参考例8] ブロック共重合体(H)の製法

(1) 反応容器中に500kgのシクロヘキサンと75gのテトラヒドロフランを仕込んだ。

(2) 内温30℃で攪拌しながら、1480mLのn-ブチルリチウム（10質量%シクロヘキサン溶液）を添加した後、8.0kgのスチレンモノマーを添加し、内温が50℃に到達してから30分間攪拌し続け、重合させた。

(3) 内温80℃に保ちながら、総量106.0kgのスチレンモノマー、及び総量17.4kgのブタジエンモノマーを、それぞれ159.0kg/h、26.1kg/hの一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も10分間その状態を保った。

(4) 内温65℃で攪拌しながら、18.0kgのスチレンモノマーと20.6kgのブタジエンモノマーを同時に一括添加し、10分間攪拌し続け、重合させた。

(5) 内温70℃で攪拌しながら、30.0kgのスチレンモノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合を完結させた。

[0084] [参考例9] ブロック共重合体(I)の製法

(1) 反応容器中に500kgのシクロヘキサンと75gのテトラヒドロフランを仕込んだ。

(2) 内温30℃で攪拌しながら、2040mLのn-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサン溶液)を添加した後、80.0kgのスチレンモノマーを添加し、内温が50℃に到達してから30分間攪拌し続け、重合させた。

(3) 内温を80℃に保ち、攪拌しながら、総量71.4kgのスチレンモノマー、及び総量14.6kgのブタジエンモノマーを、それぞれ58.7kg/h、12.0kg/hの一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も10分間その状態を保った。

(4) 内温75℃で攪拌しながら、28.0kgのブタジエンモノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合させた。

(5) 内温85℃で攪拌しながら、6.0kgのスチレンモノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合させた。

(6) 内温85℃で攪拌しながら、総量866gのエポキシ化大豆油(株式会社ADEKA製 アデカサイザーO-130P)を添加した後、70℃で10分間その状態を保ち、重合を完結させた。

[0085] [参考例10] ブロック共重合体(J)の製法

(1) 反応容器中に500kgのシクロヘキサンと75gのテトラヒドロフランを仕込んだ。

(2) 内温30℃で攪拌しながら、1500mLのn-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサン溶液)を添加した後、8.0kgのスチレンモノマーを添加し、内温が50℃に到達してから30分間攪拌し続け、重合させた。

(3) 内温を80℃に保ち攪拌しながら、総量123.2kgのスチレンモノマー、及び総量20.2kgのブタジエンモノマーを、それぞれ184.8kg/h、30.3kg/hの一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も10分間その状態を保った。

(4) 内温65℃で攪拌しながら、14.8kgのスチレンモノマーと23.8kgのブタジエンモノマーを同時に一括添加した後、10分間攪拌し続け、重合させた。

(5) 内温75℃で攪拌しながら、10.0kgのスチレンモノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合を完結させた。

[0086] [参考例11] ブロック共重合体(K)の製法

(1) 反応容器中に500kgのシクロヘキサンと75gのテトラヒドロフランを仕込んだ。

(2) 内温30℃で攪拌しながら、1320mLのn-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサン溶液)を添加した後、15.6kgのスチレンモノマーを添加し、内温が50℃に到達してから30分間攪拌し続け、重合させた。

(3) 内温50℃で攪拌しながら、65.2kgのスチレンモノマーと48.0kgのブタジエンモノマーを同時に一括添加し重合させた。

(4) 内温60℃で攪拌しながら、水9.0gを添加し十分反応させた後、71.2kgのスチレンモノマーを添加し10分間攪拌し続け、重合を完結させた。

[0087] [参考例12] ブロック共重合体(L)の製法

(1) 反応容器中に500kgのシクロヘキサンと75gのテトラヒドロフランを仕込んだ。

(2) 内温30℃で攪拌しながら、1750mLのn-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサン溶液)を添加した後、4.0kgのスチレンモノマーを添加し、内温が50℃に到達してから30分間攪拌し続け、昇温させ重合させた。

(3) 内温を80℃に保ち、攪拌しながら、総量119.0kgのスチレンモノマー、及び総量11.8kgのブタジエンモノマーを、それぞれ100.8kg/h、10.0kg/hの一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も10分間その状態を保った。

(4) 内温70℃で攪拌しながら、36.4kgのブタジエンモノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合させた。

(5) 内温70℃で攪拌しながら、28.8kgのスチレンモノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合を完結させた。

[0088] [参考例13] ブロック共重合体(M)の製法

(1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンと70.1gのテトラヒドロフランを仕込んだ。

(2) 内温30℃で攪拌しながら、1260mLのn-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサン溶液)を添加した後、82.2kgのスチレンモノマーを添加し、内温が50℃に到達してから30分間攪拌し続け、昇温させ重合させた。

(3) 内温45℃に保ち、攪拌しながら、4170mLのn-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサン溶液)を添加し、69.8kgのスチレンモノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合させた。

(4) 内温50℃で攪拌しながら、48.0kgのブタジエンモノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合させた。

(5) 内温75℃で攪拌しながら、総量600gのエポキシ化大豆油(株式会社ADEKA製 アデカサイザーO-130P)を添加した後、75℃で10分間攪拌し、重合を完結させた。

[0089] [参考例14] ブロック共重合体(N)の製法

(1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンと70.1gのテトラヒドロフランを仕込んだ。

(2) 内温30℃で攪拌しながら、1440mLのn-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサン溶液)を添加した後、93.8kgのスチレンモノマーを添加し、内温が50℃に到達してから30分間攪拌し続け、重合させた。

(3) 内温55℃に保ち、攪拌しながら、3450mLのn-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサン溶液)を添加し、58.2kgのスチレンモノ

ノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合させた。

(4) 内温55℃で攪拌しながら、48.0kgのブタジエンモノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合させた。

(5) 内温75℃で攪拌しながら、総量554gのエポキシ化大豆油（株式会社ADEKA製 アデカサイザーO-130P）を添加した後、75℃で10分間攪拌し、重合を完結させた。

[0090] [参考例15] ブロック共重合体(O)の製法

(1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンと70.1gのテトラヒドロフランを仕込んだ。

(2) 内温30℃で攪拌しながら、1440mLのn-ブチルリチウム（10質量%シクロヘキサン溶液）を添加した後、93.8kgのスチレンモノマーを添加し、内温が50℃に到達してから30分間攪拌し続け、重合させた。

(3) 内温55℃に保ち、攪拌しながら、3450mLのn-ブチルリチウム（10質量%シクロヘキサン溶液）を添加し、52.2kgのスチレンモノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合させた。

(4) 内温55℃で攪拌しながら、48.0kgのブタジエンモノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合させた。

(5) 内温65℃で攪拌しながら、6.0kgのスチレンモノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合させた。

(6) 内温75℃で攪拌しながら、総量554gのエポキシ化大豆油（株式会社ADEKA製 アデカサイザーO-130P）を添加した後、75℃で10分間攪拌し、重合を完結させた。

[0091] [参考例16] ブロック共重合体(P)の製法

(1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンと70.1gのテトラヒドロフランを仕込んだ。

(2) 内温30℃で攪拌しながら、1390mLのn-ブチルリチウム（10質量%シクロヘキサン溶液）を添加した後、93.8kgのスチレンモノ

マーを添加し、内温が50℃に到達してから30分間攪拌し続け、重合させた。

(3) 内温45℃で、攪拌しながら、3700mLのn-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサン溶液)を添加し、48.2kgのスチレンモノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合させた。

(4) 内温80℃で、攪拌しながら、総量8.0kgのスチレンモノマー、及び総量2.0kgのブタジエンモノマーを、それぞれ96.0kg/h、24.0kg/hの一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も10分間その状態を保った。

(5) 内温50℃で攪拌しながら、48.0kgのブタジエンモノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合させた。

(6) 内温75℃で攪拌しながら、総量559gのエポキシ化大豆油(株式会社ADEKA製 アデカサイザーO-130P)を添加した後、75℃で10分間攪拌し、重合を完結させた。

[0092] [参考例17] ブロック共重合体(Q)の製法

(1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンと70.1gのテトラヒドロフランを仕込んだ。

(2) 内温30℃で攪拌しながら、1450mLのn-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサン溶液)を添加した。

(3) 内温80℃に保ち、攪拌しながら、総量89.1kgのスチレンモノマー、及び総量4.7kgのブタジエンモノマーを、それぞれ178.2kg/h、9.4kg/hの一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も10分間その状態を保った。

(4) 内温80℃に保ち、攪拌しながら、3800mLのn-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサン溶液)を添加した後、総量40.0kgのスチレンモノマー、及び総量2.2kgのブタジエンモノマーを、それぞれ200.0kg/h、11.0kg/hの一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も10分間その状態を保った。

(5) 内温80℃に保ち、攪拌しながら、総量8.0kgのスチレンモノマー、及び総量2.0kgのブタジエンモノマーを、それぞれ80.0kg/h、20.0kg/hの一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も10分間その状態を保った。

(6) 内温80℃に保ち、攪拌しながら、総量10.0kgのスチレンモノマー、及び総量40.0kgのブタジエンモノマーを、それぞれ25.0kg/h、100.0kg/hの一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も10分間その状態を保った。

(7) 内温80℃に保ち、攪拌しながら、総量3.8kgのスチレンモノマー、及び総量0.2kgのブタジエンモノマーを、それぞれ190.0kg/h、10.0kg/hの一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も10分間その状態を保った。

(8) 内温75℃で攪拌しながら、総量570gのエポキシ化大豆油（株式会社ADEKA製 アデカサイザーO-130P）を添加した後、75℃で10分間攪拌し、重合を完結させた。

[0093] [参考例18] ブロック共重合体(R)の製法

(1) 反応容器中に373kgのシクロヘキサンと56.0gのテトラヒドロフランを仕込んだ。

(2) 内温30℃で攪拌しながら、1960mLのn-ブチルリチウム（10質量%シクロヘキサン溶液）を添加した後、16.0kgのスチレンモノマーを添加し、内温が50℃に到達してから30分間攪拌し続け、重合させた。

(3) 内温65℃で攪拌しながら、4.8kgのブタジエンモノマーを添加し、10分間攪拌し続け、重合させた。

(4) 内温40℃で攪拌しながら、89.6kgのスチレンモノマーと49.6kgのブタジエンモノマーを同時に一括添加した後、10分間攪拌し続け、重合を完結させた。

[0094] [参考例19] ブロック共重合体(S)の製法

(1) 反応容器中に376kgのシクロヘキサンと56.4gのテトラヒドロフランを仕込んだ。

(2) 内温30℃で攪拌しながら、2900mLのn-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサン溶液)を添加した後、33.0kgのスチレンモノマーを添加し、内温が50℃に到達してから30分間攪拌し続け、重合させた。

(3) 内温 40℃で攪拌しながら、49.5kg のスチレンモノマーと 67.5kg のブタジエンモノマーを同時に一括添加した後、10分間攪拌し続け、重合を完結させた。

[0095] このようにして得られたブロック共重合体A～Sの構造上の特徴を表1～3に記載した。ブロック共重合体の重量平均分子量、ブロック共重合体中に占める共役ジエンの含有率、ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素全量に占めるビニル芳香族炭化水素ブロック率、共役ジエンの含有率が30質量%以上であるポリマー成分の含有率、分岐構造の有無については後述する方法に従い測定した。

[0096] [表1]

		参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5	参考例6	参考例7
ブロック 共重合体 組成物	ブロック共重合体の識別記号	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)
	ブロック共重合体の重量平均分子量	156000	139000	185000	172000	220000	208000	205000
	ブロック共重合体中に占める共役ジエンの含有率(質量%)	15	16	16	17	17	18	19
	ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素全量に対するビニル芳香族炭化水素重合ブロック率(%)	91	92	87	83	86	87	87
	共役ジエンの含有率が30質量%以上であるブロック共重合体成分の含有率(質量%) ①内は、共役ジエンの含有率(質量%)	0(－)	30(32)	0(－)	0(－)	0(－)	0(－)	0(－)
分岐構造を有するブロック共重合体の有無(－)		無	無	無	無	有	無	有
分岐成分1	分岐鎖の構成					X-A1-B-C-A2		X-A1-B-C-A2
	分岐鎖中に占める共役ジエンの含有率(質量%)					17		19
	Aに占めるビニル芳香族炭化水素の含有率(質量%) ①内は、Aの種類					100(A1) 100(A2)		100(A1) 100(A2)
	Bに占める共役ジエン含有率(質量%)					100		100
分岐成分2	分岐鎖の構成							
	分岐鎖中に占める共役ジエンの含有率(質量%)							
	Aに占めるビニル芳香族炭化水素の含有率(質量%) ①内は、Aの種類							
	Bに占める共役ジエン含有率(質量%)							

[0097] [表2]

		参考例8	参考例9	参考例10	参考例11	参考例12	参考例13	参考例14
ブロック 共重合体 組成物	ブロック共重合体の識別記号	(H)	(I)	(J)	(K)	(L)	(M)	(N)
	ブロック共重合体の重量平均分子量	164000	187000	173000	235000	140000	152000	160000
	ブロック共重合体中に占める共役ジエンの含有率(質量%)	19	21	22	24	24	24	24
	ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素全量に対するビニル芳香族炭化水素重合ブロック率(%)	86	87	85	85	88	99	99
	共役ジエンの含有率が30質量%以上であるブロック共重合体成分の含有率(質量%) ()内は、共役ジエンの含有率(質量%)	0(—)	0(—)	0(—)	42(37)	0(—)	37(41)	34(45)
	分岐構造を有するブロック共重合体の有無(—)	無	有	無	無	無	有	有
分岐成分1	分岐鎖の構成	分岐構造を 含有しない	X-A1-B-C-A2	分岐構造を 含有しない	分岐構造を 含有しない	分岐構造を 含有しない	X-B-A	X-B-A
	分岐鎖中に占める共役ジエンの含有率(質量%)		21				8	9
	Aに占めるビニル芳香族炭化水素の含有率(質量%) ()内は、Aの種類		100(A1) 100(A2)				100	100
	Bに占める共役ジエン含有率(質量%)		100				100	100
分岐成分2	分岐鎖の構成	分岐構造を 含有しない		分岐構造を 含有しない	分岐構造を 含有しない	分岐構造を 含有しない	X-B-A	X-B-A
	分岐鎖中に占める共役ジエンの含有率(質量%)						41	45
	Aに占めるビニル芳香族炭化水素の含有率(質量%) ()内は、Aの種類						100	100
	Bに占める共役ジエン含有率(質量%)						100	100

[0098] [表3]

		参考例15	参考例16	参考例17	参考例18	参考例19
ブロック 共重合体 組成物	ブロック共重合体の識別記号	(O)	(P)	(Q)	(R)	(S)
	ブロック共重合体の重量平均分子量	155000	161000	147000	112000	67000
	ブロック共重合体中に占める共役ジエンの含有率(質量%)	24	25	25	34	45
	ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素全量に対するビニル芳香族炭化水素重合ブロック率(%)	99	95	86	76	79
	共役ジエンの含有率が30質量%以上であるブロック共重合体成分の含有率(質量%) ()内は、共役ジエンの含有率(質量%)	34(45)	30(47)	31(42)	100(34)	100(45)
	分岐構造を有するブロック共重合体の有無(—)	有	有	有	無	無
分岐成分1	分岐鎖の構成	X-A1-B-A2	X-B-C-A	X-A1-B-C-A2	分岐構造を 含有しない	分岐構造を 含有しない
	分岐鎖中に占める共役ジエンの含有率(質量%)	9	9	14		
	Aに占めるビニル芳香族炭化水素の含有率(質量%) ()内は、Aの種類	100(A1) 100(A2)	100	95(A1) 95(A2)		
	Bに占める共役ジエン含有率(質量%)	100	100	80		
分岐成分2	分岐鎖の構成	X-A1-B-A2	X-B-C-A	X-A1-B-C-A2	分岐構造を 含有しない	分岐構造を 含有しない
	分岐鎖中に占める共役ジエンの含有率(質量%)	45	47	42		
	Aに占めるビニル芳香族炭化水素の含有率(質量%) ()内は、Aの種類	100(A1) 100(A2)	100	95(A1) 95(A2)		
	Bに占める共役ジエン含有率(質量%)	100	100	80		

[0099] [重量平均分子量の測定]

ブロック共重合体の分子量は下記のGPC測定装置、及び条件で測定した。

装置名：高速GPC装置 HLC-8220（東ソー株式会社製）

カラム：PL gel MIXED-Bを3本直列

温度：40℃

検出：示差屈折率

溶媒：テトラヒドロフラン

濃度：2wt%

検量線：標準ポリスチレン（Polymer Laboratories製）を用いて作製し、ポリスチレン換算の分子量として、重量平均分子量（Mw）を算出した。

[0100] [共役ジエン含有率の測定]

ブロック共重合体組成物100質量%中に占める共役ジエンの含有質量%の測定は、下記の方法で測定した。

（1）試料0.1gをクロロホルム50mLに溶解させた。

（2）一塩化よう素／四塩化炭素溶液25mLを添加し十分混合した後、1時間暗所で放置した。

（3）2.5%よう化カリウム溶液を75mL加え、十分混合した。

（4）20%チオ硫酸ナトリウム／エタノール溶液を十分に攪拌しながら、液の色が淡黄色程度となる迄、添加した。

（5）1%デンプン指示薬を約0.5mL加え、再度、20%チオ硫酸ナトリウム／エタノール溶液で無色になるまで滴定した。

（6）滴定完了後、消費したチオ硫酸ナトリウム／エタノール溶液量a[mL]を計測した。

ブランクの測定による補正を実施すべく、（1）～（6）の操作をクロロホルム単味にも実施し、消費したチオ硫酸ナトリウム／エタノール溶液量b[mL]を測定した。

共役ジエンの含有率は下記の式に従い、測定値より算出した。

$$\text{共役ジエンの含有率 (\%)} = [\{ (b - a) \times 0.1 \times c \times 27 / 10$$

$$00\} / W] \times 100$$

c : 20%チオ硫酸ナトリウム／エタノール溶液の力価

W : 試料量 [g]

[0101] [ブロック共重合体組成物のビニル芳香族炭化水素全量に占めるビニル芳香族炭化水素ブロック率]

ブロック共重合体組成物の、ビニル芳香族炭化水素全量に占めるビニル芳香族炭化水素ブロック率は、後述の核磁気共鳴（NMR）スペクトル測定装置、及び条件で測定したスペクトルデータから算出した。算出方法は、特開2014-240461に記載の方法に準じた。すなわち、核磁気共鳴（NMR）スペクトル測定装置による¹H（プロトン）-NMR測定から得られたスペクトルのうち、ビニル芳香族炭化水素の芳香環におけるプロトンの総ピーク積分値（W0）に対し、ブロック部のビニル芳香族炭化水素の芳香環におけるプロトンのピークの積分値比（W）から、式（1）によって算出した。

$$\text{ブロック率 (\%)} = (W / W0) \times 100 \cdots (1)$$

式（1）において、Wはビニル芳香族炭化水素が連続して5個以上結合した状態のビニル芳香族炭化水素の量であり、W0（Wゼロ）は全ビニル芳香族炭化水素量を示す。

[0102] （核磁気共鳴（NMR）スペクトル測定装置及び条件）

装置名：フーリエ変換NMRスペクトル測定装置 JNM-MV25（日本電子株式会社製）

測定周波数：500MHz

測定方法：¹H-NMR

測定温度：23℃

溶媒：重クロロホルム

[0103] [共役ジエンの含有率が30質量%以上であるブロック共重合体成分の含有率]

ブロック共重合体組成物中に占める共役ジエンの含有率が30質量%以上

であるブロック共重合体成分の含有率は、前述のGPCで分取した各ポリマー成分を前述の測定法により共役ジエンの含有率を定量し、ブロック共重合体全体に対する共役ジエンの含有率が30質量%以上であるブロック共重合体成分のGPC強度比の合算値の割合から算出した。なお、共役ジエンの含有率が30質量%以上であるブロック共重合体成分が複数存在する場合は、各該当成分の含有率（GPC面積比）と共役ジエンの含有率の算術平均値を代表値として表に示した。

[0104] [分岐構造の有無]

ブロック共重合体組成物中に分岐構造を有するポリマー成分の有無については、重合時における重合活性末端が存在する中でのカップリング剤を使用したかによって有無が判定できる他、前述のGPCにより分岐鎖数1～4本に由来する分子量ピークの倍数值の有無で確認され、且つ分取した各ポリマー成分中の共役ジエン含有率、ブロック率、ガラス転移点温度等の近似からもその存在を判定できる。

[0105] [実施例1～7、比較例1～8]

実施例1～6に用いたブロック共重合体組成物は、上記参考例における重合後、溶媒を除去した後のペレットをそのまま単独で使用した。実施例7に用いたブロック共重合体組成物は、上記参考例で得られた各原料のペレットを十分にブレンド（ドライブレンド）した後、田端機械工業株式会社製 単軸スクリー（スクリー径：40mm，スクリー有効長さ／スクリー直径比＝24、混練部（ダルメージタイプ）有り）型押出機に投入し、200℃で均一に熔融混合した後、均一なペレット状にしたものを使用した。

比較例1～8に用いたブロック共重合体組成物は、構成成分となる各ブロック共重合体を上記参考例において重合した後、溶液状態でブレンドし、溶媒を除去したものを使用した。

実施例1～7のブロック共重合体組成物の組成及び物性を表4に、比較例1～8の組成及び物性を表5に纏めた。ブロック共重合体組成物の重量平均分子量、ブロック共重合体組成物中に占める共役ジエンの含有割合、ブロッ

ク共重合体中のビニル芳香族炭化水素全量に占めるビニル芳香族炭化水素のブロック率、共役ジエンの含有率が30質量%以上であるブロック共重合体成分の含有率、分岐構造の有無については前述する方法に従い測定した。

[0106] 次に実施例1～7、比較例1～8のブロック共重合体組成物を用いて以下のように熱収縮フィルムを作製した。ブロック共重合体組成物を、Tダイ（吐出口幅：300mm、吐出口リップ間隔：0.5mm、コートハンガー／下方吐出方式）を備えた単軸押出機（スクリー直径（L）：65mm、スクリー長さ／直径比（L／D比）＝35.8、圧縮比：2.85、混練部（ダルメージタイプ）有り）で、200℃で溶融させながらシート状に押出した後、ドロー比を調整することで平均厚みが約0.25mmのシートを得た。前述のシートは、引き続き下流のプロセスで、延伸に適した温度に加熱しながら、ロールの引取り速度差により、シートの流れ方向（以下「MD」と略す。）に1.1倍で延伸させ、さらにテンター延伸機でシートの流れ方向と直交する方向（以下、「TD」と略す。）に、延伸温度に加熱しながら4.5倍に延伸し、厚み平均が約50μmの熱収縮フィルムを得た。作製したフィルムは、以下の方法に従い物性を測定し、表4～5に記載した。

[0107]

[表5]

[表5]	比較例1 (B)/(D)	比較例2 (G)/(D)/(L)	比較例3 (E)/(U)	比較例4 (G)/(U)	比較例5 (H)/(R)	比較例6 (F)/(R)	比較例7 (S)	比較例8 (K)/(B)/(D)
ブロック共重合体の種類	33/67	33/33/34	67/33	67/33	33/67	33/67	100	50/17/33
ブロック共重合体の配合量 (質量%)	171000	161000	218000	203000	171000	148000	67000	167000
ブロック共重合体の重量平均分子量	17	19	18	20	21	29	45	20
ブロック共重合体中に占める共役ジエンの含有率 (質量%)	86	88	86	87	85	79	79	85
ブロック共重合体のポニル芳香族炭化水素全量に対するポニル芳香族炭化水素のブロック率 (%)	10(32)	0(—)	0(—)	0(—)	0(—)	67(34)	100(45)	5(32) 21(37)
共役ジエンの含有率が30質量%以上であるブロック共重合体成分の含有率 (質量%)	無	無	有	有	無	無	無	無
()内は、共役ジエンの含有率 (質量%)	0.052	0.049	0.048	0.050	0.051	0.048		0.053
分岐構造を有するブロック共重合体の有無	—1	—1	—1	—1	—14	1		—1
フィルムの厚み [mm]	—2	0	—1	—1	—3	0		—4
70℃の熱水/10秒間浸漬後におけるフィルムのMD熱収縮率 (%)	0	10	4	5	—1	—2		—2
80℃の熱水/10秒間浸漬後におけるフィルムのMD熱収縮率 (%)	10	21	11	13	6	1		—1
90℃の熱水/10秒間浸漬後におけるフィルムのMD熱収縮率 (%)	不良	不良	不良	不良	不良	不良		不良
100℃の熱水/10秒間浸漬後におけるフィルムのMD熱収縮率 (%)	9	14	9	11	54	10		10
MD耐寸法変化性能の判定	29	55	42	45	62	21		21
70℃の熱水/10秒間浸漬後におけるフィルムのTD熱収縮率 (%)	57	72	63	69	68	32		43
80℃の熱水/10秒間浸漬後におけるフィルムのTD熱収縮率 (%)	72	77	76	77	75	48	延伸できず フィルム採取不可	60
90℃の熱水/10秒間浸漬後におけるフィルムのTD熱収縮率 (%)	優	優	優	優	優	不良		優
上記ブロック共重合体を 用いた 熱収縮フィルムの物性	1130	1290	1260	1200	1180	350		900
MDの引張弾性率 (MPa)	優	優	優	優	優	不良		優
フィルムの判定	370	300	290	310	150	400		310
MDの引張弾性率 (MPa)	良	良	良	良	不良	優		優
フィルムの判定	1620	1750	1720	1690	1650	210		1100
TDの引張弾性率 (MPa)	90	60	50	50	130	240		110
TDの引張弾性率 (%)	90	90	90	90	90	89		90
全光線透過率 (%)	4.5	4.0	4.8	5.1	4.9	10.6		5
HAZE (%)	優	優	優	優	優	不良		優
フィルムの透明性の判定	38	38	30	30	38	50		40
溶剤落下でフィルム白化が起きない2-プロパノール/酢酸エチル中の酢酸エチル最大濃度 (体積%)	良	良	不良	不良	良	優		優
耐溶剤性の判定								

[0108] [熱収縮率の測定]

熱収縮率は、下記の方法で測定し、後述する基準に従い、T D熱収縮性能、およびMD耐寸法変化性能を評価した。

(1) 延伸フィルムから、MD幅が100mm、T D幅が100mmの試験片を切り出した。

(2) この試験片を100℃の温水中に、10秒間、完全に浸漬させた後、取り出し、直ちに水冷した。水冷後の試料片は、水分を十分に拭き取り、T Dの長さL (mm)、およびMDの長さM (mm) を測定した。

(3) 次式により熱収縮率を算出し、小数点以下を四捨五入し整数値とした。

$$\text{T D熱収縮率 (\%)} = \{ (100 - L) / 100 \} \times 100$$

$$\text{MD熱収縮率 (\%)} = \{ (100 - M) / 100 \} \times 100$$

70℃、80℃、90℃の温水中に浸漬させた際の熱収縮率についても、上記の方法と同様に測定した。

[0109] (i) T D熱収縮性能の判定

優：100℃における熱収縮率が60%以上である。

良：100℃における熱収縮率が50%以上60%未満である。

不良：100℃における熱収縮率が50%未満である。

[0110] (ii) MD耐寸法変化性能の判定

MD方向には伸びる場合もあるので絶対値で評価した（小数第一位を四捨五入した）。

優：70℃、80℃、90℃、100℃における各熱収縮率のうち、最も絶対値の大きかった温度における収縮率の絶対値が0～1%である。

良：70℃、80℃、90℃、100℃における各熱収縮率のうち、最も絶対値の大きかった温度における収縮率の絶対値が2～3%である。

不良：70℃、80℃、90℃、100℃における各熱収縮率のうち、最も絶対値の大きかった温度における収縮率の絶対値が4%以上である。

[0111] [引張弾性率、引張伸度の測定]

引張弾性率および引張伸度は、下記の方法で測定し、後述する基準に従い

、フィルム物性を評価した。

(1) 延伸フィルムから、MD幅が100mm、TD幅が10mmの短冊状の試料片を切り出した。

(2) 株式会社オリエンテック製 テンシロン万能材料試験機を使用し、切り出した試料片を、測定温度23℃、引張速度200mm/minでMDに引張り応力を与え、応力-歪み曲線と試料片の断面積から引張弾性率を算出した。引張伸度についてはフィルム破断時の変位を基に算出した。

[0112] (i) フィルム剛性の判定

優：MD引張弾性率が1000MPa以上である。

良：MD引張弾性率が800MPa以上、1000MPa未満である。

不良：MD引張弾性率が800MPa未満である。

[0113] (ii) フィルム強度の判定

優：MD引張伸度が400%以上である。

良：MD引張伸度が200%以上、400%未満である。

不良：MD引張伸度が200%未満である。

[0114] [全光線透過率、HAZEの測定]

全光線透過率およびHAZEは、下記の方法で測定し、後述する基準に従い、透明性を評価した。

(1) 延伸フィルムから、MD幅50mm、TD幅100mmの試料片を切り出した。

(2) 日本電色工業株式会社製 濁度計NDH2000を使用し、フィルムの全光線透過率およびHAZEを測定した。

優：フィルムのHAZEが7%未満である。

良：フィルムのHAZEが7%以上10%未満である。

不良：フィルムのHAZEが10%以上である。

[0115] [耐溶剤性の測定]

耐溶剤性は、下記の方法で測定し、後述する基準に従い、耐溶剤性を評価した。

(1) MD幅300mm、TD幅300mmの試料片を切り出し、ガラス板上に乗せた。

(2) 2-プロパノール／酢酸エチル体積混合比率を変えた混合溶剤を作製し、23℃、湿度50%の環境下で、フィルム上にスポイトを用いて0.05ml滴下した。

(3) 滴下した混合溶液が完全に揮発し、消失した後のフィルム外観を目視で確認し、フィルムの白化が認められない酢酸エチルの最大濃度を測定値とした。

優：フィルム白化が起きない2-プロパノール／酢酸エチル中の酢酸エチル最大濃度が45体積%以上である。

良：フィルム白化が起きない2-プロパノール／酢酸エチル中の酢酸エチル最大濃度が35体積%以上45体積%未満である。

不良：フィルム白化が起きない2-プロパノール／酢酸エチル中の酢酸エチル最大濃度が35体積%未満である。

[0116] 実施例1～7では、70～100℃におけるMDの熱収縮率が±2%以内の範囲にあり、縦方向での寸法変化が小さいのに対し、比較例1～5及び8は前記範囲を大きく外れる結果であった。これは、本実施形態のブロック共重合体組成物の構造にすることで、熱収縮フィルムが主として熱収縮に寄与する延伸方向と直交する方向に平行なラメラ型のミクロ相分離構造が得られたことによるものと推測される。さらに、実施例1～7はフィルム強度、透明性にも優れる他、インクの希釈溶剤によるケミカルアタックに対しても十分な耐久性を有することが分かる。

一方、比較例1～5では、インクの希釈溶剤によるケミカルアタックに対する耐久性についても実施例1～7に劣る結果だった。加えて、比較例6ではTD方向の熱収縮性能及び透明性が劣るとともに、用途に適した剛性を有するフィルムを得ることができず、比較例7では軟質性が高く、延伸によるフィルムの製造ができなかった。このことから、本実施形態のブロック共重合体がシュリンクフィルムに求められる諸物性に優れる上、本発明の最大の

特徴である収縮仕上がり性により優れ、さらにはインクの希釈溶剤に対する耐溶剤性にも優れた材料であることが分かる。

産業上の利用可能性

[0117] 本発明のブロック共重合体組成物は、シュリンク包装時における縦方向での寸法変化が、装着時の温度範囲において安定的に小さく、且つ印刷後におけるフィルムの伸度が低下し難いことから、この材料を使用したフィルムはボトル用ラベル、キャップシール等、各種包装フィルムとして使用することができる。また、本発明のブロック共重合体組成物はシートでの使用においても、諸物性に優れることから、食品容器、ブリスターパック等、好適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを用いてなるブロック共重合体成分を少なくとも一種含有し、下記（１）～（３）を満たす、ブロック共重合体組成物。
- （１）重量平均分子量が１００００以上３００００以下であり、共役ジエンの含有率が１８質量％以上３５質量％以下である。
- （２）ビニル芳香族炭化水素全量に対するビニル芳香族炭化水素のブロック率が８０％以上１００％以下である。
- （３）共役ジエンの含有率が３０質量％以上であるブロック共重合体成分を３０質量％以上６０質量％以下含む。
- [請求項2] 少なくとも一種のブロック共重合体成分が、ビニル芳香族炭化水素を主体とする硬質ブロックと共役ジエンを主体とする軟質ブロックとを含有する、請求項１に記載のブロック共重合体組成物。
- [請求項3] 下記式（ｉ）～（ｉｖ）から選択される少なくとも一種の分岐鎖を有するブロック共重合体成分を含有する、請求項１又は２に記載のブロック共重合体組成物。
- （ｉ） $X-B-A$
- （ｉｉ） $X-B-C-A$
- （ｉｉｉ） $X-A-B-A$
- （ｉｖ） $X-A-B-C-A$
- 〔式（ｉ）～（ｉｖ）中、Xはカップリング剤を示し、Aはビニル芳香族炭化水素を９４質量％以上含む硬質ブロックを示し、Bは共役ジエンを８０質量％以上含む軟質ブロックを示し、CはAとBのいずれの条件も満たさないビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとを含む共重合ブロックを示す。〕
- [請求項4] 共役ジエンの含有率が３０質量％以上である分岐鎖と、共役ジエンの含有率が２０質量％未満の分岐鎖とを有するブロック共重合体成分を含有する、請求項３に記載のブロック共重合体組成物。

- [請求項5] ビニル芳香族炭化水素がビニル単環式芳香族炭化水素及びその誘導体、及びビニル多環式芳香族炭化水素及びその誘導体からなる群から選択される１種以上のビニル芳香族炭化水素である、請求項１から４のいずれか一項に記載のブロック共重合体組成物。
- [請求項6] ビニル芳香族炭化水素がビニル二環式芳香族炭化水素、ビニル三環式芳香族炭化水素、及びビニル四環式芳香族炭化水素からなる群から選択される１種以上のビニル芳香族炭化水素である、請求項１から４のいずれか一項に記載のブロック共重合体組成物。
- [請求項7] ビニル芳香族炭化水素がスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、及びビニルアントラセンからなる群から選択される１種以上のビニル芳香族炭化水素である、請求項１から６のいずれか一項に記載のブロック共重合体組成物。
- [請求項8] ビニル芳香族炭化水素がスチレンである、請求項１から５及び７のいずれか一項に記載のブロック共重合体組成物。
- [請求項9] 共役ジエンがC₄～C₁₂ジエンである、請求項１から８のいずれか一項に記載のブロック共重合体組成物。
- [請求項10] 共役ジエンがC₄～C₁₀ジエン、C₄～C₈ジエン、及びC₄～C₆ジエンからなる群から選択される１種以上の共役ジエンである、請求項１から９のいずれか一項に記載のブロック共重合体組成物。
- [請求項11] 共役ジエンが1,3-ブタジエン（ブタジエン）、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘキサジエンからなる群から選択される１種以上の共役ジエンである、請求項１から１０のいずれか一項に記載のブロック共重合体組成物。
- [請求項12] 共役ジエンが1,3-ブタジエン（ブタジエン）である、請求項１から１１のいずれか一項に記載のブロック共重合体組成物。

[請求項13] 請求項 1 から 1 2 のいずれか一項に記載のブロック共重合体組成物を用いてなる、熱収縮フィルム。

[請求項14] 請求項 1 3 に記載の熱収縮フィルムを備えた、被包装体。